



Universidad Nacional Autónoma  
de México

FACULTAD DE QUIMICA

**QUIMICA DEL TORIO  
(MONOGRAFIA)**

**Tesis Profesional**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

ROBERTO MONTOYA MALDONADO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

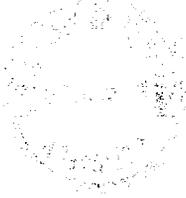
A MI PADRE:

A MI MADRE:

A MIS HERMANAS:

A MIS AMIGOS:

A MI NOVIA:



ASESORADO POR:

C. PROF: ING. GUIM. ALBERTO OBREGON P.

J U R A D O:

PROF: FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA

PROF: ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

PROF: ALBERTO OBREGON PEREZ

PROF: CIRA PIÑA PEREZ

PROF: HECTOR E. CUIEL REYNA

# I N D I C E

PAG NO.

1.-	INTRODUCCION	
II.-	GENERALIDADES	
III.-	EL TORIO EN EL SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS - - -	1
IV.-	OCURRENCIAS: - - - - -	5
	1.- Como componente Primario	
	2.- Como Componente Secundario	
V.-	EL TORIO COMO ELEMENTO RADIOACTIVO - - - - -	18
	1.- Serie Radioactiva del Torio.	
VI -	RECONOCIMIENTO Y ENSAYO. - - - - -	24
VII.-	ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO.- - - - -	25
	1.- Métodos Gravimétricos más importantes	
	2.- Métodos Volumétricos más importantes	
	3.- Métodos Colorimétricos y Espectofotométricos	
	4.- Métodos de Fluorescencia.	
	5.- Detección espectrográfica	
VIII.-	MÉTODOS DE EXTRACCION DEL TORIO DE LOS ELEMENTOS- ACOMPAÑANTES: - - - - -	47
	1.- Extracción basada en las diferencias de basicidad	
	2.- Extracción basada en las diferencias de Solubilidad	
	3.- Métodos de extracción del Torio del Escandio	
	4.- Métodos de extracción del Torio del Uranio	
	5.- Extracción del Torio del Fierro	
	6.- Extracción del Torio del Aluminio	
	7 - Extracción del Torio del Titanio	
	8.- Extracción del Mesotorio y Radioactorio en <u>Minera</u> les de Torio Cavenas Monocíticas	

IX.-	DESCOMPOSICION QUIMICA DE LOS MINERALES DE TORIO - - -	56
	1.- Mineral con Fosfatos	
	2.- Mineral con Silicatos	
	3.- Mineral con Oxidos	
	4.- Mineral con Fluoruros	
	5.- Mineral con Tantalatos, Niobatos y Titanio batos.	
X.-	TRATAMIENTO DEL BENEFICIO DE LAS ARENAS MONOCITICAS PARA LA OBTENCION DEL TORIO. - - - - -	59
	1.- Enriquecimiento por el método del fosfato	
XI.-	PROCESO DE EXTRACCION DE TORIO A PARTIR DE LA - ALLANITA U ORTITA. - - - - -	62
	1.- Tratamiento analítico de Mineral de Allanita	
	2.- Purificación del Torio.	
XII.-	COMPUESTOS DE TORIO. - - - - -	66
XIII.-	METALURGIA DEL TORIO. - - - - -	77
	1.- Reducción de Oxido	
	2.- Reducción de Naluros	
	3.- Electrólisis de Sales	
	4.- Descomposición termal de los Naluros	
XIV.-	PURIFICACION DE CONCENTRADOS DE TORIO. - - - - -	87
	1.- Extracción por Solventes	
	2.- Cristalización fraccionada	
	3 - Intercambio Ionico	
	4.- Precipitación selectiva.	
XV.-	USOS DEL TORIO. - - - - -	90
	Procesos analíticos, Químicos, Espectroscópicos y - Metalográficos.	

XVI.-	ASPECTOS ECONOMICOS. -----	93
XVII.-	CONCLUSION. -----	94
XVIII.-	APENDICE: (Propiedades Físicas y Químicas del Torio)	
XIX.-	BIBLIOGRAFIA.	

## I N T R O D U C C I O N

En la actualidad uno de los temas que más estudios, investigaciones y desarrollo ha originado es lo referente a la Energía Nuclear.

Tema relativamente nuevo, que en esta etapa contemporánea está alcanzando alturas sorprendentes, importancia que es originada por la aplicabilidad a la que dicha energía puede ser sujeta.

EL TORIO, elemento químico poseedor de propiedades radioactivas, las cuales dan lugar a -- que éste adquiera una importancia especial , y que sea una de las materias primas más importantes para mantener y superar los avances logrados en lo que al estudio del campo nuclear se refiere.

Bajo el Título de " QUIMICA DEL TORIO " se -- presenta esta Monografía, que trata el tema en una forma relativamente completa, habiendo sido necesario tener que omitir ciertos puntos por falta de espacio, pero considerando -- que los más importantes quedan estipulados en este trabajo, que de esta manera, siendo una fuente de información recopilada, trata de -- cumplir con la finalidad para la que fué presentada.

## GENERALIDADES

A principios del siglo XIX se llevaron a cabo los estudios de la GADOLINITA de Korarfvat, - los cuales culminaron con el descubrimiento - del TORIO.

Estas investigaciones fueron realizadas por - el Barón Jons Jacob Berzelius, en cuyas inves- tigungen encontró una tierra desconocida y similar a la zircona, a la que dió el nombre de Torina. En investigaciones anteriores se le había confundido con las tierras ítricas; pero en los estudios realizados por Berzelius éste logró diferenciarla a partir del mineral Torita ( $\text{ThSiO}_4$ ). (2)

La importancia del óxido de torio, para fabri- car manguitos de incandescencia se debe a -- Auer Von Welsbach; quien creyó al principio - de su descubrimiento que la luz brillante que producían los manguitos se debía al óxido de torio, hubo de reconocer por investigaciones posteriores, la necesidad de la presencia del óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), aunque en proporción reducida pero existente (2) (4)

EL TORIO EN EL SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS:

Junto con los elementos de las tierras raras, se abarca un grupo de óxidos básicos, que en la marcha analítica con -- precipitados por amoníaco o las lejías alcalinas, de las - soluciones de sus sales en forma de hidróxidos gelatinosos.

La más importante de sus características comunes, es la pre- cipitación con ácido oxálico de sus soluciones manifiesta-- mente ácidas, en cuya virtud todo el grupo es separado de - las demás substancias, para posteriormente separar el Torio de las denominadas tierras raras por precipitación como --  $Th(OH)_4$ .

En cambio los diversos elementos de las tierras raras pre-- sentan entré sí menguadas diferencias en su comportamiento analítico. Sus propiedades básicas son tan semejantes, suce- diendo lo mismo con sus sensibilidades y solubilidades, por lo que es muy laborioso separarlas. (4).

Anteriormente el torio se encontraba colocado en el grupo - IV subgrupo A, siendo el elemento más electropositivo lo - cual le dá la propiedad de una capacidad mayor para formar sales.

Sin embargo hasta hace poco, Seaborg y otros investigadores (5,6,11) basándose en numerosos datos físicos y químicos de- rivados de los más recientes experimentos e investigaciones, sugirieron una posición diferente del torio en el sistema pe

riódico, colocándolo como el primer miembro de los elementos denominados actínidos.

La validez de ésta posición es confirmada por las diferencias en el comportamiento del torio y los elementos integrantes -- del subgrupo A ó sea del titanio.

Entre muchas diferencias se pueden citar las siguientes:

- Configuración electrónica
- La desviación de la variación regular de la -- gravedad específica.
- La diferencia del punto de fusión del torio y del titanio.
- Los óxidos del titanio, zirconio y hafnio funcionan como anhidridos ácidos, es decir que existen compuestos titanatos, zirconios y hafnatos, por lo cual es lógico pensar que deben llegar a formarse ácido titánico, ácido zircónico y ácido háfnico, mientras el óxido de totio solamente funciona como base, es decir, - que al no existir en la naturaleza toratos no podrá formarse ácido de éste elemento por lo - cual se dice que solamente funciona como base.

En el torio es muy poco marcado el grado de hidrofítico de las sales, siendo de igual manera muy poca la -- tendencia a formación de complejos en comparación con los demás integrantes del subgrupo del titanio.

Comparándolo con los elementos térreos trivalentes, ofrece una tendencia marcada para formar complejos y a la hidrólisis, como ejemplo se puede citar a los nitratos dobles estables del tipo  $R_2Th(NO_3)_6$ .

En relación con los demás integrantes del subgrupo en mención, sólo el torio forma oxisales definidas, debido a que es el más electropositivo.

Existen también diferencias en la composición química y en las propiedades de hidruros, nitruros, carburos y algunos otros compuestos.

Además la ocurrencia del torio en la naturaleza junto con el uranio y las tierras raras es una indicación significativa de la posición del torio entre los elementos actínidos. El hecho de que el torio pertenece a la serie mencionada -- puede ser explicado por otro dato experimental?

El isomorfismo entre el dióxido de torio por un lado y los mutuamente isoformos dióxido de uranio, protactinio neptunio y americio por el otro.

Por otro lado la identidad de la estructura en la serie --  $ThF_4 - UF_4 - NpF_4 - PuF_4$  - etc. demuestra el cambio de posición -- del elemento en cuestión.

Los radios iónicos de torio en los estados tri y tetravalentes son más grandes que los radios de los otros actínidos (contracción actínida); el radio iónico del  $Th^{4+}$  es de --  $0.90A^{\circ}$ , comparado con el valor de  $0.89A^{\circ}$  del  $Am^{4+}$ , mientras que el radio iónico del  $Th^{3+}$  es de  $1.08A^{\circ}$  comparado con el

de  $Am^{3+}$  con un valor de 0.99A<sup>0</sup>.

No se ha podido formar una conclusión definida sobre la configuración del torio; pero al parecer la configuración electrónica más viable es de  $6d^2 7s^2$  núcleo: radón)

El subnivel F empieza a llenarse a partir del segundo miembro de la serie actínida.

La serie de los actínidos termina con el elemento 103 del cual se encuentran llenos los orbitales 5f, por lo que el elemento 104 debe ser un miembro del grupo IV B, estando situado en la tabla periódica justamente debajo del hafnio .

NOTA: Las denominadas tierras raras se han dividido en dos grupos:

- a).- Tierras eríticas, que incluyen al Ce, Pr, Nd, Sm, ( el lantano aunque no es considerado como tierra rara forma parte de este grupo por su ocurrencia con estos elementos.
- b).- Tierras ítricas integradas por Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y el itrio que aunque no es tierra rara forma parte de este grupo por su ocurrencia con esos elementos.

### OCURRENCIA:

El torio raramente se encuentra en forma concentrada, sin embargo, existen en mediana abundancia en la corteza terrestre, en yacimientos con cantidades considerables. El porcentaje promedio de torio en la corteza es del orden de  $8 \times 10^{-4}\%$  en peso.

Las concentraciones de torio en rocas ácidas, son más elevadas que las concurrentes en rocas alcalinas, tales aseveraciones las podemos comprobar con los siguientes valores.

El porcentaje promedio en peso en granitos es del orden de  $1.2 \times 10^{-3}\%$ ; mientras el encontrado en dunitas es de  $5 \times 10^{-4}\%$

En la hidrósfera existen también concentraciones de torio, las cuales fluctúan entre  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-9}$  g/e.

La concentración de torio en meteoritos ferrosos es menor que en los denominados meteoritos de piedra, registrando valores fluctuantes entre  $9 \times 10^{-7}\%$  y  $4.3 \times 10^{-8}\%$  y  $2.4 \times 10^{-5}\%$  en peso respectivamente. ( 12)

El torio se encuentra en la mayor parte de los minerales de las tierras raras.

Existen minerales ricos en este elemento, cuya procedencia es de las rocas primitivas del globo terrestre, sobre todo en forma de arenas resultantes de la disgregación de aquellas, tal es el caso de las arenas monacíticas. (4).

Tales depósitos comerciales se encuentran en Brasil, India - Ceylan Tasmania, Nigeria y Península Escandinava.

De acuerdo a los datos recientemente reportados de los depósi

tos de torio en Estados Unidos, se encuentran específicamente en Colorado, California, Nuevo México, Montana, Idaho, Virginia y Carolina del Norte.

Los minerales de torio resisten los fenómenos naturales y los procesos químicos no interfieren en la redepositación de torio, no causando la concentración de éste elemento en minerales secundarios.

La mayor producción mundial de torio se encuentra distribuida entre: Brasil, India, Ceylán y Estados Unidos.

Entre los minerales con porcentajes de torio considerables con gran importancia por su valor comercial se nombra la monacita.

Las informaciones recopiladas sobre los yacimientos son las siguientes:

Las reservas de monacita en la India rebasan los dos millones de toneladas.

Los depósitos de monacita instalados en las Costas de Malabar y Fravancore en la India, son las que al parecer poseen el porcentaje mayor de  $\text{ThO}_2$ , en comparación con los demás depósitos mundiales de monacita.

El porcentaje de torio de dicho mineral en la India fluctúa entre 8-10% mientras que el de las costas de Bahía y Espíto Santo en Brasil es del orden de 6% de  $\text{ThO}_2$ .

En los Estados Unidos, la monacita es obtenida de las dunas cercanas a Jacksonville Florida, y de los Estados de California, Colorado, Oregón y Washington y de las arenas auríferas de Idaho Central. En Michigan los depósitos monacíticos

tienen un porcentaje de  $\text{ThO}_2$  de 7.5%.

En la Isla de Formosa se hallan depositados grandes cantidades de arenas monacíticas en las costas marítimas, las cuales poseen una concentración de torio oscilante entre 4.21 y 6.79 % (12).

La ocurrencia del torio en diferentes minerales se puede -- clasificar de la siguiente manera:

- a) como componente primario
- b) como componente secundario

Clasificación considerada en base a la concentración del torio en los diferentes minerales.

Dentro de la división a se pueden mencionar:

**TORIANITA:** Mineral radioactivo cuya concentración de torio es del 90%.

- Mineral mezcla en proporciones desiguales de  $\text{ThO}_2$  y  $\text{UO}_2$ , generalmente se encuentran también las tierras raras y el plomo radiogénico.
- CRISTALIZACION: cristaliza en el sistema cúbico
- DUREZA.- de 7 en base a la escala de Mohs
- GRAVEDAD ESPECIFICA: valor oscilante entre : 9.7 y 9.8.
- COLOR Y LUSTRE: Va de café oscuro a café rojizo, posee un lustre resinoso.
- OCURRENCIA: asociado con ilmenita, rutilo, zircon, casiterita. Es un mineral primario encontrado en pegmatitas. (7,8,9,10)

- TORITA:** Mineral consistente en un silicato de Torio - con aproximadamente el 60% de torio. Es radioactivo por su contenido de torio y uranio. La formula ideal de la torita es  $\text{ThSiO}_4$ , en la cual ocurre una substitución parcial de uranio, tierras raras, calcio y fierro por torio
- CRISTALIZACION: sistema tetragonal
  - DUREZA: con valor de 4.5 en la escala de Mohs
  - COLOR: Comunmente posee un color que va del café oscuro o negro.
  - LUSTRE: posee un lustre adamantino.
  - OCURRENCIA: en pegmatita, y en arenas negras y otros depósitos detríticos como mineral accesorio. (7,8,9,10).

- ORANGITA:** Silicato de Torio. Posee propiedades radioactivas por los contenidos de torio y uranio.
- CRISTALIZACION: En el sistema tetragonal, ditetragonal, bipiramidal, comunmente aparecen en combinaciones simple de prisma y bipirámide de primer orden.
  - DUREZA: posee una dureza de 4.5 escala de Mohs.
  - GRAVEDAD ESPECIFICA: valor e 4.65
  - COLOR: dependiendo de la pureza puede poseer un color naranja a pardo amarillento.
  - OCURRENCIA: ucorre en pegmatitas.(7,8,9,10)(2)

Dentro de la división "b" se pueden mencionar:

**MONACITA:** Fosfato de Cerio, lantano y didimio cuya fórmula es  $(Ce,La,Di)PO_4$ , puede contener hasta el 19% de torio, el Ce puede ser sustituido por el La, por el Di. El mineral puede contener además óxidos de itrio y plomo.

**-FORMACION:** la arena de monacita no es un producto único, sino una mezcla de numerosos minerales pesados sometidos a un proceso natural de selección por el agua corriente que de los yacimientos los transporta a los cauces de los ríos, y de ellos a las costas. -- Los minerales más pesados son los que se depositan primero.

La arena de manacita contiene además de los granos amarillos de monacita, rutilo, brookita, granate, ilmenita, zirconio, cuarzo.

**-CIRSTALIZACION:** cristales monoclinicos de hábito tubular o prismático.

**-DUREZA** valor e 5-5.5 en la escala de Mohs.

**- COLOR Y LUSTRE:** amarillo y pardo oscuro, con lustre fuertemente resinoso.

**- OCURRENCIA:** en granitos y gneis, como elemento disperso abunda en sedimentos de grandes espesores en los terrenos de aluvión y a lo largo de las costas maritimas y bancos de arena.

Los yacimientos secundarios formados por arenas fluviales y costeras procedentes de la descomposición de granitos y gneis, son los únicos utilizables económicamente.

( 7,8,19,2)

ALANITA: Denominada también ortrita, posee la siguiente fórmula:

$X_2Y_{30}(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$  es un silicato de composición variable. Donde X y Y de la fórmula puede ser:

X: Ca, Ce, La, Na.

Y: Al, Fe, Mn, Be, Mg.

-CRISTALIZACION: sistema monoclinico prismático.

-DUREZA: posee un valor e 5.5-6 escala Mohs.

- GRAVEDAD ESPECIFICA: Posee un valor entre 3.5-4.2.

-COLOR Y LUSTRE: De café a negro brea, lustre entre submetálico a resinoso.

-OCURRENCIA: como mineral accesorio en muchas rocas ígneas, tales como granito, sienitas, dioritas y pegmatitas.

Frecuentemente aparece asociado con epidota.

A menudo la alanita es cubierto con un producto de alteración que tiene un color amarillo-café. Es ligeramente radioactivo.(7,8,9,10).

**URANINITA:** Posee una composición compleja y muy variable, ya que puede presentar diferentes porcentajes de plomo, de tierras raras. El Th puede llegar a sustituir al uranio para formar la thorianita ( $\text{ThO}_2$ )

Presenta porcentajes variables de cerio, lantano, itrio, arbio, y los gases: nitrógeno, argón, helio. Puede contener radio y ser altamente radioactivo. La uraninita puede ser parcialmente disociado, por que la composición se encuentra entre  $\text{UO}_2$  y  $\text{UO}_8$ .

-**CRISTALIZACION:** se verifica en el sistema isométrico.

-**DUREZA:** tiene un valor de 5.5 escala Mohs.

-**GRAVEDAD ESPECIFICA:** tiene un valor oscilante entre 6-10.6 cristales de 9-10-6.

-**COLOR Y LUSTRE:** Es poseedor de un color -- que vá de café a negro, y de un brillo o lustre resinoso a submetálico. ( en fractura reciente en la superficie da otro brillo. (7,8,9,10).

**TOROTUNGSTITA:** Es un mineral formado por óxidos de torio y tungsteno.

-**CRISTALIZACION:** Posiblemente cristaliza en el sistema ortorrómbico con cristales tubulares, prismáticos.

-GRAVEDAD ESPECIFICA: De un valor de 5.55

-OCURRENCIA: Generalmente en la base de depósitos aluviales y sobre granito. Se encuentra en Pulai, en el Distrito de Kinta de Perak en los estados Malayos (10)

**TOROGUMITA:** Es un mineral cuya composición es de un silicato de torio, uranio y cerio.

-CRISTALIZACION: sucede en el sistema tetragonal.

-DUREZA: De un valor de 4 en base escala Mohs.

-GRAVEDAD ESPECIFICA con un valor de 4.5

-COLOR: Varía entre amarillo oscuro a moreno.

-OCURRENCIA: En el Condado Llano de Texas.

Este mineral es un producto de alteración de la mackintoshita. (10)

**MACKINTOSHITA.-** Mineral formado de silicatos de torio, uranio y cerio.

-CRISTALIZACION: Sucede en el sistema tetragonal.

-GRAVEDAD ESPECIFICA: con un valor de 5.4.

-COLOR: Posee un color negro inconfundible.

-OCURRENCIA: Condado de Llano, Texas. (10)

**HIDROTORITA:** Mineral compuesto de silicato hidratado de torio.

-CRISTALIZACION: Sistema tetragonal.

-DUREZA: con un valor de 1-2 escala Mohs.

-COLOR: Rosa pálido

-OCURRENCIA: En pegmatitas, encontrándose presente la Tantalita.

-Este mineral se encuentra localizado en Wog gina, Australia Occidental (10)

TRITOMITA: Mineral formado de fluosilicato de torio, encontrándose presentes Cerio, Itrio Calcio y Bario.

-CRISTALIZACION: Sucede en el sistema hexagonal romboédrico, hemimórfico.

-DUREZA: Valor de 5.5 escala Mohs.

-GRAVEDAD ESPECIFICA: valor de 4.2

-COLOR: Cristales de color obscuro.

-OCURRENCIA: Se localizan los yacimientos en el Sur de Noruega, en el Distrito de Langesundfjord (10)

ZIRQUELITA: Mineral formado de óxidos de torio, titanio zirconio ( con cantidades de calcio y fierro)

-CRISTALIZACION: Sucede en el sistema isométrico.

-DUREZA= Con un valor 5.5. escala de Mohs.

-COLOR: de un color negro

-LUSTRE: resinoso.

-OCURRENCIA: ocurre en mezclas polisintéticas. Se presenta con la baddeleyita, en la piroxena descompuesta de Jacupiranga, Sa Paulo Br

sil, y en Ceylan. (10)

**ITRIALITA:** Mineral formado por silicato de torio, presentando cantidades variables de itrio.

-CRISTALIZACION: Amorfa

-GRAVEDAD ESPECIFICA con un valor de 4.575

-COLOR: En fractura fresca es de color verde olivo cambiando a un color amarillo naranja en la superficie.

-OCURRENCIA: Asociado con la gadolinita encontrándose presente en Condado Llano, Texas.

-El torio se encuentra presente en los minerales de uranio debido a que ocurre una sustitución parcial del uranio por torio. Por lo que se mencionan algunos de los principales minerales de uranio ( para mayor profundidad de este tema ver bibliografía) (10)

**TORBERNITA:** Es un mineral de uranio de cobre.

-CRISTALIZACION: Sucede sistema ortorrómbico

-DUREZA: De un valor de 2-2.5 en base a la escala de Mohs.

-GRAVEDAD ESPECIFICA: De un valor de 3.2

-OCURRENCIA: Asociado con autunita y frecuencia en paralelo con ella.

**CARNOTITA:** Es un mineral radioactivo cuya composición química es la siguiente:



- CRISTALIZACION: Sistema ortorrómbico, formado por cristales pequeños tabulares, -- con un contorno rómbico usualmente observado en agregados escamosos. Incrustaciones Clivaje basal perfecto. Fractura terrosa.
- COLOR: Es poseedor de un color que varía entre amarillo brillante a un amarillo gei sáceo.
- LUSTRE: no posee brillo ( terroso)
- OCURRENCIA: la carnotita es de origen secundario, ocurre como un polvo cristalino o en masas poco coherentes, íntimamente -- mezclada con material cuarzoso.
- Minerales comunes presentes: malaquita, azurit, biotita y magnetita. Ocurre en San Miguel, Río Blanco, Colorado, Arizona, Nuevo México, Pennsylvania, Condado de San Juan, Utah y Condado Maricopa (7,8,9,10).

**SAMARKITA:** Mineral de Tantalato-niobato de uranio.

- CRISTALIZACION: Ocurre en el sistema rómbico en forma de prismas y láminas, aunque generalmente en forma de granos aplastados.
- DUREZA: con un valor de 5-6
- GRAVEDAD ESPECIFICA: posee un valor oscilante entre 5-6-5.9
- COLOR: de un color negro
- GRAVEDAD ESPECIFICA 5-6 5.9

**-LUSTRE:** Sin lustre

**-OCURRENCIA:** En Colorado, Carolina del Sur, Carolina del Norte y Canadá (10)

**AUTUNITA:** Es un mineral de Uranita de Calcio

**-CRISTALIZACION:** Sistema ortorrómbico

**-DUREZA:** Valor de 2-2.5 escala de Mohs.

**-GRAVEDAD ESPECIFICA:** De un valor de 3.1

**-COLOR:** Varía de amarillo limón a azufre

**-LUSTRE:** En algunas partes perlino y en otras subadamantino

**-OCURRENCIA:** Es comunmente de origen secundario generalmente asociado con uraninita y otros minerales de uranio. Algunas veces con menos de plata, estaño y fierro, ocasionalmente en pegmatitas. Se encuentra localizado en Sajonia, en Johannegeorgenst y Falkenstein, en Francia en Fidadelfia, Carolina del Norte y Dakota del Sur (10)

**TYUYAMUNITA:** Es un mineral denominado también calcio--carnotita, las moléculas de agua presente, comunmente son de un número de 9-10, aunque varía en cantidad con el contenido de humedad de la atmósfera.

**-CRISTALIZACION:** Sucede en el sistema ortorrómbico.

**-GRAVEDAD ESPECIFICA:** Con un valor de 3.7 a 4.3

-DUREZA: De un valor oscilante entre 1-2 en base a la escala de Mohs.

-OCURRENCIA: Ocurre frecuentemente en calizas, en la colina Tyuya-Muyun, una derivación al norte de los Montes Alai.

Material Similar se ha observado en Colorado, en el Valle de Paradox. (10).

## EL TORIO COMO ELEMENTO RADIOACTIVO:

A fines del siglo XIX, las investigaciones verificadas por los esposos Pierre y Marie Curie y por Schmith en compuestos de torio concluyeron la existencia de propiedades radioactivas en este elemento.

Como resultado del descubrimiento de la radioactividad, quedó establecido que dichos elementos radioactivos pueden emitir 3 tipos diferentes de rayos a saber:

- rayos alfa
- rayos beta
- rayos gama

Estos tres tipos de emanaciones por su propiedad de formaciones en la materia reciben el nombre de radiaciones ionizantes.

En el estudio de las radiaciones es necesario detectar las mismas, por lo cual entre los métodos más usados, se pueden mencionar las siguientes todos basados en el hecho de que cuando las emisiones perturban a ciertos átomos, los electrones afectados se ven lanzados a niveles energéticos más exteriores o ser expulsados completamente del átomo.

Los Métodos son:

METODO FOTOGRAFICO: En este método las emisiones actúan sobre las emulsiones fotográficas impresionándolas, de una manera similar a como actúa la luz visible ordinaria. Después de la explosión a las radiaciones el pa--

papel o película se revelan por el sistema ya conocido, apareciendo las impresiones causadas por las emanaciones.

METODO DE FLUORESCENCIA: Hay substancias que son capaces de recibir energía cinética de longitud de onda corta como la emitida por los rayos gama, rayos x o rayos ultravioleta, o pueden absorber energía cinética procedente de las emisiones de rayos alfa y rayos beta y transformarla a energía radiante con una longitud de onda que se encuentre en el rango visible del ojo humano.

METODO DE LA CAMARA DE NIEBLA: La cámara consiste en un recipiente cilíndrico en cuyo fondo existe una cierta cantidad de alcohol metílico ( para sobresaturar el aire frío existente), el recipiente descansa sobre hielo seco. El emisor se adhiere en el extremo de una varilla que se encuentra clavada en un tapón que es sujetado a la pared de la cámara. Cuando una radiación atraviesa este vapor sobresaturado se producen iones que sirven como núcleos sobre los que se condensa el vapor formando gotitas diminutas o niebla.

CONTADOR GEIGER: Compuesto por un tubo que recibe el mismo nombre. El tubo está forrado de una envuelta metálica quedando un extremo del tubo sin cubrir.

Se aplica en elevado potencial entre un conductor introducido al interior del tubo y la pared del mismo.

La parte extrema del tubo sin forrar es expuesta a la radiación .

La radiación atraviesa la extremidad del tubo, produciendo una ionización de las moléculas gaseosas del interior del tubo, los iones formados conducen la corriente entre el conductor y el tubo, registrándose dicha corriente automáticamente.

## SERIE RADIATIVA DEL TORIO

El torio sirve de punto de partida a la formación de una serie de elementos, mediante emisiones sucesivas de rayos alfa o beta, sufriendo transformaciones dichos elementos concluyendo con la formación de torio D o plomo de torio.

La radioactividad del torio se diferencia de la de sus isótopos por el tiempo de vida media tanto de uno como de otros.

El tiempo de vida del torio es mucho mayor que el del uranio, lo que queda una idea de la importancia que alcanzan las investigaciones logradas al respecto.

Los valores encontrados son los siguientes:

Tiempo de vida media del torio	$1,389 \times 10^{10}$ años
tiempo de vida media del uranio	$4.9 \times 10^9$ años

El torio D tiene una masa atómica de 207/77, teóricamente le corresponde un valor de 208.1, esta diferencia entre uno y otro se explica debido a que en los minerales de torio es encontrado el uranio como componente secundario, por lo que inevitablemente existirá plomo proveniente del uranio, el peso atómico de este isótopo es de 206 siendo este valor menor que el del plomo proveniente del torio (2)

Por adición de amoníaco a una solución de una sal de torio, se encontrará que en el filtrado existirá una substancia muy activa que recibe el nombre de torio-x, transcurrido un tiempo determinado desaparece la actividad, mientras que en el precipitado de hidróxido de torio la actividad persiste en la misma intensidad que la que existe en la sal original.

El torio X se alcanza después de haberse formado tres productos intermedios que son: Mesotorio I, Mesotorio II y Radiotorio.

El torio -C cuando es formado, los átomos se desintegran y las radiaciones toman dos caminos diferentes, el 35% de rayos alfa, emitidos forman el isótopo Th-C mientras que el 65% -- restante emiten rayos Beta que forman el isótopo TH-C'.

Las propiedades químicas de las sustancias radiactivas son muy importantes, ya que pueden provocar diversas reacciones químicas como la transformación del oxígeno en ozono, la transformación del fósforo amarillo en fósforo rojo, la descomposición del ácido iódhídrico y la descomposición del agua. Las radiaciones del torio son capaces de provocar coloraciones intensas a diversas sustancias, así se tiene que esos efectos ocurren en el vidrio y la porcelana y las sales alcalinas. Las emisiones de los rayos alfa son las que actúan con mayor intensidad.

Un cuerpo colocado próximo a una solución de torio, adquiere por influjo de las emanaciones que son desprendidas o fijadas sobre el mismo, propiedad radiactiva que dura un tiempo más o menor largo. A este tipo de radiación se le conoce con el nombre de radiación inducida.

Las radiaciones emitidas por el torio ejercen una fuerte influencia sobre organismos vegetales y animales. Con las especies de animales de pequeño peso y tamaño las radiaciones originan una parálisis momentánea, causando la muerte si la expo-

sición de las radiaciones es más prolongada.

En el cuerpo humano las emisiones del torio ejercen sobre la piel una acción análoga a la de los rayos X, causando dolorosas inflamaciones y heridas, entre las zonas del cuerpo que más rápidamente son dañadas por las radiaciones, se encuentra la de los ojos, y entre los sistemas que de igual manera son dañados se encuentra el sistema óseo.

Más sin embargo en medicina es donde mayor aplicación benéfica ha encontrado esta rama de la ciencia. tanto a personas con enfermedades de índole nerviosa como a personas con enfermedades cancerosas les son aplicables dichas radiaciones que por dispositivos automáticos seleccionan el tipo y la intensidad de este tipo de energía que favorecerá la situación de la persona.

En el campo de la Investigación también se ha dado la importancia debida al estudio de este tema, tal es el caso del bombardeo nuclear en la formación de sustancias fosforescentes, mezclando cantidades pequeñas en proporción de 2-5 mg. de sales de radio-torio y de 100g de sulfuro de zinc artificial.

El torio forma compuestos coloridos con tiodifenil carbazide murexide y ciertos alcaloides.

## RECONOCIMIENTO Y ENSAYO

Comunmente se emplea o se hace reaccionar el catión  $\text{Th}^{4+}$  como nitrato.

Si se dispone de  $\text{ThO}_2$  se procede a fundirlo, utilizando bisulfato de sodio, el producto obtenido se disuelve en agua, la solución resultante sirve para la preparación del nitrato.

El torio se precipita como hidróxido, de color blanco, insoluble en exceso de reactivo y soluble en presencia de ácidos diluídos, esta precipitación es sin embargo impedida si se encuentran presentes ácidos orgánicos, éste hecho es el que diferencia el torio del itrio, el cual en esas condiciones precipita.

## ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO.

Los iones torio en solución acuosa funcionan como tetravalentes por lo que esos iones no toman parte en reacciones en las que implique cambio de valencia.

El torio generalmente es precipitado como hidróxido a partir de nitratos, cloruros, sulfatos, percloratos, acetatos, bromuros e ioduros en solución.

El torio es precipitado en soluciones generalmente ácidas como ocalato por adición de ácido oxálico. También puede ser obtenido por adición de oxalato de amonio pero esta precipitación presenta un inconveniente de que el precipitado es soluble en un exceso de reactivo.

Otra precipitación del torio ocurre cuando sobre éste actúan el ácido fluorhídrico o los fluoruros de álcalis, formándose el fluoruro de torio. Con los sulfatos de álcalis, precipita el torio como sulfato doble, de la misma manera sucede al reaccionar con el peróxido de hidrógeno formándose el peróxido de torio que precipita.

Es también precipitado como orto-torio o hipofosfato por las respectivas sales alcalinas, formadas a partir de ácido fosfórico.

Se conocen un número considerable de reacciones cualitativas coloridas, sin embargo estas reacciones no son siempre específicas puesto que las tierras raras y el zirconio presentan el mismo efecto.

### MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS MÁS IMPORTANTES:

En la determinación gravimétrica del torio que generalmente se determina como  $\text{ThO}_2$  (no hidrocópico), se logra a temperaturas entre  $950-1000^\circ\text{C}$ , partiendo de hidróxidos, peróxidos, nitratos, cloruros, percloratos u oxalatos. Mayores -- temperaturas son requeridas ( $1200^\circ\text{C}$ ) partiendo de sulfatos, peroxulfatos y algunos otros compuestos sulfurosos -- de torio pero con el inconveniente de que los resultados son incorrectos.

Es recomendable antes de la ignición cubrir la superficie -- del problema en el crisol, con una capa de ácido oxálico para prevenir las expulsiones.

Algunos otros compuestos de torio como el acetilacetonato -- de torio no puede ser calcilado debido a que son parcialmente volátiles.

Cuando se calcina fuertemente el óxido logrado se disuelve con muchísima dificultad, por calentamiento con ácido sulfúrico, siendo necesario tener que fundir de nuevo con tiempo de permanencia considerable con bisulfato de potasio. El torio se disuelve en ácido nítrico, con cantidades pequeñas -- de ácido fluorhídrico (0.01-0.05M) o fluorsilicato de sodio (12,13) cuando el óxido de torio se funde con carbonato de álcalis no se descompone.

## DETERMINACION DE TORIO CON HIDROXIDO

El torio es precipitado cuantitativamente como hidróxido - por la adición de hidróxidos alcalinos o amoniaco. Cuando el torio es determinado como hidróxido es recomendable para obtener resultados correctos, ue el nitrato de torio o cloruro de torio se encuentren como compuesto inicial, es recomendable también que al precipitar el hidróxido de torio libre de carbón y de  $\text{CO}_2$  se verifique la precipitación con amoniaco en lugar de hidróxidos de álcalis debido a -- que después se presenta el problema de remover los álcalis. El PH al cual sucede la precipitación del hidróxido de torio es independiente de la concentración de la sal de torio y del anión en la solución.

La eficiencia de dicho precipitado está en función de la - cantidad de precipitante adicionado; por lo que la práctica recomienda la adición de 3.5 eq. del precipitante. (table 1, 2).

Cuando se verifica la precipitación del torio como hidróxi do con amoniaco o hidróxido alcalino, es indispensable que la solución esté libre de reactivos que forman complejos - con el torio, tales como Citratos, carbonatos, etc.

La coagulación del hidróxido de torio es mejorada por  $\text{MgCl}_2$   $\text{NaCl}$ , siendo el primero el mejor de los dos.

El hidróxido de torio es fácilmente soluble en ácidos, el hidróxido de torio que ha sido mantenido con contacto con el aire en un período considerable o que no ha sido seca-

do, se disuelve más fácilmente en medio ácido probablemente por la transformación parcial a óxido hidratado.

Los valores de la constante solubilidad del  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , que se informa son:

$1 \times 10^{-42}$  ..... informado por Kruyt, H.R. y Sa Troel

$1 \times 10^{-39}$  ..... informado por Latimer W.M

ambos en sus respectivas obras.

El calor de la solución del  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ( con respecto a Imola de  $\text{ThO}_2$ ) es de 29,000 cal.

### DETERMINACION DEL TORIO, CON TIOSULFATO DE SODIO.

El tiosulfato de sodio precipita el torio con hidróxido (la misma precipitación se logra con: nitrito de sodio, anilina, piridina, quinolina, fenil hidrazina, ilidina y hexametilene ne tetramina) de soluciones neutras o débilmente ácidas.

El tiosulfato de torio en solución es lentamente añadido a la solución débilmente ácido o neutra previamente calentada, el hidróxido formado se disuelve en ácido clorhídrico para lograr la preparación del azufre por calentamiento.

El torio es separado por precipitación como oxalato. El primer precipitado que se logra generalmente se encuentra contaminado con tierras raras, con mayor razón aún si la relación tierras raras/torio en la muestra grande es, para lo cual se recomienda hacer varias precipitaciones más, para obtener un compuesto de torio excelente de tierras raras.

Las interferencias posibles son como: aluminio, escandio, titanio, zirconio y el uranio ( de este algo limitada)(14); -- por lo que es recomendable lograr la separación de los elementos mencionados para evitar de esta manera la interferencia . (12,14,16,17).

### DETERMINACION DEL TORIO CON PEROXIDO DE HIDROGENO

El peróxido de torio considerado como la forma hidratada de un óxido, descrito por la fórmula  $\text{ThO}_7$ .

A través de las investigaciones logradas se han dado varios puntos de vista sobre la composición del peróxido de torio: ha sido descrito como una forma hidratada del trióxido de -- la fórmula  $\text{ThO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (12), y como una molécula compleja -- con contenido de peróxido de hidrógeno, grupos hidróxilo y un residuo de ácido.

Los más recientes estudios en este campo concluyeron que la composición del peróxido de torio precipitado depende de -- las condiciones en las cuales se forma.

Los ácidos inorgánicos concentrados descomponen el peróxido de hidrógeno con la evolución del óxido, y la formación de las sales de torio correspondiente.

El peróxido pierde parte de su oxígeno activo cuando se calienta a temperatura entre  $100-105^\circ\text{C}$ , cuando se calcina se obtiene el  $\text{ThO}_2$ .

La precipitación de torio, por peróxido de hidrógeno se lleva a cabo a temperaturas que van de  $70-80^\circ\text{C}$  en soluciones ligeramente ácidas ó neutras (ml. de  $\text{HNO}_3$  (1:10) por 50ml. de solución) y en presencia de cloruro o nitrato de amonio (12,16,17) es muy importante que el precipitado de peróxido de torio, sea filtrado rápidamente en caliente, de otra manera si el precipitado es dejado por un tiempo en contacto con la solución, el cerio presente es coprecipitado junto -

con el torio.

El método de peróxido da resultados satisfactorios, cuando el cerio se encuentra presente en cantidades pequeñísimas. Cuando el cerio se encuentra presente en cantidades considerables se recomienda hacer tres o cuatro reprecipitaciones para obtener un precipitado de peróxido de torio puro es decir, libre de cerio. Este método puede ser usado en presencia de otras tierras raras.

Cuando pequeñísimas cantidades de torio son determinadas en presencia de grandes cantidades de uranio, los resultados son diferentes. En presencia de zirconio, éste debe ser separado antes, debido a que evita la precipitación cuantitativa del torio, el titanio aparentemente no interfiere.

### DETERMINACION DE TORIO CON ACIDO OXALICO.

Es el método más usado en las marchas analíticas del torio.

La precipitación es llevada a cabo en medio ligeramente ácido con ácido oxálico en solución saturada como precipitante.

A precipitación con oxalato de amonio no se recomienda la precipitación del torio, debido a que se forma un complejo soluble de composición  $(\text{NH}_4)_4(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4)$ .

Oxalato de torio es precipitado a partir de una solución caliente de una sal de torio que contiene entre 4-5% en volumen de HCl o  $\text{HNO}_3$  (15).

En la precipitación cuantitativa del torio, es fundamental un control estricto de la acidez; debido a la solubilidad apreciable del oxalato de torio en soluciones fuertemente ácidas más sin embargo la precipitación cuantitativa puede ser llevada a cabo en soluciones ácidas 1-2N adicionado un exceso de ácido oxálico a la solución, formándose en este caso un hexahidrato:  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Variando la acidez de la solución así se varía la cantidad de ácido oxálico en exceso agregada, dándose la siguiente relación de acidez y ácido oxálico adicionado en medio nítrico.

100% exceso en medio nítrico al 0.2N

200% exceso en medio nítrico al 1.0N

400% exceso en medio nítrico al 1.8N

La solubilidad del  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua es de  $2.3 \times 10^{-2}$  g./1000 gms. de solución

El precipitado de oxalato de torio deberá ser filtrado después de seis horas, el precipitado es lavado con ácido oxálico en solución y posteriormente se calcina a temperaturas entre 950-1, 100<sup>oC</sup>. Mediante la separación del torio como oxalato, aquél se separa del elemento como: Ca, Sr, Ba, Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb y Bi, pero si estos elementos se encuentran presentes en cantidades considerables será necesario repetir por tres o cuatro veces la precipitación del torio con ácido oxálico. El Zr. tiende a precipitar junto con el torio; pero puede ser retenido en solución con un exceso de ácido oxálico. El uranio (IV) es precipitado junto con el torio, el galio es separado del torio mediante este método.

MARCHA ANALITICA: Se prepara una solución de nitrato de torio, cloruro de torio o perclorato de torio, libre de iones sulfatos iones e iones fosfatos.

La concentración de torio en esta solución debe ser de 100-mg/100ml. de solución, como máximo la concentración del ácido debe ser 1-2N.

La solución es calentada a alta temperatura, es decir, hasta ebullición, adicionando ácido oxálico lentamente con un exceso de 100% de exceso en acidéz de 1N y 400% de excesos en solución ácida 2N. La solución se calienta a ebullición por unos cuantos minutos agitándose y dejándola en reposo por varias horas, filtrándolo posteriormente, lavando con una solución que contenga 25 gra. de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  en 20 ml de HCl 12N / litro. Procediendp posteriormente a la calcinación y obtención del  $ThO_2$ .

## METODOS VOLUMETRICOS MAS IMPORTANTES.

### a)-DETERMINACION DE TORIO POR FERROCIANURO.

Se encontró que la curva de la titulación potenciométrica de una solución de 0.005 M de  $(Th)(NO_3)_4$  por una solución de  $K_4(FeCN_6)$  a  $70^{\circ}C$  tiene un punto de inflexión correspondiente a la información del compuesto de  $Th(Fe)(CN)_6$ . El punto de titulación final, varía en presencia de sales o metales alcalinos.

Cuando el torio, lantano y cerio están presentes, la curva de titulación tiene un solo punto de inflexión correspondiente al contenido combinado de los tres elementos. La determinación de torio por titulación potenciométrica con ferrosianuro de potasio es posible si las soluciones de sales de torio al ser analizadas se encuentra en forma pura (14,15,16,26,32,35).

### b).- DETERMINACION INDIRECTA DE TORIO CON ACIDO OXALICO

Se usa permanganato de potasio para titular el ácido oxálico limitado por el torio o su exceso, al cual no forma parte de la reacción. Cuando éste método es usado en frío el error analítico es cercano a 0.1%, cuando la precipitación es verificada en soluciones calientes, el error analítico es despreciable.

El método ha sido generalmente usado para la determinación de pequeñas cantidades de torio (0.3-30mg) en particular en la sangre y el tejido muscular. El método no puede ser usado si se encuentran presentes elementos que

formen oxalatos completos o insolubles.

TECNICA: El precipitado de torio es transferido a un vaso con 100 ml de agua, calentando la mezcla a  $85^{\circ}\text{C}$ , agregándose 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 agitando la mezcla y titulándola con solución 0.1N de  $\text{KMNO}_4$ .

Para titular el exceso de ácido oxálico, a la sal de torio se le adiciona un volumen conocido de ácido oxálico de concentración conocida. El precipitado formado se separa por filtración, los filtrados y los lavados son unidos y se diluyen con 200 ml de agua y se calienta a  $85^{\circ}\text{C}$ . se adiciona con 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 y la solución es titulada a la misma temperatura, con solución de  $\text{KMNO}_4$  0.1N (14,15, 26,32)

En la titulación directa del nitrato de torio en la solución con potasio o oxalato de torio, el punto de equivalencia puede ser establecido por un método potenciométrico.

Un alambre de platino puede ser usado como electrodo indicador y un electrodo de Calomen 0.1 como referencia.

La titulación es llevada a cabo a temperaturas oscilantes entre  $60$  a  $70^{\circ}\text{C}$  con soluciones de amonio 0.1 M u oxalato de potasio en medio neutro y ligeramente ácido (pH 6.8-6.9).

El oxalato de sodio no es recomendable para la titulación debido a que produce un fuerte cambio en el punto final lejos del punto equivalente.

El método no es recomendable en presencia de tierras ra--

ras debido a que por ejemplo, con una mezcla de torio, lantano y cerio, la curva de titulación tiene un solo punto de inflexión correspondiente a la concentración total de los tres elementos.

En el método indirecto para la determinación de torio por ácido oxálico, el nitrato de torio es ácido a una solución de ácido oxálico tipo, el exceso de ácido oxálico es medio de titulación de alta frecuencia con una solución tipo de nitrato de torio sin remover el precipitado.

La titulación de alta frecuencia da repentinos y reproducibles puntos finales, los cuales concuerdan con los puntos de equivalencia calculados.

Hans sido puestos oscilómetros especiales para la determinación del punto final en la titulación.

La celda con la solución a ser analizada es concentrada a un circuito con un oscilador de alta frecuencia, registrándose los cambios de la conductividad durante la titulación. El punto de equivalencia es establecido por el punto de inflexión de la curva dando el cambio de frecuencia (CPS) -- con una función del volumen del reactivo adherido (MI).

Elementos tales como Ti y Zr los cuales afectan los resultados en métodos de análisis gravimétricos, no causan cambio aparente por este método cuando se presentan en cantidades pequeñas.

Tierras raras ditrio y escandio interfieren en la determinación.

Se obtiene un solo punto final en la presencia de los elementos mencionados y este punto aparentemente corresponde a la concentración combinada de los elementos.

c).- DETERMINACION DE TORIO POR FLUORURO.

La determinación está basada en la formación de un complejo azul-violeta entre el torio y el indicador SPADNS (2-P-sulfenil) 1,8-dihidroxi-naftaleno-3, 6-ácido disulfónico).

El método rápido y puede ser usado para la determinación de 5.8mg de H en un volumen total de 50MI

El complejo formado es descompuesto cuando el nitrato de torio en solución es titulado con una solución tipo de fluoruro de sodio, el punto final es indicado por un cambio en el color de azul-violeta a rojo.

La titulación es llevada a cabo a Ph-D-3.09 en presencia de una solución reguladora de  $\text{TH}_3\text{-COON}$ .

El punto final es menos visible a valores inferiores de Ph, la curva estará trazada por cantidades de torio en mg. vs. volumen de la solución Naf gastado en ml. la solución Naf - 0.1385 M.

d).-DETERMINACION AMPEROMETRICA DEL TORIO POR FLUORURO DE SODIO.

Este método está basado en el hecho de que cuando una solución tipo de Naf es adicionada a la solución que contiene iones  $\text{Th}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , el torio es precipitado cuantitativamente antes de que ocurra alguna reacción entre los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y los iones de fluoruro.

Una solución de nitrato de torio en alcohol al 50%(Ph-2-2.4)

es titulada por una solución Naf de concentración conocida como  $\text{NaClO}_4$  0.2M como electrolito en presencia de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  0.001M.

La corriente no cambia al comienzo de la titulación pero decrece rápidamente hacia el final, descendiendo a 0 al llegar al punto de equivalencia.

La electrolisis es llevada a cabo a potencial de 0. con respecto al electrodo de Calomel saturado.

Se utiliza un electrodo de mercurio (goteo), un electrodo de calomel saturado y una celda conectada al electrodo de calomel.

El tipo de goteo es de 4 sec/gota y el flujo del mercurio es un promedio de 1.469 mg=seg.

La cantidad total de torio en la solución es calculada a partir de la ecuación  $Mg$  de torio en la solución =  $58.05 \cdot VM$  donde  $M$  = concentración de Naf. (en moles/litro)

$V$  = volumen de Naf en M

En presencia de grandes cantidades de sales, ocurre una interferencia y la determinación de torio, por lo que se recomienda que el torio sea antes separado del exceso de ácidos minerales y sales.

#### e).- DETERMINACION DE TORIO POR MOLIBDATO DE AMONIO

La determinación puede ser llevada a cabo por la titulación directa de la sal de torio con el reactivo, o por un método indirecto, basado en la precipitación el torio

como molibdato de torio  $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{XH}_2\text{O}$ , seguido por la reducción y titulación del molibdeno junto al torio. El punto de equivalencia es establecido por una titulación potenciométrica o amperométrica.

#### TITULACION DIRECTA DEL TORIO

La solución de nitrato de torio es acidificada por ácido nítrico y titulada por una solución tipo molibdato de amonio y usando  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN})_2$  . CO como indicador externo.

La adición de la solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  causa una formación lenta de un precipitado amorfo de molibdato de torio el cual es difícil separarlo por filtración.



El punto de equivalencia es alcanzado cuando aparece un color rosa al adicionar el indicador.

El método es relativamente rápido y puede ser usado para la determinación de torio en pequeñas cantidades o cantidades menores de 0.01g de  $\text{ThO}_2$ . La exactitud es negativa cuando se encuentran presentes tierras raras.

#### TITULACION INDIRECTA DEL TORIO.

En la determinación por titulación oxidimétrica, el torio es precipitado a partir de una solución de acetatos, como molibdato de torio, la precipitación es controlada por difenilcarbazide.

## MÉTODOS CLORIMÉTRICOS Y ESPECTOFOTOMÉTRICOS.

Aunque el número de reacciones coloridad de torio es bastante considerable, la mayoría no son suficientemente sensibles o selectivas, y solamente unas cuantas son usadas para la determinación clorimétrica.

La acción de ciertos reactivos orgánicos depende fundamentalmente de los grupos funcionales (grupos atómicos en las moléculas) (43) encontrándose con los reactivos incoloros solamente produce reacciones coloridad por iones elemento capaces de formar combinaciones atómicas, produciendo en efecto cromofórico.

Aquellos elementos que no forman dichas combinaciones de átomos pueden solamente formar reacciones coloridas con reactivos coloridos, la aparición de un color es entonces atribuido a la conversión de un radical del reactivo a un estado iónico.

El torio forma reacciones coloridas con reactivos coloridos con los cuales forman complejos que tienen grupos funcionales.

### 1.- DETERMINACION DE TORIO COMO COMPLEJO COLORIDO

Uno de los reactivos más usados para la determinación de torio es el toron también conocido como torin, torolón, naftarson o APANS.

Con el toron o 2-(2 hidroxil-3.6 disulfo-1naftil) benzenoarsénico la determinación de torio se verifica con un -

alto grado de sensibilidad en presencia de algunos elementos acompañantes de tierras raras.

La reacción de combinación en la reacción del toron y torio no al formar compuestos es de 1:2, las reacciones se verifican entre el  $\text{Th}^{4+}$  y los aniones divalentes formados por la disociación ácida del reactivo. La constante de inestabilidad del complejo es de  $K = (1.27 \pm 0.14) \times 10^{-10}$ .

Las soluciones de toron en ácidos dulces son de color naranja, las soluciones diluidas son amarillas.

En presencia de torio se forma un precipitado carmesí, o un color rojo en soluciones diluidas. En soluciones acéticas la presencia de tierras raras también produce color -- carmesí.

Aunque al reaccionar el titanio y el toron se produce un color rojo naranja pálido, la determinación de torio es posible bajo una cierta relación Th:Ti, sin embargo la solución a ser analizada deberá compararse con una solución tipo de Ti.

Grandes cantidades de zirconio puede primero ser extraídas por precipitación con ácido salicílico, puesto que el torio reacciona después que el Zr. ha sido separado cuantitativamente el Fe (III) también interfiere y puede ser primero reducido a Fe(II) por hidrocioruro de hidroxilamina.

Las proporciones o relaciones limitadas en las que el torio puede ser detectado por toron en presencia de elementos extraños son:

Th : Al	= 1:5000
Th : U	= 1:2000
Th: REE	= 1.2000
Th : Ti	= 100 - 200
Th : Zr	= 10 - 20
Th : Fe(III)	= 100 - 200
Th : Fe(II)	= 1.5000

Cuando tierras raras (REE), titanio, zirconio y fierro se encuentran presentes, la detección de torio es verificada por el mismo procedimiento usado cuando está presente el Zr y Fe ( es decir con ácido salicílico e hidrocioruro de hidroxil mina).

Cuando están presentes Zy ti es muy importante controlar la acidéz correcta en la separación , 5 gotas de HCl (grav.- esp.1.12) por 5 ml. de solución, debido a que al menor acidéz el torio es coprecipitado junto con el salicito de zirconio y de titanio, mientras que a mayor acidéz no precipita el zirconio.

Con el procedimiento anterior el torio puede ser detectado en cantidades pequeñas como 0.05 mg/ 5 ml de solución- en las reacciones 1:10:20:200:20 para Th:Ti:Zr:REE:Fe:U - respectivamente.

Este método es aplicable para minerales como torianita, - torita, monacita, alanita etc. después de descomponerlos por fusión con carbonato de sodio. La fusión con piro-sulfato deberá ser evitada debido a que el radical  $SO_4^{2-}$  interfiere en la detección del torio.

El reactivo mencionado ha sido también utilizado para la-

determinación espectrofotométrica en cantidades micrográficas de torio en muestras de monacita. El alto coeficiente de absorción de las soluciones del complejo torio-torón permanece constante por varias horas, decreciendo paulatinamente; por esta razón se recomienda realizar las mediciones espectrofotométricas dos horas después de haber preparado la solución.

## 2.- DETERMINACION DE TORIO POR NAFTAZARIN

---

( 5-8-dihidroxi-1,4 Nafquinona)

Cuando naftazarin se agrega a una solución de nitrato de torio ( en una relación molar de 2:1 se forma un complejo de color púrpura en el cual el torio existe como catión complejo.

Las soluciones de este complejo obedecen a la ley de Beer en un rango de concentraciones de  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  moles/litro el complejo es estable por varias horas.

Mientras que la curva de absorción de la solución roja de naftazarin en alcohol etílico absoluto tiene un máximo a 4875  $\text{A}^{\circ}$  y 5166  $\text{A}^{\circ}$ , y un punto de inflexión a 5500  $\text{A}^{\circ}$ , la curva para el complejo torio-naftazarin posee un máximo a 5700  $\text{A}^{\circ}$  y a 6185  $\text{A}^{\circ}$  y un punto de inflexión a 5375  $\text{A}^{\circ}$ , de acuerdo a la fig. (1).

De este modo el complejo absorbe luz en un rango donde el reactivo no lo hace y no es necesario ( como en el método empleando torón ) hacer correcciones por la luz absorbida por el reactivo.

La determinación espectrofotométrica es verificada con una solución 0.0021 M de nitrato de torio y una solución 0.0021 M de naftazarín en alcohol etílico absoluto.

El método es extremadamente sensitivo, pero la reacción con naftazarín no es selectiva para torio.

Iones de tierras raras así como iones zirconil, tit nil y - uranil, producen complejos coloridos con características análogas de absorción, por esta razón el torio puede solamente ser determinado en muestras que contienen dichos iones - después que han sido separados. Los métodos mencionados pueden ser usados para la determinación de torio en monacita y otros minerales que contengan torio y las tierras raras, ya que la separación de aquel de estas es relativamente fácil.

### 3.- DETERMINACION DE TORIO POR MORINA.

En este método 2 moléculas de morina combinan con un átomo de torio ( en soluciones ligeramente ácidas) para formar un complejo estable con una constante de disociación de  $K = 2 \times 10^{-10}$ .

Este complejo puede ser usado en métodos colimétricos y de fluorescencia, para la determinación de trazas de torio.

La sensibilidad de este método es de 0.1-0.2 de torio, en 50 ml. de solución.

## MÉTODOS DE FLUORESCENCIA

Los precipitados de torio con morin, ácido carmínico, fluorescen en luz ultravioleta.

La reacción entre cloruro de torio o nitrato y 1,4 amino-hidrooxiantraquinona, a un pH de 2 forman un precipitado morado, el cual dá una fluorescencia de rojo intenso en la luz ultravioleta y puede ser usado para la identificación de torio ( la máxima dilución es de 1.:125000; la sensibilidad es de 408 de Th)

Es muy importante que el pH mencionado sea cuidadosamente vigilado durante la terminación. Una lámpara de mercurio que produce una radiación de una longitud de onda de 3100  $\text{A}^{\circ}$  a 4000  $\text{A}^{\circ}$  es usado como fuente de rayos ultravioleta. Aunque praseodimio y galio demuestran solamente una fluorescencia muy débil bajo esas condiciones, su presencia - distorsiona los resultados ( obteniéndose resultados altos).

Zr y Fe (III) que reducen la intensidad de la fluorescencia de torio también interfieren. Ce, Ag, Au y Hg, actúan como oxidantes y descomponen el reactivo.

La fluorescencia es extinguida por fosfatos, fluoruros y sulfatos. Los iodatos, arseniatos, oxalatos, molibdatos y tungstatos causan la precipitación de torio.

Li, Na, K, Rb, Cs, ~~Cu~~, Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Cd, Al, REE ( del subgrupo del cerio excepto el Pr) In, Ta, Zr, Hf, Sn, Pb, Bi, Sb, Cr, Mn, Co, y Ni, no interfieren ( 42).

### DETECCION ESPECTROGRAFICA DEL TORIO

No obstante los estudios detallados del torio con varias longitudes de onda, los métodos de análisis espectrográfico no son muy usados para la determinación del torio. Por lo que únicamente me limito a nombrar las longitudes de onda más utilizadas para la determinación de torio y que son :  $2832.32 \text{ \AA}$  y  $2837.30 \text{ \AA}$ .

Entre los elementos que interfieren en la detección por los valores de longitud de onda cercanos al de torio se nombran en la tabla (III)

La determinación de torio en presencia de grandes cantidades de los elementos que interfieren se recomienda verificarla por espectrografía de rayos X.

En cada caso de pequeñas cantidades de torio, el cerio es usado como elemento comparante, en cuyo caso se recomienda usar los siguientes valores de longitud de onda:

#### LINEA Th ( $\text{\AA}$ )

2704.05

2837.3

2870.41

#### LINEA Ce ( $\text{\AA}$ )

2696.08

2830.89

2896.73

## MÉTODOS DE EXTRACCIONES DE TORIO DE LOS ELEMENTOS ACOMPAÑANTES

### 1.- EXTRACCION DEL TORIO DE LAS TIERRAS RARAS

Los métodos de separación del torio de las tierras raras están basados en algunas diferencias existentes entre esos elementos con respecto a las siguientes propiedades físicas y químicas: basicidad, solubilidad de sus compuestos, volatilidad de los mismos, comportamiento ante los solventes orgánicos.

El comportamiento del cerio (IV) es semejante al del torio.

### 2.- EXTRACCION BASADA EN LA DIFERENCIA ENTRE BASICIDAD DEL TORIO Y LAS TIERRAS RARAS.

La basicidad de los elementos están asociados con la tendencia de ceder o aceptar electrones, y esto depende del tamaño del catión y del valor de su carga positiva.

En las tierras raras un aumento en el número atómico origina una disminución gradual del radio iónico, por lo que la atracción entre los grupos hidroxil y el ion aumenta y la basicidad disminuye de lantano a lutecio. Con el Ce(IV) los grupos hidroxil son más difícil de liberar debido a la influencia de carga.

El radio iónico del torio es más grande que el del cerio (cuatro) para la misma carga (0.99A<sup>0</sup> para Th y de 0.92A<sup>0</sup> para Ce (IV) por lo tanto el torio ocupa una po

sición entre Sc y Ce (IV) en la serie: La-Lu, Sc,Th (Ce (IV)).

La precipitación del hidróxido de torio se verifique a un pH de 3.6 mientras que las tierras raras son -- precipitadas en un rango de pH de 6.2-8.4. el Ce(IV) es una excepción ya que la precipitación del hidróxio do correspondiente se verifique a un pH de 3.

Como resultado en estas diferencias de basicidad es - que el torio es separado de las tierras raras por un ajuste en el pH de la solución y por una selección de reactivos adecuados ( 14,15,25,26,40).

### 3.- SEPARACION POR AMONIACO, OXIDOS METALICOS,CARBONATOS.

Para la separación del torio de las tierras raras son usados el amoníaco e hidróxidos de alcalinos, encontrándose también los óxidos de ciertos metales como - ZnO, CuO, PbO, ZnCO<sub>3</sub>, los cuales producen una concentración apreciable de iones hidroxil. Los óxidos y -- carbonatos mencionados como óxido cuproso y carbonato de magnesio pueden ser usados para la extracción cuantitativa del torio de las tierras raras. Antes de emplear cualquier precipitante es recomendable separar el Zr, y el Ce (IV) reducirlo, la emterminación es generalmente completada por la precipitación de torio como hidróxido o como oxalato ( 32,36,38,40).

#### 4.- EXTRACCION BASADA EN LA DIFERENCIA ENTRE LAS SOLUBILIDADES DE TORIO Y COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS.

De los métodos basados en las diferencias entre las solubilidades del torio y tierras raras los más usados son aquellos en que el medio es fuertemente ácido.

Con estos métodos es posible separar las tierras raras y la cantidad de impurezas absorbidas sobre los precipitados de torio es reducida a un mínimo. El Ce(IV) debe ser reducido a su forma trivalente (25, 27,32,35,40).

#### METODOS DE EXTRACCION PARA LA SEPARACION DEL TORIO DEL ESCANDIO.

##### EXTRACCION POR AMONIACO EN PRESENCIA DE TARTRATO DE AMONIO.

Este método está basado en la precipitación del doble tartrato de escandio y amonio por adición de amoníaco, estando presente el ácido tartárico y con calentamiento. La separación se logra después de la repetición del proceso las veces que sea necesario. Las tierras raras del subgrupo del cerio permanecen en solución junto con el torio, la extracción de este se logra después de la descomposición del ácido tartárico y con calentamiento. La separación se logra después de la repetición del proceso las veces que sea necesario. Las tierras raras del subgrupo del cerio permanecen en solución junto con el

torio, la extracción de éste se logra después de la descomposición del ácido tartárico.

#### MÉTODOS DE EXTRACCIÓN PARA LA SEPARACIÓN DEL TORIO DEL URANIO

El uranio es tetravalente tiene propiedades químicas muy similares a la del torio, esto se debe a que en parte los radios atómicos de ambos elementos son muy cercanos ( $0.93 \text{ \AA}^0$  para U y  $0.99 \text{ \AA}^0$  para Th) y sus rejillas atómicas son análogas. De igual manera el Th y U (IV) forman fluoruros insolubles y oxatos insolubles, por otro lado el U (IV) difiere en cuanto a solubilidad de alguno de sus compuestos, en cuanto a la naturaleza de sus distribuciones entre agua y solventes orgánicos inmiscibles en agua. Estas diferencias forman las bases para lograr la separación del torio del uranio.

#### EXTRACCIÓN DE TORIO POR ÁCIDO OXÁLICO U OXALATO DE AMONIO

Se forma un complejo de uranio y ácido oxálico con fórmula  $\text{H}_2(\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ , formando con el exceso de ácido oxálico u oxalato de amonio y las sales de uranilo mientras el torio es precipitado como oxalato. El precipitado torio no se encuentra totalmente libre de las tierras raras ya que se encuentran presentes los oxalatos de tierras raras del subgrupo del itrio (I).

Utilizando como precipitante el oxalato de amonio se obtienen resultados menos satisfactorios que cuando se utiliza ácido oxálico.

Pequeñas variaciones en el método, tales como hervir la -

solución con un gran exceso de ácido oxálico de amonio y separando el oxalato de torio inmediatamente después de enfriar la solución no aumenta la eficiencia del método.

Por lo tanto para la separación cuantitativa del torio en uranio presente se recomienda que el filtrado sea tratado con ácido sulfúrico, siendo precipitados los sulfatos de torio y tierras raras con alcohol.

#### EXTRACCION DE TORIO POR ACIDO FLUORHIDRICO.

Este método basado en la precipitación del torio como fluoruro, da resultados muy satisfactorios y es usado para el análisis de broggerita, uranita, euxenita, plicrasa, samarskita, para la separación de pequeñas cantidades de torio e en grandes cantidades de uranio, es recomendable que la mayor parte del uranio sea separada primero con éter.

#### OPERATORIA:

300 ml. de solución de nitrato son calentados hasta ebullición en un recipiente de platino. El recipiente es trasladado a una planca caliente y se le adiciona unas cuantas gotas de HF. La mezcla es dejada en reposo por 24 hs.

El precipitado formado es separado por filtración y el residuo es calcinado y pesado como  $\text{ThO}_2$ .

Una cierta cantidad de ácido sulfúrico es adicionada al filtrado y la mezcla es evaporada hasta sequedad para expeler el HF. El residuo es disuelto en 300 ml. de agua que contiene unas gotas de  $\text{HNO}_3$  y una cierta cantidad de nitrato

to de amonio, calcinado y pesado como  $U_3O_8$ .

Algunos otros métodos de extracción del torio son la extracción por éter y por nitrometano.

#### EXTRACCION DE TORIO DEL FIERRO PRESENTE

##### SEPARACION DEL TORIO POR ACIDO OXALICO

El fierro soluble trivalente, con ácido oxálico se forma un complejo soluble, posiblemente el reactivo primero forma el complejo de fierro, precipitando los oxalatos poco solubles de torio y de tierras raras, una precipitación cuantitativa de torio y tierras raras, no se verifica en presencia de grandes cantidades de Fe(III). Ocurre lo mismo si se adiciona una gran cantidad en exceso de ácido oxálico, manteniendo en reposo los precipitados por un tiempo prolongado.

Fe (II) precipita junto con torio, sin embargo una separación parcial es posible, si la cantidad de Fe(II) es baja y si la precipitación se verifica en un medio clorhídrico concentrado.

#### EXTRACCION DEL TORIO DEL ALUMINIO

##### SEPARACION DEL TORIO POR ACIDO OXALICO

Debido a la reacción del ácido oxálico con el aluminio se forma un complejo que contiene el anión:  $(Al(C_2O_4)_3)$ .

En presencia de grandes cantidades de aluminio el torio no es precipitado cuantitativamente, los metales alcalinos interfieren con la separación del torio.

#### SEPARACION POR ACIDO FLUORHIDRICO

Este método puede ser usado, si la solución a ser analizada no contiene sales de metales alcalinos, ya que de ser así se formaría el fluoruro doble soluble de aluminio metal alcalino.

#### EXTRACCION DEL TORIO DEL TITANIO

##### SEPARACION POR ACIDO OXALICO

El titanio y el zirconio en un exceso de ácido oxálico forman un complejo soluble, precipitando los oxalatos de torio, tierras raras, itrio y escandio.

##### SEPARACION POR ACIDO FLUORHIDRICO

Con este método se forma el complejo soluble de titanio y zirconio.

Las sales de los metales alcalinos interfieren en la separación por lo cual se recomienda el tratamiento inicial con amoníaco, para separarlos, de otra manera se forman los fluoruros dobles muy pocos solubles de titanio metal alcalino o zirconio-metal alcalino. Este método es usado para la separación de pequeñas cantidades de torio, en grandes cantidades de titanio y zirconio.

#### EXTRACCION DE MESOTORIO Y RADIOTORIO EN MINERALES DE TORIO

##### ARENAS MONACITICAS.

Estas transformaciones del torio están presentes en el residuo de la disgregación con ácido sulfúrico siendo necesario agregar sales de bario o de plomo, para disminuir la

solubilidad de los sulfatos.

Las sales radioactivas resultantes contienen cloruro de radio; la concentración mayor de las radiaciones provienen del mesotorio cuya vida media es mucho más corta que la del radiotorio. ( ver tabla IV y V ).

Según se puede apreciar en la serie del torio (13) al cabo de 5 años y medio, la mitad del mesotorio se convierte en radiotorio que a la vez en dos años se reduce a la mitad y así sucesivamente prosigue la degradación de la serie radioactiva.

En cuanto a los otros isotopos tienen una vida media muy breve que al cabo de un mes de haber obtenido el radiotorio existe un equilibrio radioactivo con los otros isotopos.

En la desintegración del mesotorio y radiotorio, la actividad del primero en radiaciones va aumentando en el transcurso del tiempo hasta agotarse el mesotorio I, en cambio la disminución de radiaciones del mesotorio II se vé compensado por el aumento de radiaciones que experimenta el producto como resultado de la forma radioactiva.

Tanto el mesotorio como el radiotorio frecuentemente se encuentran mezclados en las preparaciones comerciales, teniendo pequeñas cantidades de radio manifestando su presencia por las radiaciones constantes.

#### SEPARACION DEL MESOTORIO DEL RADIOTORIO

Para verificar la separación se realiza tomando en cuen-

ta que el mesotorio posee las propiedades de los elementos alcalinos, mientras que el radiotorio posee propiedades -- del torio , para lo cual, tratando la mezcla con amoníaco con adición previa de sal de torio, hierro, o aluminio, -- precipite el radiotorio junto con el mesotorio II mientras que en la solución queda el mesotorio (II).

## DESCOMPOSICION QUIMICA DE LOS MINERALES DE TORIO

La selección del método para la descomposición de un mineral no depende únicamente de la composición química del mineral, sino también del contenido del torio presente. En el análisis de muestras con plejas como en el caso de la monacita. La muestra después de la trituration y molienda necesaria es sujeta a una separación magnética, obteniéndose 3 productos:

- a) Producto fuertemente magnético : Ilmenita
- b) Producto debilmente magnético : monacita
- c) Producto no magnético: zircón, cuarzo, rutilo, granate.

Después que ya de tienen los productos concentrados se procede a la descomposición química del mineral.

### MINERAL CON FOSFATOS

Tal es el caso de la monacita y la xenotima. Son descompuestos con ácido sulfúrico concentrado y ocasionalmente con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. Cuando la muestra problema es descompuesta con ácido sulfúrico el exceso de éste no debe ser extraído por evaporación debido a que el sulfato de torio es mucho más soluble en una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico libre que en una solución de bajo contenido ácido. El producto obtenido después del tratamiento con ácido sulfúrico es disuelto con agua fría y el residuo insoluble es separado y tratado de nuevo con  $H_2SO_4$  o por fusión con bisulfito sódico. Si el HF es utilizado junto con  $H_2SO_4$  para descomponer la muestra, se re

comendable que el producto sea disuelto con agua acidificada con  $H_2SO_4$ .

La descomposición de monacita por  $H_2SO_4$  presenta dificultad no sólo por la posible formación de sulfatos muy poco soluble, sino también por el largo tiempo de operación (5-8H). por esta razón a veces se recomienda el uso de ácido perclórico en lugar del sulfúrico, logrando la descomposición en menor tiempo. El color amarillo de la solución aparentemente asociado a la presencia de  $Ce(IV)$  es fácilmente anulado por la reducción de este elemento por sales de hidracina. La monacita es a veces descompuesta por fusión con hidróxido de sodio y carbonato de sodio con bifluoruro de potasio, - los mejores resultados se obtienen, usando carbonato de sodio debido a que con grandes cantidades de mineral, las sales de potasio son fuertemente absorbentes en los precipitados e interfieren en los posteriores procesos analíticos.

#### MINERAL CON SILICATOS

TORITA, ORANGITA, Gadolinita, allanita.

Generalmente se logra descomponer el mineral por evaporación doble o triple con HCl concentrado. El residuo seco es humedecido por HCl y diluido con agua, se separa el ácido salicílico, filtrándose el precipitado y el licor es tratado bajo condiciones especiales con  $H_2S$ . El exceso de  $H_2S$  es eliminado por ebullición, precipitándose el torio y las tierras raras por adición de ácido oxálico.

Esta clase de minerales son fácilmente descompuestos por -

fusión con NaOH. (30,34)

#### MINERALES CON OXIDOS

Contienen grandes cantidades de torio y son difíciles de descomponer por  $H_2SO_4$ , por esta razón se recomienda la descomposición por fusión, ya sea con bisulfato de potasio (o sodio) o con piro sulfato.

Las sales de potasio que poseen un alto punto de fusión y por lo tanto un efecto más fuerte, son usadas para la descomposición de minerales difíciles.

En la fusión algo de platino puede quedar disuelto, del recipiente utilizado para llevarla a cabo, para lo cual es necesario extraer el platino, para el caso en que se vaya a analizar el Fe colorímetricamente.

A veces los óxidos son descompuestos por cloración a 420°C

#### MINERALES CON FLUORUROS

Para este tipo de minerales se logra la descomposición por tratamiento con  $H_2SO_4$  concentrado.

#### MINERALES CON TANTALOS, NIOBATOS Y TITANONIOBATOS.

Fergusonita, samarskita, itritantalita, policrasa.

Son descompuestos por fusión con bisulfatos alcalinos o piro sulfatos por tratamiento con HF, por cloración.

En la descomposición por fusión con bisulfato de sodio el residuo es humedecido con  $H_2SO_4$  y calentado, el residuo es enfriado y humedecido con agua, disuelto en un gran volumen de agua y calentado a ebullición por varias horas.

Como resultado de la hidrólisis el Ti, Nb y Ta, son precipitados.

De la solución se determina el Ti por  $H_2O_2$  el precipitado es separado por filtración y por adición de amoníaco se precipitan los hidróxidos de torio, tierras raras, zirconio, Fe. etc.

Los cloruros de los siguientes elementos son volatilizados cuando se utiliza el método de cloración.

Nb (V), Ta(V), Ti(IV), V(IV), Hf(IV), Zr(IV), Sn(IV), Sb (III), Al, Fe(III), Cr (VI), Si, Be. El residuo contiene los cloruros de torio, tierras raras, metales alcalinos, así como de los metales no volátiles y ácido salicílico. ( tabla VI).

#### TRATAMIENTO DE BENEFICIO DE LAS ARENAS MONACITICAS PARA OBTENCION DE TORIO.

Para obtención a nivel industrial de compuestos de torio una de las materias primas más utilizadas es la monacita, y sus arenas respectivas. Esta materia prima debe ser sometida a operaciones de concentración. ( Incluye concentración gravimétrica y concentración magnética) y de lavados, hasta obtener un porcentaje de Torio 5-6% Tierras ceríticas 60%.

Estando como impurezas, granate, rutilo, titanio, hierro, zirconio, tierras ítricas, plomo.

Una vez obtenidos los productos con las concentraciones

requeridas se procede a la disgregación ácida con la cantidad de ácido sulfúrico necesaria y elevando la temperatura a  $300^{\circ}\text{C}$ , se procede a una dilución con agua helada - disolviendo los sulfatos de torio y de los elementos trivalentes raros, los cuales son solubles en la solución quedando en el residuo sílice, zircón, hierro, titanio...

#### ENRIQUECIMIENTO POR EL METODO DEL FOSFATO

El fosfato de torio se precipita debido a su poca solubilidad, al adicionar a la solución sulfúrica, amoníaco verificándose la neutralización. Es de suma importancia mantener controlada la acidéz, la concentración y la temperatura del líquido. La precipitación ocurre con un arrastre de tierras ceríticas.

El precipitado obtenido se lava por decantación, procediendo al filtrado, se disuelve el precipitado con ácido clorhídrico, precipitándose de nuevo con ácido oxálico, el oxalato de torio con las tierras trivalentes.

El objeto de esta separación es de lograr la separación del torio del ácido fosfórico, aunque en la precipitación de los oxalatos no pueden librarse totalmente del ácido mencionado.

Los oxalatos se filtran lavándose con solución caliente de carbonato de sodio, pasando a la solución del torio con las tierras ítricas, la solución se acidula con HCl, volviendo a precipitar el torio con ácido oxálico.

El precipitado se calienta a ebullición con sosa para convertirlo en hidrato que se filtra, disolviéndolo en HCl y después con  $H_2SO_4$ , para mantener el torio como sulfato, para su posterior purificación, debido a que se encuentran pequeñas cantidades de tierras itricas y ácido fosfórico, ácido silícico.

Los sulfatos son sometidos a procesos de cristalización - obteniéndose un sulfato menos soluble a temperatura ambiente que los sulfatos de cerio y demás elementos trivalentes; éste proceso de cristalización es realizado hasta obtener sales puras. Una adición en exceso de ácido sulfúrico trae como consecuencia la no separación de los metales trivalentes del torio, debido a la insolubilidad de éste en medio fuertemente ácido.

El torio puede verificársele una prueba para determinar su pureza.

Se disuelven 2 gramos de la sal de torio en 10 ml. de agua adicionando carbonato de sodio con unas gotas de peróxido de torio que si es puro, es de un color blanco y de color amarillo si posee cantidades pequeñas de cerio.

El torio empleado en la generación de energía atómica debe poseer una pureza muy alta, y para lograr dicha pureza se puede utilizar el proceso de la electrólisis, de una mezcla fundida de fluoruro de torio y cloruros de sodio y de potasio. En el cátodo se obtiene un producto de mezcla de cristales metálicos de torio con electrolito solidificado.

La operación debe poseer las siguientes condiciones de trabajo:

Densidad de corriente 20 Amp/dm<sup>2</sup>  
 Temperatura 800°C.

El producto obtenido se reduce en pedazos 10-15, pasándose a los molinos adicionando agua para lograr la separación del metal y del electrolito solidificado.

La masa obtenida se pasa a unos separadores hidráulicos, distribuyéndose posteriormente en mesas de concentración Wifley, obteniéndose 3 productos:

- 1).- polvo de torio totalmente desprovisto de electrolito.
- 2).- Un producto intermedio que pasa nuevamente a ser tratado a la electrólisis.
- 3).- Lodos que contienen insolubles los cuales se tratan químicamente (2).

#### PROCESO DE EXTRACCION DE TORIO A PARTIR DE LA ALLANITA

U ORTIRA.

#### PARTE PRACTICA.

ANALISIS GRANULOMETRICO:

MALLA	ABERTURA mm	PESO gr
60		100
80		900

#### TRATAMIENTO ANALITICO DE MINERAL DE ALLANITA

El mineral molido hasta obtener los valores dados en el -

análisis granulométricos mencionado, se descompone con HCl conc.(1.3.1. gr.esp.1.2)

Debido a la naturaleza de la reacción que es exotérmica se evita el aclaramiento ( en la parrilla eléctrica) - siendo indispensable mantener un tiempo de reacción de 8 h. con agitación continua para lograr un ataque efectivo. Se diluye el doble volumen inicial, sedimentando se los insolubles con ayuda de un floculante ( Arofloc) y separándoles por filtración con lavados de agua clorhídrica de 4% aunque el filtrado salga incoloro). Se diluye la solución caliente (700g en 2lt.dea gua) dándose un tiempo de precipitación ( 4H ) precipitándose así los oxalatos de torio, tierras raras e itrio, con impurezas de Fe, Al, Ca.

Se separan los oxalatos obtenidos se secan y calcinan a 700°C, recomendándose iniciar con mufla fría. Obtenidos se pesan , sometiéndose a otra disgregación ácida con HCL (208 ml gr.esp.1.2) en la parrilla eléctrica, se diluye con agua (2.5 l ) controlándose la acidez de la solución con NaOH ( ligeramente ácido).

Se adiciona el tiosulfato de sodio en solución caliente ( 58 grs.en 150 ml) de agua agitándose para acelerar la eacción, dejándose finalmente en reposo 24 hs El precipitado formado de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  con ciertas impurezas de tierras raras. En el filtrado de éste, se encuentran las tierras raras, itrio con impurezas de Fe Al, Ca.

### PURIFICACION DEL TORIO

La purificación se verificó con reprecipitación ( unas 3 veces) del hidróxido del torio por el método del tig sulfato de sodio, lográndose de esta manera la eliminación de las impurezas.

Con el filtrado se procede al tratamiento para la obtención y separación de las tierras raras por una secuencia de cristalización fraccionada.

### ANALISIS QUIMICO DEL MINERAL DE ALLANITA

Yacimientos encontrados en Oaxaca, México.

SiO <sub>2</sub> . . . . .	33.44 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17.01 %
OTTR . . . . .	14.38 %
CaO . . . . .	13.98 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13.45 %
P.I . . . . .	5.15 %
ThO <sub>2</sub> . . . . .	2.35 %
MnO <sub>2</sub> . . . . .	0.26 %

NOTA: OTTR=Oxidos totales de tierras raras  
PI=Pérdidas por ignición.

Falta la página 65

### COMPUESTOS DE TORIO.

Hasta 1949 se pensaba que el torio podría existir solamente en estado tetravalente, más sin embargo la preparación de sus cloruros, bromuros, ioduros inferiores como  $\text{ThCl}_2$ ,  $\text{ThBr}_2$ ,  $\text{ThBr}_3$ ,  $\text{ThCl}_3$ ,  $\text{ThI}_2$ ,  $\text{ThI}_3$ , así como los compuestos similares formados con azufre, nitrógeno, carbón, hidrógeno, muestran que bajo ciertas condiciones el torio puede también existir en estado bivalente y trivalente.

El fluoruro de torio con valencia inferior no ha sido aún preparado (23).

CARBURO DE TORIO: No es un producto comercial muy impor-

$\text{ThC}_2$  tante a causa de su alta proporción de reacción con el agua. Ha sido producido como un producto intermedio en la preparación de compuestos de torio anhidro, -- particularmente los haluros.

Debido a su compatibilidad con el grafito moderador de elementos y a su alta estabilidad térmica en una atmósfera de gas --- inerte, se ha incorporado a un diseño de reactor nuclear a alta temperatura, el -- carburo del elemento torio en cuestión obtenido en este reactor a temperatura de -  $1400^{\circ}\text{C}$  al hacer reaccionar el  $\text{ThO}_2$  con el C, cubriendo las partículas con grafito por pirólisis de una corriente de meta no.

CARBONATOS DE TORIO: La adición de carbonatos alcalinos

o de amonio a las soluciones de torio , precipitan un carbonato básico cuya fórmula es aproximadamente  $\text{ThCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , soluble en un exceso de precipitante, en exceso de carbonatos alcalinos al lograr disolver el carbonato de torio se forma un complejo de  $\text{Na}(\text{Th}(\text{CO}_3)_5) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2(\text{Th}(\text{CO}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

CLORURO DE TORIO: ( $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

Es preparado al disolver el hidróxido de torio en HCl y evaporado la solución. En frío forma cristales aciculares blancos, muy solubles en agua (pto. de fusión a  $-770^\circ\text{C}$  y punto de ebullición a  $921^\circ\text{C}$ ). La forma anhidra no puede ser formada por separación de las aguas de cristalización  $\text{ThCl}_4$  anhidro es formado por separación de las aguas de cristalización.  $\text{ThCl}_4$  anhidro es formado por la acción de fosgéo a tetracloruro de carbono con óxido de torio calentado.

Se nombran hidratos normales con 6,7,8,9, moles de agua de composición siguiente:



Salas dobles anhidras de metales alcali-

nos con fórmula:  $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{MCl}$  pueden ser formados a partir de una mezcla de fusión con los cloruros alcalinos. Con Rb y Cs se forman compuestos de AMC (metal alcalino). Las sales dobles hidratadas han sido preparadas por evaporación de una solución que contiene una mezcla de las dos sales. Con sodio y potasio la relación de torio-metal es de 1:1, pero con Rb y Cs la relación es de 1:2. La relación molar de agua es de 8,9 por mol de torio.

#### FLUORURO DE TORIO: ( $\text{ThF}_4$ )

Es de una importancia comercial bastante grande a partir de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con HF. Es menos soluble que las tierras raras en agua y en soluciones ácidas. Cuando los cristales se secan al aire se obtiene un producto de fórmula  $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , fácilmente pierde 6 moles de agua cuando se calienta a  $100^\circ\text{C}$ , cuando al vacío a temperaturas ambiente se forma  $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Calentando a  $250^\circ\text{C}$  se origina una parcial dehidro-fluorinación a  $\text{Th}(\text{OH})\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y calentando a una temperatura más elevada se leege a formar el  $\text{ThOF}_4$ . El  $\text{ThF}_4$  puede ser completamente dehidrofluorado a  $900^\circ\text{C}$

por el paso de una corriente de vapor sobre  $\text{ThF}_4$ . El proceso inverso en el cual el  $\text{ThO}_2$  es transformado a  $\text{ThF}_4$  anhidro a un rango de temperaturas de  $260-566^\circ\text{C}$ , es de gran importancia comercial.

Las sales de la fórmula general  $M_n\text{ThF}_{4n}$  -  $(4M+4)$  (metal alcalino) se han preparado por adición de MF a la solución que contiene iones de torio. Los más comunes son  $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , compuestos con  $n=2$  o  $n=4$  han sido identificados después de fundir con fluoruro de sodio y fluoruro de potasio.

Estos compuestos son poco solubles en agua.

Haciendo reaccionar el  $\text{ThF}_4$  con hidróxidos alcalinos se forma el compuesto siguiente:  $\text{Th}(\text{OH})_4$ .

HIDRURO DE TORIO Calentando el torio metálico en hidrógeno entre  $400-600^\circ\text{C}$  se forman los dihidruros  $\text{ThH}_2$ .

A  $100^\circ\text{C}$  el dihidro absorbe hidrógeno, formando el  $\text{ThH}_{3-4}$ .

A temperaturas superiores de  $700^\circ\text{C}$  el hidruro se separa del torio metálico.

Los hidruros de torio cuando son puros ,

reaccionan lentamente con el agua, incendiándose inmediatamente en el aire (28).

HIDROXIDO DE TORIO. ( Th (OH)<sub>4</sub> . xH<sub>2</sub>O )

Las sales de torio son precipitadas en forma de hidróxidos por los álcalis caústicos amoníaco, tiosulfato, de sodio, algunos óxidos metálicos y bases orgánicas débiles (piridina, anilina, quinolina, fenilhidrazina, xilidina y hexametenetetramina).

Es un compuesto soluble en ácidos minerales o en un exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formando las sales correspondientes.

El hidróxido de torio en estado de sol y de gel, puede ser formado por hidróxido de torio peptizado con una solución de nitrato de torio o cloruro de torio,

IODATOS DE TORIO: ( Th (IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> )

Se prepara por adición de ácido iódico a una solución de una sal de torio soluble. La sal insoluble 4Th(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> . KIO<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O se forma cuando se adiciona KIO<sub>3</sub> a una solución de ácido nítrico y de una sal de torio. Se forma el iodato de sodio se precipita, poseedor de un color blanco cristalino, y casi insoluble en medio nítrico,

lo cual lo diferencia de los iodatos de tierras raras.

#### IODUROS DE TORIO ( $\text{ThI}_4$ )

Se preparan al hacer reaccionar el torio metálico con iodo, o por la reacción de un hidruro de torio con ácido iodhídrico. El punto de fusión es de  $576^{\circ}\text{C}$  y su punto de ebullición es de  $837^{\circ}\text{C}$ . El ioduro de torio anhidro es fácilmente descompuesto por calentamiento o por la acción de la luz. Por tratamiento de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  con HI sin solución alcohólica se transforma el  $\text{ThI}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

#### OXISULFURO DE TORIO.- $\text{ThOS}$

Es preparado por calentamiento de torio con  $\text{Cs}_2$  o por calentamiento  $\text{Th}(\text{SO}_4)_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ . El compuesto puede tener una coloración amarilla en sus cristales, o puede ser un polvo color café dependiendo del método de preparación. El polvo espontáneamente se incendia al aire, pero cuando se forma un sólido sinterizado formado en vacío o un gas inerte es estable en el aire.

#### OXIDOS DE TORIO $\text{ThO}_2$

Obtenido por calcinación de hidróxido, sul

fato, nitrato, etc. Es poseedor de un color blanco cuando es puro, es casi insoluble en los ácidos y en agua; para disolverlo es necesario transformarlo en sulfato por evaporación con  $H_2SO_4$  concentrado o por fusión con bisulfato de sodio.

La estructura del óxido de torio, es diferente dependiendo de la sal utilizada para obtenerlo. Así, por ejemplo mientras el óxido obtenido por calcinación de sulfato es compacta, la obtenida por calcinación de nitrato es grumosa. Calcinando a grandes temperaturas el óxido obtenido, se dificulta más su disolución, siendo necesario a veces tener que fundir con bisulfato de potasio.

El óxido de torio se descompone en HCl o  $HNO_3$  moderadamente concentrado conteniendo pequeñas cantidades de HF (0.0.-0.05 M) o con ácido fluorsilícico.

El óxido de torio tiene un punto de fusión de  $3200^{\circ}C$ , y un punto de ebullición de  $4200^{\circ}C - 4500^{\circ}C$ .

#### OXALATOS DE TORIO ( $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ )

Este compuesto desempeña un papel muy importante en la obtención de las sales de

torio. En la práctica se recomienda disponer de un hexahidrato con cristalización tetragonal, el grado de solubilidad depende del exceso de ácido oxálico y del ácido libre, la solubilidad mínima es de 4 mg/l a 5% de ácido oxálico y 5% de ácido nítrico.

La reacción no separa el torio de las lantanonas que precipitan cuantitativamente a esta acidéz. El oxalato de sodio es soluble en soluciones de oxalato de amonio y es descompuesto por los álcalis. Los oxalatos de metales alcalinos forman una sal doble de la forma  $\text{NaTh}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cuando el oxalato sódico se seca al aire se forma el Hexahidrato, el cual se convierten a bihidrato por calentamiento a  $100^\circ\text{C}$ . Se descompone a  $800-850^\circ\text{C}$  para formar el óxido.

#### NITRATO DE TORIO.- $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

Es un producto comercial comunmente conocido.

Para conseguir la disolución del oxalato de torio en ácido nítrico para formar el nitrato de torio, es necesario hervirlo -- junto con el ácido mencionado con un sistema de un refrigerante de reflujo .

Otro procedimiento para lograrlo es utilizando ácido nítrico fumante ( tiene un exceso de  $\text{NO}_2$ ) adicionando unas gotas - de permanganato de potasio que actúa como catalizador.

A partir del óxido de torio obtenido por la calcinación del oxalato de torio, se obtiene el nitrato de torio por reacción del óxido de torio con ácido nítrico -- hirviendo.

#### FOSFATO DE TORIO ( $\text{Th}_3 (\text{PO}_4)_4$ )

Las sales de torio son separadas por el ácido fosfórico o por los fosfatos alcalinos, en forma de precipitados voluminosos, solubles en soluciones de oxalatos y de carbonatos alcalinos, así como en ácidos minerales. Se precipitan de una solución ácida diluyendo con agua o neutralizando la solución ácida.

#### SUBFOSFATOS DE TORIO ( $\text{Th} (\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ )

Es un compuesto completamente insoluble en agua y en ácidos minerales.

#### SULFATO DE TORIO ( $\text{Th} (\text{SO}_4)_2$ )

Una de las formas de obtención es la siguiente: Se obtiene evaporando el bióxido de torio con ácido sulfúrico concentrado

do a 500°C empieza a descomponerse el anhidrido. Es fácilmente soluble en agua a 0°C. al calentar dependiendo de la temperatura a la que se verifique, se desprenden hidratos con 2,4,9 moles de agua. Se observan presencias inestables con 6 y 8 moles de agua.

Otra de las formas de obtener el sulfato de torio es: al reaccionar el sulfato de potasio con el torio se produce un ligero enturbamiento, al transcurrir un -- cierto tiempo todo el torio presente se precipita en forma de sulfato doble de torio y potasio, con las propiedades de ser difícilmente soluble en HCl diluido y muy lentamente soluble en agua, a diferencia de las tierras raras itricas - el sulfato de torio no produce esta reacción debido a la alta solubilidad de la al doble formada. Solubilidad del - sulfato de torio en  $H_2SO_4$  (12.6N) a 25°C en 100 grs. de líquido se disuelven:  
 0.0396 gra. de  $ThO_2$  = 0.0636 gra. de  $Th(SO_4)_2$

Solubilidad del Sulfato de torio a 25°C en agua.

En 100 gr. de líquido se disuelven :

Compuesto	Sulf.Anhidro	Oxido
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.593 grs.	1.015gr/ $\text{ThO}_2$

y por último 100 grs. de agua disuelven las siguientes cantidades de solución anhidra - en gramos

Compuesto	14-18°	25-35°	42-55°
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.38(15°)	1.85(25°)	3.71 44°

## METALURGIA DEL TORIO

El torio metálico es bastante dúctil y maleable, con un lustre argentífero que desaparece al contacto prolongado con el aire.

El torio metálico finamente dividido es piróforo al aire. Reacciona lentamente con el agua a una temperatura de  $100^{\circ}$  C, aumentando la cinética de la reacción al aumentar la temperatura, de tal manera que a  $315^{\circ}$  C la velocidad de -- reacción es bastante considerable.

El torio forma reacciones con los siguientes metales

Fe	Ca	Ni	Cu
Au	Ag	B	Pt
Mo	W	Ta	Zn
Bi	Pb	Hg	Na
Be	Si	Se	Al

( 17,49.

El torio con un punto de fusión de  $1690^{\circ} \pm 10^{\circ}$  es muy activo a elevadas temperaturas, es contaminado al contacto con el aire y por reacción con el material del recipiente donde se encuentre.

Los métodos de producción del torio metálico son los siguientes: ( 33,41,44,48,49).

- a).- Reducción de óxido
- b).- Reducción de haluros
- c).- Electrólisis de sales
- d).- Descomposición termal de haluros.

a).- REDUCCION DE OXIDOS: Analizando la tabla (VII) donde se norma la energía libre de las reacciones asociadas con la reducción del óxido y otros compuestos de torio con agentes reductores comunes, se notará que la reducción gaseosa del óxido con hidrógeno no es factible a  $2500^{\circ}\text{C}$ . El estudio del equilibrio de  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  en el sistema  $\text{Th}/\text{ThO}_2$ , se ha establecido que conteniendo una parte de agua en  $4 \times 10^5$  es improbable reducir el óxido.

La reducción carbo-térmica ha sido el método aplicable menos común. Sin embargo la reducción a elevadas temperaturas y alto vacío es factible.

La reducción metalo-térmica del óxido es recomendable verificarla con calcio en lugar de magnesio o sodio.

La ventaja de este proceso es su simpleza y la relativa carencia de peligro. El calor de la reacción del calcio con toria ( $\text{ThO}_2$ ) es de  $8\text{k cal/at. g de Th}$ .

Considerando condiciones adiabáticas, se recomienda que después de la reacción la temperatura se eleve a  $2600^{\circ}\text{C}$  superior a la temperatura de pre-reacción, con un exceso de 25% de calcio para completar la reducción de la toria. El ca-



lor generado no es suficiente para fundir ya sea el torio o la cal, a pesar de que la carga sea precalentada a  $850^{\circ}\text{C}$ , obteniendo partículas finas de torio incrustadas en una matriz infusible de cal.

Para superar esta desventaja se le adiciona a la carga cloruro de calcio, para proveer de un medio fluido y de este modo asegurar un buen contacto entre los reáctantes. Las condiciones óptimas de operación son: 40% de cloruro de calcio, 25% en exceso de calcio con una temperatura de reducción  $1000-1100^{\circ}\text{C}$ , para una cantidad tratada de torio que depende de la ecuación estequiométrica de la reacción.

Los pasos principales del proceso son los siguientes:

- 1) mezclar perfectamente los componentes de carga.
- 2) verificar la reducción en una atmósfera inerte tal como Argón.
- 3) A una temperatura de  $1000-1200^{\circ}\text{C}$  -- por tiempo mínimo de una hora.
- 4) la separación del torio en polvo de la escoria ( $\text{Ca}, \text{CaO}, \text{y } \text{CaCl}_2$ ) se logra por lixiviación, primero con agua y posteriormente con ácido diluido. En el tratamiento con agua g

gua, se verifica en un cilindro, teniendo cuidado en mantener la temperatura abajo de  $40^{\circ}\text{C}$  para prevenir la oxidación del metal en polvo, el polvo de torio es separado del hidróxido y cloruro de torio por agitación con agua.

El polvo es lavado con  $\text{HNO}_3$  al 15% hasta lograr la extracción del calcio y las sales de calcio residuales y alguna película de óxidos que pueda haberse formado durante la lixiviación o los lavados.

El producto obtenido es secado al vacío. Se obtiene el rendimiento por este método del 90% con una pureza del 99.6-99.8%.

La cámara de reacción es generalmente de acero con alta resistencia al calor y forrada con cal, la cual es renovada para cada reducción, debido a la contaminación a la que se encuentra sujeta con Fe, Cr y Ni, del tanque de reacción. También puede utilizarse un crisol forrado con un metal refractario tal como el Molibdeno.

#### b).- REDUCCION DE HALUROS

- 1.- Reducción del  $\text{ThF}_4$ , analizando la Tabla VII se vé que la reducción calcio-térmica del  $\text{ThF}_4$  es factible.

La reducción metalo-térmica del fluoruro es principalmente dirigida a obtención del metal en forma de barra.

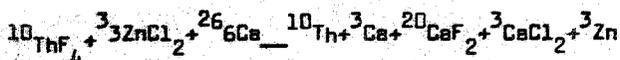
Bajo condiciones adiabáticas, con un 15% en exceso de calcio y con una temperatura de iniciación de reacción de  $800^{\circ}\text{C}$ , la exotermicidad de la reacción proporcionará el suficiente calor a la operación, sin embargo se prefiere la presencia de un "impulsor" para la obtención del torio fundido. La selección del "impulsor" esta sujeto a:

- 1.- el límite de la exotermicidad de su reacción con calcio
- 2.- la potencialidad de fluidéz de la escoria.
- 3.- Su habilidad para formar aleaciones de bajo punto de fusión con el torio.

Muchos impulsores han sido probados incluso el iodo y el azufre, sin embargo la selección finalmente de  $\text{ZnCl}_2$  se debe a que cumple con tres requisitos dados.

El proceso consta de los siguientes pasos.

- 1.- La carga consiste de  $\text{ThF}_4$ , calcio granular y cloruro de zinc anhidro en la relación de 15:5:2 correspondiendo a la reducción:



La carga perfectamente mezclada se introduce a una bomba de reacción con refractario de dolomita. El reactor se coloca en un horno a  $700^\circ\text{C}$  la reacción proporciona el suficiente calor para lograr la fusión de la aleación Th-Zn, produciendo una scoria que fría se separa completamente del metal.

La aleación contiene de 5-7% de Zn y funde aproximadamente a  $1200^\circ\text{C}$ . El metal obtenido es de una pureza del 90%.

II.- Para propósitos de reducción, el calcio metálico deberá estar a unas 50 mallas.

El  $\text{ZnCl}_2$  que es altamente hidrocópico deberá ser cuidadosamente secado al vacío, el contenido de humedad deberá ser menor que 0.5% para asegurar la operación la humedad del  $\text{ThF}_4$  no debe exceder del 0.1% y el recubrimiento de dolomita de 0.5%.

III.- Para obtener el torio libre de Zn, éste es destilado en un crisol de grafito en un vacío de 10 um y a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .

2.- Reducción del  $\text{ThCl}_4$ . La reducción metalotérmica del  $\text{ThCl}_4$  por sodio, potasio, magnesio o calcio es termodinámicamente factible. El cloruro sin embar

go es fácilmente hidrolizado, tiene una relativamente alta temperatura de volatilización a  $800^{\circ}$ . El proceso Ames (magnesio térmico), en el cual el cloruro purificado por dobles sublimaciones es calentado a  $850^{\circ}$ - $950^{\circ}$ C en presencia de un 100% en exceso de magnesio y en atmósfera inerte de argón usando un crisol de tántalo o de titanio..

Se forma una aleación Th-Mg la cual se separa de la escoria el exceso de magnesio y el cloruro de magnesio son destilados al vacío (lym) a  $925^{\circ}$ C. El torio obtenido por este proceso se encuentra contaminado debido a que se encuentra en contacto físico el magnesio y las sales de torio.

La reducción magnesio-térmica ofrece ciertas ventajas sobre la operación calcio-térmica. Se requiere menos cantidad de magnesio por libra de torio (el magnesio es más barato que el calcio), por otro lado la operación con magnesio requiere una alta calidad de  $\text{ThCl}_4$ .

Mientras el proceso de calcio permite un alto contenido de oxígeno en el  $\text{ThCl}_4$ , el proceso de magnesio tiende a ocasionar la contaminación de  $\text{Th}_2\text{O}_3$  y  $\text{ThOCl}_2$  a causa de la incapacidad del magnesio para reducir el óxido y el oxiclорuro.

Las alternativas para lograr la reducción del cloruro son:

a).- sedimentando el torio en polvo por la adición de magnesio a un fundido formado por cloruro de torio (25%) disuelto en una mezcla eutéctica de cloruro de sodio y potasio. La reacción se lleva a cabo en un recipiente de aluminio a 580-600°C en atmósfera de Argón. El torio en polvo es recuperado por lixiviación con agua y secado posteriormente al vacío (proceso de Gibson y Buddery).

b).- Un proceso para la producción de torio en polvo consiste en la reducción calcio-térmica de una mezcla de  $\text{ThCl}_4$  (60%) y  $\text{ThOCl}_2$  30%. La mezcla cloruro-oxiclорuro se calienta a 1100-1200°C con un 75-100% en exceso de calcio, el polvo es recuperado por lixiviación con secado posterior al vacío.  
) proceso de Liliendahl)

c).- Un proceso semicontinuo a baja temperatura llamado proceso metalex consiste en alimentar a un mezclador de gran deslizamiento de  $\text{ThCl}_4$ , anhídrido y amalgama de sodio, a una temperatura de 180-300°C. La reacción se verifica como la siguiente:



El producto obtenido se somete a lavados con HCl 1 - 3N.

Se separa el mercurio libre del Th-Hg por filtración, la amalgama 15% de Th es introducida en una retorta a  $100^{\circ}\text{C}$  en vacío (lum). El Hg se destila quemando una masa compacta de Th. La producción es del 93-97% con un tiempo de agitación de 30 minutos.

d).- Electrólisis de sales. Este proceso ofrece ciertas ventajas como son:

I.- La energía eléctrica utilizada es más barata y más fácilmente aprovechable como agente reductor que calcio o magnesio.

Otra ventaja es que no produce impurezas en el metal.

II.- Por variación de las condiciones de la electrolisis tal como densidad de corriente, composición del baño, temperatura se puede controlar la forma de un depósito.

III.- Los metales más electronegativos que el torio como el Fe, Cu, Ni y Mn, pueden ser extraídos en una operación electrolítica, mientras que las impurezas que son más electronegativas como las tierras raras son rezagadas, obteniendo una purificación buena del torio.

#### ELECTROLISIS DEL FLUORURO

Consiste en la electrolisis de un fluoruro doble del torio y potasio ( $\text{KThF}_5$ ) en un fundido que contiene cloruros de

sodio y potasio. La electrólisis se verifica a  $750-770^{\circ}\text{C}$  usando un cátodo de Molibdeno y un ánodo de grafito, el depósito del cátodo fué lixiviado para liberar las sales adheridas al torio y posteriormente secado al vacío. Para la producción industrial del torio por electrólisis de sales fundidas de  $\text{ThF}_4$  en una mezcla de fluoruros de sodio y potasio.

Las condiciones de operación óptimas son las siguientes: Concentración de torio superior a 20%, temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ , densidad de corriente catódica de  $20 \text{ Amps/Dm}^2$ , -- densidad de corriente anódica de  $0.5 \text{ Amos./Dm}^2$ .

La temperatura del baño se mantiene únicamente por el calentamiento efectuado por la corriente electrolítica, la densidad de corriente por volumen electrónico es de  $60 - 70 \text{ Amps/Kg}$ .

El depósito en el cátodo fue sometido a molienda a un tamaño de  $10-15 \text{ mm}$ . lixiviando con agua, pasando el producto a un clasificador hidráulico, las partículas gruesas son recirculadas, mientras que las partículas finas son pasados a una mesa de concentración, posteriormente el polvo metálico es sometido a una separación magnética, para separar el Fe presente, el producto resultante es sometido a lavados con  $\text{HNO}_3$ , diluido, secándolo posteriormente.

#### ELECTROLISIS DE CLORUROS

La objeción principal del proceso electrolítico del clo-

ruro es su no continuidad. El gas cloro que se forma escapa por el ánodo, pero los fluoruros acumulados en el electrolito incrementan el punto de sublimación del baño y disminuyen su conductividad eléctrica a un punto donde la electrólisis es impracticable.

Puede ocurrir una contaminación con carbón debido al desgaste del crisol de grafito producido por el fluor y los fluoruros, existiendo el riesgo de formarse los carburos alcalinos que interfieren en la operación.

Para lograr la continuidad de un proceso se ha seleccionado la electrólisis de torio en cloruros de sodio y potasio.

La principal dificultad en la electrólisis de cloruros es la naturaleza hidróscópica de cloruro y su alto grado de volatilidad a altas temperaturas. (33,37,41,44,48).

Comparando estos dos procesos electrolíticos se puede concluir:

La electrólisis de fluoruro es mejor que el seguido por vía de cloruro debido a que se obtiene un producto más limpio, más puro, además de la recuperación del torio en corriente circulada es mucho más simple en el proceso por vía de fluoruro que por cloruro.

#### PURIFICACION DE CONCENTRADOS DE TORIO

Para las diferentes aplicaciones de los diversos productos del torio, es necesario mantener un cierto grado de pureza en sus compuestos, por lo que los siguientes métodos son importantes en la preparación de concentrados de torio:

## EXTRACCION POR SOLVENTES

Este método es utilizado para la producción en gran escala de torio de alta pureza.

Es además el método más usado por los resultados obtenidos. Un gran número de solventes ha sido cometido a prueba para ver el grado de purificación del torio obtenido. El solvente que proporciona resultados favorables es el tributil fosfato diluido con Merozeno. Este permite una selección de compuestos con diferente grado de pureza, desde el torio utilizado para reactores, el torio para ser utilizado en el mechero de Auer, el nitrato de torio es de uso comercial, pasando por el torio grado cerámica, hasta obtener compuestos de torio de baja pureza. Los pasos comunmente seguidos son El concentrado de torio ya obtenido del tratamiento de separación verificado a la materia prima ya sea monacita o allanita o cualquier otro mineral de torio, se somete a una precipitación del torio como oxalato, convirtiéndolo después a nitrato, subsecuentemente se logra la purificación con tributil fosfato.

Los diversos solventes utilizados en la purificación del torio pueden verse en la tabla (VIII)(20,38)

## CRISTALIZACION FRACCIONADA

Este método también es muy usado; pero es únicamente utilizado para cantidades pequeñas de concentrados de torio, debido a que una de las variables que es indispensable controlar es la acidez fácilmente controlable en volúmenes peque

ños que en volúmenes grandes, una de las cristalizaciones que más se utilizan es el medio sulfúrico, debido a que se forma un compuesto de torio insoluble, que permite las separaciones de las impurezas.

Es recomendable verificar la reposición de la cristalización cuantas veces se considere necesario.

#### INTERCAMBIO IONICO

Este método es aplicable únicamente a nivel laboratorio debido a la dificultad que presenta la purificación del torio por este método, es por esta misma razón que se usa muy poco para tal fin.

#### PRECIPITACION SELECTIVA

De la misma forma que la cristalización fraccionada es uno de los métodos más utilizados.

De igual manera que los dos anteriores es básicamente aplicable a pequeñas cantidades de concentrados de torio, aunque en este caso un poco menos estricto que los dos anteriores, ya que bajo un control estricto de las variables se puede realizar con grandes volúmenes de concentrado.

Entre las precipitaciones de torio que más se utilizan en la actualidad son: la precipitación por ácido oxálico y la precipitación por amoníaco. En ambos casos es recomendable la repetición del mecanismo cuantas veces sea necesario para lograr una eficiente separación de las impurezas. ( 41,44,48,49).

## USOS DEL TORIO

En la actualidad es muy variada la utilidad que se dá al torio.

Tal es el caso del torio metálico utilizado en el campo nuclear, el cual como característica básica es su alta pureza.

Las impurezas presentes se pueden dividir en tres grupos:

- 1.- Impurezas tales como: carbón, oxígeno, nitrógeno que en pequeñas cantidades afectan considerablemente las propiedades físicas y químicas del torio metálico.
- 2.- Impurezas como: boro, cadmio y algunas tierras raras, las cuales disminuyen la utilidad del torio en el campo nuclear, el uranio es otra impureza que debe ser eliminada.
- 3.- Impurezas de otros elementos que pueden provocar un desgaste en el metal como la corrosión.

Por lo que es necesario mantener un control de las impurezas existentes para eliminarlas de la manera más conveniente. Dicho control puede verificarse por tres procesos analíticos a saber.

PROCESOS ANALITICOS

PROCESOS ESPECTROSCOPICOS

PROCESOS METALOGRAFICOS

En los primeros el control consiste en un análisis de las materias primas empleadas para obtener el torio metálico.

Tal es el caso del análisis del nitrato de torio en donde básicamente se analiza el uranio, por fluorimetría, en el análisis del  $\text{ThF}_4$  se analiza el contenido de nitrato por colorimetría, el contenido de agua por un método de absorción.

En el análisis del calcio metálico, se debe determinar su pureza, analizando el contenido de hidrógeno y de carbón, el primero se analiza por colimetría, mientras que el carbón se analiza por conducción, el análisis de cribas del calcio metálico se verifica por la forma ya conocida y expresando el porcentaje en peso de calcio retenido en cada criba.

En el análisis de  $\text{Zn Cl}_2$  se determina el contenido de agua. Para el control de la aleación Th-Zn, se determina el contenido del nitrógeno, el contenido del carbón, de torio y el contenido de zinc.

En el control por análisis espectrográfico se determinan las impurezas en el torio, por este método únicamente se detectan, para su posterior tratamiento de eliminación.

En los métodos metalográficos, se sabe la forma como se encuentran presentes las impurezas, características en el análisis químico no se logra.

Las inclusiones más comunes en el torio son: Óxido de torio y los nitruros de torio, el color que poseen las inclusiones son: color gris oscuro para el  $\text{ThO}_2$ , y un color naranja para el ThN.

Otro tipo de inclusión en el análisis metalográfico realizado en la llamada " FASE BLANCA " que frecuentemente se encuentra rodeado al grano de torio, y es identificada como  $\text{Th}_7(\text{Fe Ni})_3$ .

Tanto el  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ , como el  $\text{Th}_7(\text{Fe, Ni})_3$  son isoformas y con valores de la red cristalina muy cercana.

Es muy conveniente tener mucho cuidado en la mecánica del pulido de la muestra, por la dificultad que se presenta en este paso.

Otra de las aplicaciones principales del torio son:

En la producción de las mezclas requeridas para ser aplicables a los manguitos de incandescencia de Auer.

En aleaciones con tungsteno para la producción de filamentos conductores de la energía eléctrica.

Como catalizador en la síntesis de ciertos compuestos orgánicos.

A elevadas temperaturas tiene una aplicación como material refractario en la industria de la cerámica ( a  $1900^\circ\text{C}$  como óxido).

En Celdas fotoeléctricas sensibles a ciertas regiones de luz ultravioleta.

Para electrodos en lámparas de radiación como fuentes de radiaciones ultravioletas.

En la industria metálica el torio tiene una importante aplicación como elemento aleante en varios metales estructurales.

En la tecnología del magnesio, el torio adquiere una importancia primordial, con aproximadamente 3% del torio adicionado al magnesio, imparte a éste propiedades de alta resistencia a elevadas temperaturas y propiedades energéticas.

El torio tiene otra aplicación importante en la industria metalúrgica en específico, en la construcción de cohetes y aviones (1,2,4,6,9,12,16,17,21,23,33,37,41,43,44,47,48,49).

#### ASPECTOS ECONOMICOS

Las reservas mundiales de monacita y torita se estiman y se contienen aproximadamente unas 700,000 toneladas de  $\text{ThO}_2$  seguido sin considerar los minerales de bajo contenido de torio que al tomarlos en cuenta, aportarían varios miles de toneladas de  $\text{ThO}_2$ .

El precio en el mercado del mineral y de los compuestos del torio son los siguientes: ( hasta 1970)

Mineral de monacita con 60% de $\text{Ln}_2\text{O}_3$	\$ 2.250.00 Ton
Nitrato de torio ( grado comercial)	50/lb
Oxido de torio ( grado cerámica)	120/lb
Oxido de torio ( grado nuclear )	150/lb
Torio metálico (grado reactor )	500/lb
Aleación Th-Mg con 30-40% $\text{ThO}_2$	250/lb

## CONCLUSIONES

Aparte de su utilización en la ingeniería nuclear, el torio tiene actualmente una aplicación como elemento aleante en la industria metalúrgica, y un poco menos su uso en la rama de la cerámica. Pero la producción del torio en la actualidad se encuentra en su mayor parte destinada al campo nuclear y mantenerlo como reserva para utilizarlo para otras primordiales utilidades.

Debido a la importancia que en la actualidad le están asignando a todos los elementos radioactivos, las potencias atómicas prefieren acumular cuanto material con propiedades radioactivas sea posible para utilizarlo posteriormente en el campo mencionado.

En la actualidad el torio no desempeña un papel importante en la generación de la energía núcleo-eléctrica, pero lo más lógico es suponer que debido a la evolución de la ciencia nuclear se llegue al descubrimiento y aplicación de nuevas técnicas que conduzcan a la generación de energía eléctrica.

En base a lo mencionado no sería ningún atrevimiento o exageración el denominar al Torio junto con los demás elementos radioactivos, la materia prima del futuro atómico y energético.

VALORES DE LOS ISOTOPOS RADIOACTIVOS DE LA  
 SERIE DEL TORIO EN EQUILIBRIO RADIOACTIVO :  
 UNO CON OTRO

ISOTOPO	PATA Th= <u>1</u>
Torio (Th <sup>232</sup> )	1.0
Mesotorio I (Ra <sup>228</sup> )	$4.81 \times 10^{-10}$
Mesotorio II (ac <sup>228</sup> )	$5.05 \times 10^{-14}$
Radiotorio x (Ra <sup>229</sup> )	$7.17 \times 10^{-13}$
Toron (Rn <sup>220</sup> )	$1.24 \times 10^{-16}$
Torio A (Po <sup>216</sup> )	$3.61 \times 10^{-19}$
Torio B (Pb <sup>212</sup> )	$8.72 \times 10^{-14}$
Torio C (Bi <sup>212</sup> )	$8.29 \times 10^{-15}$
Torio C' (Po <sup>212</sup> )	$4.21 \times 10^{-25}$
Torio C" (Tl <sup>208</sup> )	$1.43 \times 10^{-16}$

TABLA I

pH DE LA PRECIPITACION INCIPIENTE DE TORIO  
COMO  $\text{Th}(\text{OH})_4$  POR  $\text{NaOH}$  ). a  $15^\circ\text{C}$ .

Concentración de $\text{Th}(\text{OH})_4$ en solución molar.	pH
0.001	3.6
0.002	3.58
0.010	3.57

TABLA II

pH DE LA PRECIPITACION INCIPIENTE DE  $\text{Th}(\text{OH})_4$   
DE SOLUCIONES 0.01 DE DIFERENTES SALES DE  
TORIO ( 17-18°C)

Sal	Precipitante	pH
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	NAOH	3.57
$\text{ThCl}_4$	NAOH	3.51
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	NAOH	3.53
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$\text{NA}_4\text{OH}$	3.57

APENDICE II

Solubilidad de Alauos compuestos de torio  
 Solubilidad de óxido de torio en diferentes  
 solventes a 25°C.

solvente	normalidad	solubilidad ThO <sub>2</sub> Gl
H <sub>2</sub> O	-	0.00002
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0.002
HNO <sub>3</sub>	1	0.0006
HCl	1	0.0005
NADH	1	0.00005
NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	0.00003
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	0.00002
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0.8	0.0003

**TABLA III**

**ELEMENTOS QUE INTERFIEREN EN LA DETERMINACION ESPECTIOSCOPICA DEL TORIO.**

Th 2837.30A <sup>o</sup>				Th 2832.32 A <sup>o</sup>			
Elementos	A <sup>o</sup>	Intensidad arc.centello		elemento	A <sup>o</sup>	intensidad	
Mo.	2836.30	2	10	W	2831.38	25	10
Mo.	2836.7	1	25	Mo	2831.44	1	30
In(I)	2836.92	80	80	Fe(II)	2831.56	1	500
Cd(I)	2836.96			Me	2832.07	1	500
Zr(I)	2837.23	100		Ti(II)	2832.16	25	100
Mo	2837.32	5	1	Fe(I)	2832.44	300	200
W	2837.34	12	10	Cr	2832.46	2	125
Mo	2837.90	15					
Ta	2837.94						
Zr(1)	2838.02	3	1				
V (I)	2838.06	7	2				
Fe(I)	2838.12	150	150				

NOTA: los simbolos Me(I) y Me(II) se refieren a las líneas en el espectro del arco y centelleo respectivamente.

TABLA IV

SERIE RADIOACTIVA DEL TORIO

ISOTOPO	RADIACION	ENERGIA MEV.	VIDA MEDIA	ISOTOPO GENETADO	No. ATOMICO
Torio (Th <sup>232</sup> )	2 <sup>4</sup> He	3.98	1.389 años	Mesotorio I	90
Mesotorio I (Ra <sup>228</sup> )	1eB	0.053	6.7 años	MesotorioII	88
MesotorioII (Ac <sup>228</sup> )	1cB	1.6	6.13 años	Radiotorio	89
Radiotorio (Th <sup>228</sup> )	4 2 He	5.42 0.226	1.9 años	Torio X	90
Toron (Rn <sup>220</sup> )	4 2 He	6.278	54.5 seg	Torio A	86
Torio A (Po <sup>216</sup> )	4 2 He	6.774	0.198 seg	Torio B	84
Torio B (Pb <sup>212</sup> )	1 1eB	0.36	10.6 Hrs	Torio C	82
Torio C (Bi <sup>212</sup> )	9 2 He	6.047	60.5 Min	Torio C'	83
	1e	2.25 0.04			
Torio C' (Po <sup>212</sup> )	9 2 He	8.776	3x10 <sup>7</sup> seg	Pb <sup>208</sup>	84
Torio C* (Tl <sup>208</sup> )	1eB	1.82	3.1 min	Pb <sup>208</sup> Estable torio D	81
Torio D Pbestable					82

TABLA IV  
 SERIE RADIOACTIVA DEL TORIO

No.Masa	Vida media	modo de decaer. energía mev.	gama energía kev.	Formación reactiva.
235	10 min.	$\bar{\theta}$		Th <sup>234</sup> (N )
234	24-10 días	$\bar{\theta}$ :0.192:0.104	90	natural
233	23.3 días	$\bar{\theta}$ :1.23	98;172,350, 948,662	Th <sup>232</sup> (N ) Th <sup>232</sup> (D,P )
232	1.39x10 <sup>10</sup> años	:3.98	55	natural
231	25-6+0 1Hr.	$\bar{\theta}$ : 0.302, 0.216 0.094	9 energías	natural Th <sup>230</sup> (N )
230	8.1x10 <sup>10</sup> años	:4.68, 4.61, 4.47 4.43	68-255	Th <sup>232</sup> (N,"N) natural
229	7430+160 años	:5.02 (10%) 4.94 (20%) 4.85 (70%)	suave	proviene de U <sup>233</sup>
228	1.89 años	:5.42 (75%) 5.335(25%)	85	natural
227	18,6 días	:6.030-5.651	50-300	natural
226	30.9 min	6.30 (78%) 6.19 (22%)		proviene de U <sup>230</sup>
225	8.0 ± 0.5 min	Captura del electrón (10%) 6.57 (90)%		proviene de U <sup>229</sup>
224	1 sec.	:7.13		Proviene U <sup>228</sup>
223	0.1 sec	:7.55		Proviene U <sup>227</sup>

TABLA VI

TEMPERATURA DE EBULLICION O SUBLIMACION DE ALGUNOS METALES A PRESION ATMOSFERICA.

COMPUESTO	TEMPERATURA °C	OBSERVACION
$\text{BeCl}_2$	520	-
$\text{FeCl}_3$	280	-
$\text{SbCl}_3$	223	-
$\text{SbCl}_3$	800-830	sublima
$\text{CeCl}_3^*$	1200	-
$\text{VCl}_3^{**}$	1400	-
$\text{ThCl}_4$	921	-
$\text{ZrCl}_4$	300	sublima
$\text{HfCl}_4$	317	sublima
$\text{TiCl}_4$	136.4	-
$\text{UCl}_4$	618	sublima
$\text{SnCl}_4$	114.1	-
$\text{NbCl}_5$	240.5	-
$\text{TaCl}_5$	242	-

\* INCLUYENDO LOS CLORUROS DE LAS TIERRAS CIENTIFICAS

\*\* INCLUYENDO LOS CLORUROS DE LAS TIERRAS ITRICAS

TABLA VII.-

CAMBIO DE ENERGIA LIBRE PARA ALGUNAS REACCIONES DE REDUCCION DE: DIORIDO DE TORIO, TETRAFLUORURO DE TORIO Y TETRACLORURO DE TORIO.

		AG <sup>0</sup> (KCA) G MOL		
REACCION		298 <sup>0</sup> K	1000 <sup>0</sup> K	2500 <sup>0</sup> K
ThO <sub>2</sub>	+ 2H <sub>2</sub> <sup>0</sup> + 2H <sub>2</sub> <sup>o</sup>	+ 171	+ 159	+ 136
ThO <sub>2</sub>	+ 2C + Th+2CO	+ 214	+ 155	+ 30
ThO <sub>2</sub>	+ 3C + ThC + *CO	+ 168.7	+ 108.62	- 7.6
ThO <sub>2</sub>	+ 2Ca -- Th + 2CaO	- 8	- 11	+ 28
ThO <sub>2</sub>	+ 4Na -- Th + 2Na <sub>2</sub> O	+ 100	+ 120	+ 237
ThO <sub>2</sub>	+ 2Mg -- Th + 2MgO	+ 8	+ 13	+ 77
ThF <sub>4</sub>	+ 2Ca -- Th + 2CaF <sub>2</sub>	- 102	- 197	- 41
ThF <sub>4</sub>	+ 2Mg -- Th + 2MgF <sub>2</sub>	- 46	- 39	+ 41
ThF <sub>4</sub>	+ 4Na -- Th + 4NaF	- 62	- 45	+ 45
ThF <sub>4</sub>	+ 2H <sub>2</sub> -- Th + 4HF	+ 195	+ 140	+ 69
ThCl <sub>4</sub>	+ 2H <sub>2</sub> -- Th + 4HCl	+ 185	+ 127	+ 87
ThCl <sub>4</sub>	+ 4Na -- Th + 4NaCl	- 91.2	- 81.4	- 42.6
ThCl <sub>4</sub>	+ 2Mg -- Th + 2MgCl <sub>2</sub>	-6	-7	+ 52
ThCl <sub>4</sub>	+ 2Ca -- Th + 2CaCl <sub>2</sub>	- 84	- 89	- 39
ThCl <sub>4</sub>	+ 2CaH <sub>2</sub> --Th + 2CaO+2H <sub>2</sub>	+ 62.8	+ 9.0	+ 28.0

## CONSTANTES PRINCIPALES DEL TORIO

Diámetro atómico	3.596
Temperatura Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1750
Temperatura Ebullición	3800
Densidad Rayos X ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	11.72
Estructura Cristalina	$A^{\square} = 5.089A^{\square}$
F.C.C. arriba de $1400^{\circ}\text{C}$	$A_{\alpha} = 4--11A^{\square}$
Calor de fusión (K CAL/Mol)	4.6
Calor de vaporización (K CAL/MOL)	140
Capacidad calorífica a $25^{\circ}\text{C}$ Cal/Mol	6.53
Conductividad térmica a $200^{\circ}\text{C}$ (Cal/seg $\text{cm}^2$ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	0.093
Difusividad térmica a $200^{\circ}\text{C}$ $\text{cm}^2/\text{seg}$ .	0.28
Resistividad Eléctrica(MICIOHM-CM)	14
Constantes elásticas	
Módulo de Young (PSI)	$10.5 \times 10^6$
Módulo de Shear (PSI)	$4 \times 10^6$
Radio de Poisson	0.27
Emisividad $1000-1700^{\circ}\text{C}$ (4)	0.38 a 0.667
Función de Trabajo (EV)	3.51
Potencial standard de Eledtródos de $\text{Th}^{4+}$	1.899
Peso específico	11.32 - 12.16
Calor específico	0.02767
Resistencia específica	0.401
Volúmen atómico	20.5
Configuración electrónica	$s^2 25^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^{10} 4s^2 4p^6$
No. Atómico	90

## B I B L I O G R A F I A

- 1.— TEXT BOOK OF INORGANIC CHEMISTRY BY:  
J.R. PARTINGTON SIXTH EDITION, Mac MILLAN AND Co.
- 2.— CHEMISTRY GENERAL APLIED AT THE INDUSTRY WITH PRACTICES  
OF LABORATORY BY:  
HENRY CALVET TOMO II 3a. EDITION
- 3.— THE RARE EARTHS EDITED BY:  
T.H. SPEDDING AND A.H. DAANE.
- 4.— ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL INDUSTRIAL.  
ULLMAN, TOMO III.
- 5.— CRYSTAL CHEMISTRY OF THE SIMPLEST COMPOUNDS OF URANIUM,—  
THARIUM, PLOTONIUM AND NEPTUNIUM BY:  
MAKAROV E.S. 1958.
- 6.— THE OIE & THEIR INTERGROWTHS BY:  
DR. PAUL RAMDOHR PERGAMEN PRESS.
- 7.— MINERALOGY ONE INTRODUCTION TO STUDY OF MINERALS AND CRIS-  
TALS BY:  
EDWARD HENRY KRAUSS.  
WALTER FRED HUNT  
LEWIS STHEPENO RAMSDELL  
FIFTH EDITION Mc. GRAW-HILL.
- 8.— ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY BY:  
KIRK-OTHMER.  
SECOND EDITION VOL. 20
- 9.— ENCYCLOPEDIA OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BY:  
GRAW-HILL.
- 10.— MANUAL OF MINERALOGY REVISED BY:  
CORNELIUS S. HULBERT JR.  
SEVENTEENTH EDITION.  
WILEY 1963.
- 11.— NUCLEONICS BY:  
SEABORG G.T. LONDON 1949.

- 12.- ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE THORIUM BY:  
D.I. RYABCHIKOV AND E.R. GOLDBRAIKH.  
TRANSLATED BY:  
A. ALADJEM 1960
- 13.- NATIONAL NUCLEAR ENERGY SERIES BY:  
SCHULER F.W.  
F.L. STEAHLY
- 14.- SCOTT'S METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS BY:  
FURMAN, NH. EDITOR NEW YORK 1939.
- 15.- SCOTT'S STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS BRINTON  
P.H. EDITED BY:  
N.H. FURMAN, NEW YORK NOSTRAND Co. 1939.
- 16.- APLIED INORGANIC ANALYSIS BY:  
HILLEBRAND W.  
G.E.F. LUNDELL.  
NEW YORK 1929
- 17.- THE METHODS OF THE RARE EARTHS BY:  
SPENCER J.F.  
LONDON 1919.
- 18.- THE CHEMISTRY OF THE ACTINIDE ELEMENTS BY:  
KATZ J. AND A. SEABORG.  
NEW YORK WILEY 1957.
- 19.- HAND BOOK OF PHYSICAL CONSTANTS BY:  
F.J. SHCAIRER, AND G. SPICER.  
GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA 1942.
- 20.- SOLVENT EXTRACCION CHEMISTRY OF TISSION PRODUCTS BY:  
BRUCE F.R.
- 21.- MECHANICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF THE PURE  
METALS BY:  
BURKHARDT, A.

- 22.- ELEMENTS OF NUCLEAR REACTOR THEORY BY:  
ALASSTONE S. AND M. EYLLUND.  
VAN MOSTRAUD 1952.
- 23.- RARE ELEMENTS AND THEIR COMPOUNDS BY:  
YOST D. AND H. RUSSELL.
- 24.- HANDBOOK FOR THE EXPERIMENTAL PHYSICIST BY:  
KAYE, G.W. AND T. LABY.
- 25.- THE OXIDATION STATES OF THE ELEMENTS AND THEIR POTENTIALS  
IND AQUEOUS SOLUTION BY:  
LATIMER W.  
NEW YORK 1952
- 26.- METHODS IN QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS BY:  
MITCHELL A.Y. AND A.M. WARD.  
NEW YORK 1932
- 27.- ANALYTICAL CHEMISTRY BY:  
TREADWELL W. AND W. HALL.  
NEW YORK WILEY 1930.
- 28.- INTRODUCTION TO THE CHEMISTRY OF HYDRIDES BY:  
NEW YORK WILEY 1952.
- 29.- RADIO CHEMICAL SEPARATION METHODS FOR THE ACTINIDE  
ELEMENTS.
- 30.- ANALYSIS OF MINERALS AND THE RARE ELEMENTS BY:  
SCHOELLER U.R., AND A.R. POWELL.
- 31.- INTRODUCTION TO CRYSTAL CHEMISTRY BY:  
EVANS R.
- 32.- ANALYTICAL METHODS FOR CERTAIN METALS, CERIUM AND THO-  
RIUM BY:  
BONARDI J.P.
- 33.- METAL TREATMENT BY:  
FOX F.A.

- 34.- ANDBOOK OF CHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF URANIUM IN MINERALS AND ORES BY:  
H.M. STATIONERY OF FICE 1950 LONDON.
- 35.- TEXTBOOK OF QUANTITATIVE INORGANICS ANALYSIS.  
NEW YORK 1948.
- 36.- LIQUID EXTRACCION OF RARE ELEMENTS BY:  
LEVENTHAL H.L.
- 37.- RARE METALS HANDBOOK BY:  
LILLIENDAHL W.C.  
NEW YORK 1954.
- 38.- SOLVENT EXTRACCION IN ANALYTICAL CHEMISTRY BY  
MORRISON G.H. AND H. FREISER.
- 39.- SISTEM OF QUALITATIVE ANALYSIS BY:  
NOYES, H.A. AND W.C. BRAY A.  
NEW YORK 1927.
- 40.- THE EXTRACCION OF RARE EARTHS MINERALS BY:  
PEARCE Y.W.  
R.A. HANSON, AND J.C. BUTLER.
- 41.- METALLURGY BY:  
WEST T.S.
- 42.- INSTRUMENTALS METHODS OF ANALYSIS BY:  
WILLARD H.U., AND J.A. JEAN.  
NEW YORK 1951.
- 43.- QUANTITATIVE ANALYSIS BY:  
SPOT TEST AND FEIGL. F.
- 44.- THE METALS THORIUM AMERICAN SOCIETY FOR METALS BY:  
H.A. WILHEM  
CLEVELAND 1958

- 45.- THE CHEMISTRY OF THE LANTHANIDES REINHOLD PUBLISHING  
CORP. BY:  
T. MOELLER.  
NEW YORK 1963.
- 46.- THE GEOLOGICAL OCCURRENCE OF MONAZITE U.S. GOVERNMENT  
PRINTING OFFICE.
- 47.- THORIUM IN MINERALS FACTS AND PROBLEMS BUREAU OF  
MINES BULL.  
GOVERNMENT PRINTING OFFICE 1965.
- 48.- METALLURGY OF THE THORIUM BY:  
B. PRAKASH, AND S.R. KANTAN.
- 49.- THE ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRY EDITOR IN CHIEF GEORGE  
L. CLARK  
MANAGING EDITOR GESSNER C. HAWLEY.  
REINHOLD PUBLISHING CORPORATION.  
NEW YORK.