

Tesis de Posgrado

Determinación volumétrica de uranio

Hadzeriga, Pablo

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hadzeriga, Pablo. (1956). Determinación volumétrica de uranio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0889_Hadzeriga.pdf

Cita tipo Chicago:

Hadzeriga, Pablo. "Determinación volumétrica de uranio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0889_Hadzeriga.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

— o —

DETERMINACION VOLUMETRICA DE URANIO.

Tesis para optar al título de Doctor en Química
Orientación Analítica

Tesis : 889

Pablo Hadzeriga

Año 1956

I. 19 - 3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---oOo---

DETERMINACION VOLUMETRICA DE URANIO

Tesis para optar al título de Doctor en Química
Orientación Analítica

Res. de Tesis: 889

Pablo Hadzeriga

Año 1956

la protección de atmósferas inertes y buscando eliminar el exceso del reductor que en estas condiciones necesariamente se debe añadir, por agitación de la solución una vez terminada la reducción. De ahí que había que determinar el mínimo exceso que hay que adicionar para completar la reducción y dado que la reducción se debe hacer en caliente, observar si el uranio(IV) formado se oxidaría al mismo tiempo que el ion titanoso por acción del oxígeno del aire. Por otra parte era indispensable hallar un indicador interno de óxido-reducción de bajo potencial, intermedio de los potenciales de las cuplas Ti^{+++}/Ti^{++} y UO_2^{++}/U^{+++} , para seguir visualmente el proceso.

Se hicieron entonces una serie de ensayos a diferentes pH suministrados por medio de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico y en medios complejantes como los dados por los aniones citrato, tartrato y fluoruro. Así también, se practicaron reducciones a diferentes temperaturas con el fin de hallar la más conveniente. De los todos ellos, se encontró que es posible la reducción cuantitativa a la tetravalencia del catión uranilo, sin la protección por atmósferas inertes, por medio del ion titanoso, que tal proceso puede ser seguido visualmente con un indicador de bajo potencial de óxido-reducción como la fenosafranina y que el exceso de ese catión reductor es factible de ser eliminado por oxidación al aire sin afectar al uranio tetravalente formado.

Se propone entonces, un nuevo procedimiento para la determinación volumétrica de uranio, por la técnica siguiente:

25 ml de solución de sulfato de uranilo, se acidifican con 25 ml de solución de ácido sulfúrico 2 N. Se lleva a baño de agua de 85-95°C y se deja que la solución tome esta temperatura. Se saca del baño y se añade 5 á 10 ml de solución saturada de fluoruro de sodio y 3-4 gotas de fenosafranina al 0,025%. Se va agregando rápidamente solución de sulfato titanoso 0,060-0,065 N en ácido sulfúrico 3-4 N y con agitación más o menos enérgica hasta observar neto color verde debido al uranoso(IV) formado y entonces se deja caer 0,5 á 1 ml de exceso (5-10%). Se permite un reposo no menor de 30"-1' y se agita vigorosamente el erlenmeyer si todavía no ha retornado el color rosa-violado de la fenosafranina, y una vez obtenido éste, se deja en reposo 5" para cerciorarse que no es debido a la oxidación de la fenosafranina al aire. Se agrega un exceso de solución de sulfato o cloruro férrico(aproximadamente 2,5% en ácido sulfúrico 0,2 N), 3-5 ml de ácido fosfórico al 85% y 6-7 gotas de ácido difenilamino sulfónico 0,005 M. Se titula rápidamente con dicromato de potasio 0,03 N agitando lo menos posible y sólo para evitar concentraciones locales del oxidante; adicionándose el último ml gota a gota hasta aparición del color violeta característico del indicador.

El método se ensayó sobre soluciones de sulfato de uranilo controladas gravimétricamente según el método de Hillebrand-Lundell-Someya.

Se hizo un estudio de interferencias y en este aspecto se dió importancia a la presencia de nitratos que son la interferencia más común en los métodos conocidos. En el procedimiento propuesto, éstos no molestan en cantidades moderadas, pero mayores cantidades provocan resultados más o menos desviados fuertemente de lo admitido, mas aceptando la sugerencia de Yoshimura de efectuar la reducción en presencia de urea, la cual se combina con el nitrito formado durante ese proceso, es posible aplicarlo a soluciones de uranilo conteniendo cantidades de nitratos muy superiores.

Se hizo, por fin, un control final del método usando soluciones de sulfato de uranilo preparadas por pesada directa de óxido uranoso uránico, primer standard de acuerdo a la recomendación de Rodden, disuelto en ácido nítrico y luego llevada a humos de anhídrido sulfúrico por calentamiento con un pequeño exceso de ácido sulfúrico, trasladada cuantitativamente y llevada a volumen en un matraz aforado.

El método propuesto, presenta las siguientes características:

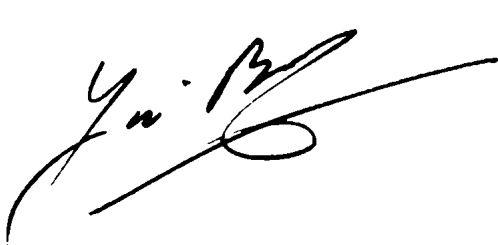
- 1: no requiere aparatos especiales;
- 2: no es necesario trabajar bajo atmósferas inertes;
- 3: la reducción es cuantitativa a uranio tetravalente;
- 4: se trabaja con pequeños volúmenes de solución;
- 5: se opera con soluciones poco coloreadas notándose perfectamente los cambios de coloración de los indicadores usados;
- 6: una determinación aislada no requiere más de diez minutos en ser practicada y se adapta perfectamente a determinaciones en serie, pudiéndose de esta forma realizar hasta diez u once determinaciones en una hora;
- 7: no se observan generalmente diferencias mayores de 0,5% para muestras conteniendo desde 40 hasta 160 mg de uranio;
- 8: admite la presencia de hasta 50 mg de nitratos (expresados en forma de ácido nítrico) y cantidades mucho mayores utilizando la sugerencia de Yoshimura de eliminar esta interferencia mediante la adición de urea;
- 9: no interfieren en pequeñas cantidades Co^{++} , Al^{+++} , y Mg^{++} , ni cantidades moderadas de NH_4^+ , CH_3COO^- , Ni^{++} , Mn^{++} , y Ti^{+++} ;
- 10: interfieren Cd^{++} y Cr^{+++} ;
- 11: de la observación de los pasos del procedimiento se deduce que hay una serie de metales que en sus estados iónicos interferirán en el mismo, sea por preprecipitar con alguno de los reactivos, por sufrir hidrólisis o por consumir

oxidante; entre ellos se encuentran: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Sb, As, Sn, Mo, Fe, V, W, Ba, Ca y Sr, los cuales necesariamente deberán separarse del uranio antes de aplicar el procedimiento recomendado;

Por otra parte, se han hecho ensayos variando las condiciones del procedimiento, de los cuales se han sacado algunas conclusiones adicionales. Entre ellas:

- 1: que la reducción en frío no se completa;
- 2: que debe practicarse a un plí cercano a cero y a una temperatura de 75-85°C;
- 3: que la titrimetría no puede hacerse en presencia de una pequeña cantidad de ion férrico como catalizador, sino con un exceso de él y que ella se puede controlar mucho mejor con ácido difenilamino sulfónico como indicador interno de óxido-reducción que con difenilamina, y que no puede usarse ferroin en este mismo carácter.

Estas conclusiones se basan en las 27 tablas que acompañan al trabajo.



A MIS PADRES

AL DR. JACK B. DARRAGH

Este sencillo trabajo pudo ser realizado gracias a la gentileza del Dr. Telesforo F. Raffaele, Director de los Laboratorios de la Ayuda Social del Ministerio de Educación, quien puso a mi disposición un laboratorio aislado y en el que he podido trabajar con las máximas comodidades de esa dependencia. Su constante atención en este sentido ha hecho que contraiga una deuda moral y material que me será difícil pagar. Pero vaya a él, y por su intermedio a todos sus colaboradores, que con la cordialidad que me dispensaron pude sentirme como uno más dentro del disciplinado grupo de bioquímicos, químicos y demás personal que bajo su dirección trabajan, mis más sinceras gracias y la seguridad de mi siempre reconocimiento.

Al padrino de este trabajo, el Profesor Dr. José M. Bach, debo mucho en la orientación que supo darme para la resolución de los tantos problemas que se fueron presentando en estos ensayos. Su amabilidad y comprensión merecen mi más profundo agradecimiento.

Muy cordialmente agradezco al Sr. Teniente Coronel Lowell E. May la inestimable ayuda con que he podido contar para la presentación de este trabajo.

Quedo francamente agradecido al Dr. Jorge Capaccioli por sus tan apreciables informaciones y por la buena voluntad que ha tenido para conmigo.

Agradezco a mis compañeros, el Dr. Héctor J. Fiorioli y el Dr. Nicolás P. Maccarone, las múltiples atenciones de ellos recibidas.

Al Profesor Dr. Nicolás Jamardo, por las tantas veces que he recibido su ayuda y su consejo durante los casi diez años que tengo la suerte de conocerlo, mis sentidas gracias. Sus amplios conocimientos, su entereza moral, su inteligencia, su bondad, su amor por las cosas justas y dignas de este mundo, han sido constante ejemplo para mí. Que todo esto me haya permitido ganar mi más caro afecto.

A mi primer profesor de Química Analítica, el extinto Profesor Dr. Rodolfo S. Lobo, mi emocionado recuerdo.

I

INTRODUCCION

La importancia del uranio por su carácter fisiónable, ha hecho que se desarrollaran, en los últimos años especialmente, una considerable cantidad de procedimientos para su determinación.

Aparte de los métodos clásicos: gravimétricos, volumétricos y colorimétricos, en la bibliografía existente se encuentran métodos espectrofotométricos, conductimétricos, potenciométricos, polarográficos, cromatográficos, columbimétricos, radioquímicos y otros en donde se hace uso de los rayos X o del espectrógrafo de masa (109, 125, 137).

Con varios de estos últimos procedimientos es posible la determinación en forma exacta de cantidades de uranio del orden de fracciones de gramo hasta el gramo. Así usando la posibilidad de la excitación de la fluorescencia característica que tiene el uranio bajo la radiación ultravioleta se han determinado cantidades tan pequeñas como la cienmilésima de la gramo (10^{-4} g) (121, 125, 137).

Por esto, este trabajo resulta una muy sencilla y pequeña contribución a la determinación volumétrica de uranio.

II

RESUMEN DE LOS METODOS DE DETERMINACION VOLUMETRICA DE URANIO.

Siendo la forma más estable y común del uranio la de hexavalente positivo y en ella formando el radical uranilo UO_2^{++} bivalente, los métodos volumétricos parten considerando el metal en ese estado que, por otra parte, se ajusta perfectamente a la práctica pues luego de las operaciones de aislación se lo encuentra en forma de sales amarillas de ese catión bivalente.

Del estudio de los potenciales de oxi-reducción de las diferentes cuplas posibles de formar con los varios estados de valencia del uranio (91, 92, 94), es sencillo deducir que las sales de uranilo en solución son relativamente fáciles de reducir y de las valencias inferiores a que lleva este proceso, la tetravalencia, por su estabilidad es la que debe encontrar aplicación analítica. Por esto, los métodos más antiguos y a la vez más desarrollados y de amplio uso en la actualidad para la determinación volumétrica de uranio, se basan en este hecho, seguido de una titulación con un oxidante valorado que lo retorna a su hexavalencia.

La otra posibilidad que se presenta para la valoración volumétrica del uranilo es la de hacer una titulación directa sin efectuar una reducción previa.

De ahí, que se ha creído conveniente dividir este resumen en dos grandes grupos que se considerarán separadamente:

- A-Métodos por reducción del radical uranilo.
- B-Métodos por titulación directa del radical uranilo.

A-METODOS POR REDUCCION DEL RADICAL URANILO.

Según Khlopin y Gurevich (72) la cupla UO_2^{++}/U^{+++} presenta un potencial normal de oxi-reducción de 0,407 voltios, lo cual permite el uso de un gran número de reductores que se pueden agrupar en tres clases generales:

- a) Amalgamas reductoras;
- b) Reductores metálicos;
- c) Reductores varios.

Sin embargo, puede decirse que todos los métodos toman dos precauciones fundamentales:

1) Que no haya en la solución a reducir radicales o compuestos que puedan interferir, ya sea por reducirse durante la acción del reductor para consumir luego oxidante valorado o que tal cual tenga acción sobre el reductor no permitiendo la reducción cuantitativa del catión uranilo. Por ello, en la práctica previamente a la reducción se efectúan las separaciones necesarias. La presencia de nitratos o ácido nítrico, materia orgánica y compuestos polisulfurados, provenientes de aquellas separaciones, resultan entonces las interferencias más comunes, pues dan por reducción compuestos que posteriormente consumirán oxidante (52).

2) Que la reducción del uranilo lo lleve cuantitativamente a la tetravalencia, en cuyo estado el uranio es bastante estable al aire como para permitir una titulación con oxidante valorado. Con muchos reductores hay una sobrerreducción formándose una proporción de uranio trivalente que no todas las veces es igual y que tampoco llega a ser cuantitativa (56). Pero esto se salva aprovechando la oxidabilidad del uranio(III) al aire: bastará insulfar a éste por unos minutos en la solución reducida para tener todo el uranio presente al estado tetravalente listo para ser valorado (100). La aereación de la solución siempre ha sido un problema en la volumetría del uranio y por ello muchos autores han buscado reductores y condiciones operatorias que eviten ese paso, o sea, que la reducción sea cuantitativa a la tetravalencia. Con este fin, se presta especial atención al ajuste de acidez de la solución de uranilo ya que ella determina el potencial de oxi-reducción del sistema uranio(VI)/uranio(IV) (47, 82); al trabajo en atmósferas inertes; tiempo de contacto de la solución con el reductor y temperatura a que se efectúa la reducción. De igual importancia en algunos casos es la forma de preparar, disponer y preservar el reductor.

La estabilidad al aire del catión uranoso tetravalente, ha sido objeto de estudios muy intensos dado que de esto depende la exactitud de los métodos volumétricos que usan la reducción previa del uranilo. En este aspecto, el trabajo de Lundell y Knowles (101) aclaró mucho este importante punto, concluyendo que el estado tetravalente positivo del uranio es bastante estable al aire en medio ácido y en frío, mientras que es algo inestable en

caliente produciéndose una parcial oxidación a uranilo. Estos resultados fueron confirmados por Vortmann y Binder (172) quienes propusieron el uso de solución standardizada de sulfato uranoso como reactivo titulante para la determinación de hierro en presencia de molibdeno, y más tarde, Treadwell y Schwarzenbach (171) usaron la misma solución para titulaciones de ácido hipofosforoso. En este mismo aspecto, llama la atención que muy recientemente se hayan hecho cuidadosos estudios (4, 61, 62) para introducir en los análisis corrientes el uso de soluciones standardizadas de sulfato uranoso para valorar directamente sales férricas y céricas y dicromato, permanganato, bromato y telurato. Por su parte, Sill y Peterson (147), afirman que la estabilidad en frío no depende de la concentración de sal uranosa en la solución, es decir, que tanto en soluciones muy diluídas como concentradas, el aire tiene muy poca o ninguna influencia sobre la misma, no obstante, destacan que juegan importante papel las oxidaciones inducidas provocadas por la presencia en la solución de otros iones.

Una vez obtenida la totalidad del uranio en su estado tetravalente, se procede a efectuar la titulación. Los agentes más comunmente usados son el permanganato de potasio, el sulfato cérico, el dicromato de potasio y el sulfato férrico, en presencia generalmente de un indicador interno de óxido-reducción aunque algunas veces en trabajos de mucha mayor precisión se usan para determinar el punto final métodos físico-químicos. Los titulantes e indicadores se verán a medida que se vayan tratando los diferentes reductores.

a) AMALGAMAS REDUCTORAS.

Los metales que se hallan sobre el hidrógeno en la serie electromotriz, como ser el zinc:



descargan al ion hidrógeno en medio ácido comportándose como poderosos agentes reductores. Pero este comportamiento se halla limitado por el potencial del hidrógeno. Pero esto puede solucionarse si se usa el metal en cuestión amalgamado, en cuyo caso el hidrógeno tiene una sobretensión muy grande (86) y con lo cual es posible prevenir su formación. De esta manera es factible la preparación de diferentes tipos de amalgamas para la reducción de muchos aniones y cationes, entre ellos el uranilo (87). Con el uso de varias amalgamas se pueden hacer reducciones diferenciales (80).

1: Reductor de Jones.

Es el más conocido de los reductores amalgamados y su uso ha sido y sigue siendo múltiple. Consiste en una amalgama de zinc de 20-30 mallas, libre de substancias reducibles como el hierro y de otras que sean posibles de ser oxidadas como el carbono, con una concentración de 0,1 á 5% de mercurio (49).

La amalgama de zinc para el reductor de Jones se prepara, salvo pequeñas modificaciones según el autor, de la forma siguiente: a un zinc de las condiciones arriba mencionadas, lavado previamente con ácido clorhídrico normal, se le añade la cantidad estequiométricamente necesaria de solución de nitrato o cloruro mercúrico 0,25 M. Se agita durante unos tres minutos. Se separa el zinc amalgamado y se lo lava con agua. Una amalgama con 1% de mercurio alcanza para reducir perfectamente bien al radical uranilo(147).

Una forma conveniente del reductor de Jones es la que se hace con un tubo de unos 19 mm de diámetro y que permite el uso de una columna de amalgama de unos 25-40 cm, que llega hasta el fondo de un frasco en donde se recogerá la solución reducida y que tiene el material reductor reposando sobre un acolchado de lana de vidrio o asbesto que a su vez se halla sobre un disco de porcelana perforada. La conexión de la columna con el matraz se regula con una llave por debajo de la placa de porcelana. Más abajo se adiciona un tubo lateral, también con llave, para usarse unido a una bomba de vacío (49).

Las condiciones en que se debe llevar a cabo la reducción fué modificada continuamente con el fin de aumentar su eficacia y seguridad. La solución de uranilo que se pasará por el reductor debe tener aproximadamente un 5% en volumen de ácido sulfúrico (144). Puede acidificarse también con un 3-15% en volumen de ácido clorhídrico, pero esto no es ya tan conveniente pues podría incomodar posteriormente al efectuar la titulación si ella se hiciera con permanganato de potasio (51). Cada solución de ensayo deberá

ser vertida por las paredes del reductor para evitar la formación de burbujas de aire en la columna y cuyo estacionamiento podría generar peróxido de hidrógeno en cantidades significantes(147). La velocidad de pasaje de la solución por la columna bastará que se regule en unos 50-100 ml por minuto para que el rendimiento sea satisfactorio (56, 144). Hillebrand y Lundell (49), aconsejan mantener la columna mientras no esté en uso cubierta con una capa de agua a la cual se ha adicionado unas pocas gotas de ácido clorhídrico, pues está probado que el contacto de la amalgama con la atmósfera y en el medio ácido que se trabaja, la formación de peróxido de hidrógeno es bastante rápida y puede provocar errores muy groseros. Por eso mismo, Sill y Peterson (147), advierten que el blanco de la columna debe practicarse en todos los casos antes de efectuar el pasaje de la solución de uranilo.

La reducción del catión UO_2^{++} no es cuantitativa a U^{+++} , sino que siempre hay formación de un cierto porcentaje de uranio trivalente y esto no puede evitarse ni pasando la solución a mayor velocidad que la normal (100). Este hecho tardó en ser confirmado y fué motivo en un principio de fuertes polémicas. Así, mientras Kern (71), Müller y Flath (110) y Gustavson y Knudson (44), entre otros, encontraban una reducción cuantitativa a la tetravalencia, Pulman (122), McCoy y Bunzel (106) y Pierle (120), observaban la formación de cantidades variables de uranio trivalente. Al ponerse en claro que el uranio trivalente era fácilmente oxidado al aire, todos los experimentos realizados excluyéndolo dieron uranio en ese estado en proporción notable (31, 168). Luego, los cuidadosos trabajos de Lundell y Knowles (101), Ewing y Wilson(32) y Furman y Schoonover (42), confirman que en todos los casos en que el aire fué eliminado de la columna reductora, se formaba un 25-40% de uranio trivalente. Recientemente, Schreyer y Baes (145), constatan trabajando en rigurosa atmósfera de nitrógeno, que soluciones conteniendo 2 milimoles de uranio con acidez ajustada en 1 M con los ácidos perclórico, sulfúrico y clorhídrico, pasadas por el reductor de Jones, rinden 45%, 30% y 97% de uranio trivalente respectivamente.

Aprovechando la oxidabilidad del uranio(III) al aire, una vez recogida la solución pasada por el reductor de Jones unida a los líquidos de lavado de la columna, se efectúa un burbujeo de aire filtrado para obtener cuantitativamente el uranio en su estado tetravalente. Esta delicada operación puede provocar pérdidas por salpicaduras si no se toman las precauciones necesarias (38). Para determinaciones que implican 0,5 g de uranio bastarán 5 minutos de aereación y para 0,25 g o menos se necesitan sólo 1 ó 2 minutos.

Una vez aereada, la solución tendrá un color verde oliva claro característico, o verde mar como lo llaman otros, debido al uranio(IV) y se podrá proceder a la valoración con un oxidante standardizado. Esta generalmente se practica con permanganato de potasio según Lundell y Knowles (100, 101), o con sulfato cérico según Furman y Schoonover (42), Furman, Caley y Schoonover

(39) y Willard y Young (175), o con dicromato de potasio según Kolthoff y Lingane (85), o con sulfato férrico según Orlemann(123). Menos común ha sido el empleo de soluciones standardizadas de iodo según Panchenko (117), o de ácido selénico según Deshmukh y Joshi (26), o de bromato de potasio (135), o de orto o metavanadatos de sodio o amonio (114, 119, 160, 161). La elección del titulante adecuado depende de muchos factores, aunque puede decirse que los mencionados en primer término se usan en los casos más comunes. Varios de los últimos se emplean en muestras especiales y por lo general cuando se hallan presentes en la solución a titular ciertos aniones o cationes que molestan en las valoraciones efectuadas con permanganato, dicromato o sales céricas. Debe decirse, no obstante, que el metavanadato de sodio (114, 119, 160), ha encontrado en los últimos años grandes aplicaciones, entre las que figura la determinación volumétrica de uranio (IV), y que según algunos autores presenta especiales ventajas sobre el permanganato de potasio y el dicromato de potasio como reactivo volumétrico(148).

La reacción entre el uranio(IV) y el oxidante por ser relativamente lenta, especialmente cerca del punto final, debe catalizarse con el añadido de sales férricas, lo cual también involucra el agregado de ácido fosfórico para complejar el hierro y mejorar la observación del punto final (85). La única titulación de uranio(IV) que puede realizarse satisfactoriamente a la temperatura ambiente sin la adición de catalizadores es la que se hace con el permanganato de potasio (126). Sin embargo, recientemente, 1955, Panduranga Rao, Murty y Gopula Rao (118), observaron que la reacción directa del catión U^{4+} y el dicromato de potasio puede ser efectuada bastante bien si se hace en presencia de un indicador interno apropiado como el ácido N-fenilantranílico. Sin afectar la exactitud de los resultados, otros autores prefieren agregar exceso de oxidante y luego valorar ese exceso con sulfato ferroso standard. Así procede Russell con permanganato de potasio (138) y Furman y Schoonover con sulfato cérico (42). Otros recomiendan procedimientos semejantes con el dicromato de potasio (133).

La detección del punto final de la titrimetría puede hacerse con indicadores internos de óxido-reducción o por métodos físico-químicos.

Entre los indicadores de óxido-reducción usados para la volumetría de uranio, se encuentran:

I: La difenilamina (78) al 0,5-1% en ácido sulfúrico concentrado usada en valoraciones de soluciones uranosas con dicromato de potasio (85), no permite en ciertos casos, por su mecanismo de oxidación (88), la definición de un punto final exacto.

II: El ácido difenilamino sulfónico (140, 141), preparado en solución acuosa en concentración 0,005 M o su sal sódica en concentración 0,01 M a partir de la sal de bario (174), per-

mite en las titulaciones con dicromato de potasio puntos finales bastante exactos y con blancos reproducibles. Pero esta corrección no sería necesaria de acuerdo a Rodden (134), si el dicromato se standardiza operando en iguales condiciones contra una solución cuyo contenido en uranio se conoce.

III: El complejo ferroso-orto fenantrolina (Ferroin) (175) es preferido por la mayoría de los autores en los casos que se usa como oxidante el sulfato cérico(13), ya que la presencia de sulfato férrico y/o ácido fosfórico dá un exacto cambio de color, permite un blanco más reproducible que con otros indicadores y además su cambio de color es independiente del volumen de la solución (147). El ferroin tiene por otra parte la ventaja de actuar muy bien en diversas concentraciones de ácido (151). Se lo ha usado también para ayudar la observación del punto final en las valoraciones con permanganato de potasio (133).

IV: El ácido N-fenilantranílico (77, 162), fué ensayado en titulaciones de soluciones uranosas con vanadato de amonio (160, 161) y vanadato de sodio (119), pero se señala que a bajas acideces la reacción del indicador es lenta, recomendándose su uso en medios de acidez 5 N (119).

V: El naranja de metilo fué empleado en las valoraciones con bromato de potasio en medio clorhídrico (135).

VI: El tiocianato de potasio ha tenido aplicación en las titulaciones con sales férricas (2, 127), pero la mayoría de las veces para estos casos se prefiere determinar el punto final potenciométricamente.

En cuanto a la determinación del punto final por métodos físico-químicos, puede decirse que se han usado los clásicos métodos electrométricos (123) y el espectrofotométrico(10). En todos ellos, por supuesto, se logra una precisión mucho mayor que con los indicadores de óxido-reducción.

Trabajar con el reductor de Jones, como con casi todos los procedimientos para la determinación volumétrica de uranio por reducción a sal uranosa tetravalente, requiere la eliminación previa de muchas sustancias interferentes. Como ya se ha mencionado, los nitratos y nitritos son parcialmente reducidos a compuestos como la hidroxilamina (52), que luego consumirán oxidante. La evaporación a humos con ácido sulfúrico, como paso anterior al pasaje de la solución de uranio por la columna, permite, en la mayoría de los casos la eliminación de esta interferencia; sin embargo, se debe tener en cuenta que algo de nitratos puede quedar tenazmente retenido por el uranio a pesar de este tratamiento (57). Con la mezcla ácido sulfúrico-ácido perclórico es posible eliminar la mayoría de las sustancias orgánicas presentes. La presencia de grandes cantidades de acetatos, y que resulta sorprendentemente di-

fácil de separar por evaporación a humos con ácido sulfúrico, puede provocar datos altos (128). Los fluoruros, oxalatos e hipofosfatos deben estar ausentes pues podrían facilitar la precipitación del uranio(IV) (128). Los fosfatos en determinadas concentraciones retardan la reducción del uranilo (128), aunque recientemente, Schreyer y Baes (145), operando con una acidez tan alta como 4,5 M en ácido sulfúrico y un 15% de ácido fosfórico lograron la reducción cuantitativa a la tetravalencia evitando así la posterior aereación. El níquel envenena más o menos rápidamente la columna reductora (37), pero parece que es posible evitar tal cosa si se hace uso de amalgamas de zinc con porcentajes de mercurio más altos (10%) (128). Muchos otros metales, sea porque se depositan sobre el zinc o que se reduzcan a la par del catión uranilo, promueven resultados fuertemente desviados del real. Entre éstos se encuentran: cadmio, cobre, plata, oro, platino, mercurio, arsénico, antimonio, bismuto, estaño, plomo, selenio, telurio, europio, hierro, molibdeno, vanadio, tungsteno y columbio, A menos que se hallen en cantidades excesivas, el titanio y el cromo no afectan mayormente ya que, en el siguiente paso del proceso, la aereación, sus estados tri y bivalente son oxidados a tetra y trivalente respectivamente (128).

Se entiende que el uso del reductor de Jones, así como el de otras amalgamas, implican la contaminación de la solución con el metal de la misma (49) y en menor grado por el mercurio (14, 49).

Un estudio que explicó mucho acerca del comportamiento de las amalgamas de zinc en cuanto a rendimiento y velocidad de reducción, es el Stone y Hume (158), quienes hallaron que tales factores están condicionados fundamentalmente a la naturaleza de la sustancia a ser reducida y a la concentración de zinc en la superficie de la amalgama.

A pesar de las muchas interferencias que se mencionan arriba, y que son también comunes en su mayoría a otros métodos, el reductor de Jones sigue siendo uno de los principales para la reducción de sales de uranilo y ello gracias a los muchos y muy perfeccionados métodos de separación (124) que aíslan totalmente al uranio.

2: Amalgamas líquidas.

El uso de amalgamas líquidas de diversos metales en el análisis volumétrico fué desarrollado por una larga serie de estudios de investigadores japoneses. Para el caso del uranio, introdujo su aplicación Nakazono en 1921, quien preparó una amalgama con 3-4% de zinc y practicó con ella reducciones de soluciones de vanadio y uranio (111). La amalgama puede obtenerse calentando en baño de agua la cantidad indispensable de zinc (granulado o en rama) con un poco de ácido sulfúrico diluído y el peso de mercurio puro requerido para tener una amalgama al 3-4%. No es necesario la mayoría de las veces un calentamiento de más de una

hora. Se enfría y lava con agua; se separa la parte sólida de la amalgama mediante un embudo separador (53). La solución de uranilo acidificada con un 10% de ácido sulfúrico se agita por cinco minutos en la ampolla de Nakazono (111, 129), que está especialmente diseñada para trabajar en atmósferas inertes. Usando la amalgama líquida de zinc también hay formación de uranio trivalente y por lo tanto será necesario insulfar aire antes de proceder a la valoración. Nakazono usó para la titulación permanganato de potasio (111, 113) y que agregó directamente hasta coloración o si no controlando la oxidimetría potenciométricamente (112). Axt (3), agrega exceso de sulfato férrico antes de titular con permanganato de potasio. Tashiro (164), usando monocloruro de iodo, hace una iodometría. Takeno (163) en cambio, agrega exceso de sulfato cérico y titula por retorno con sulfato ferroso usando rojo de metilo como indicador interno.

Kano en una serie de trabajos con la amalgama líquida de cadmio fija condiciones de trabajo con soluciones de uranilo (67, 68, 69, 70). Siendo esta amalgama un reductor más suave que la de zinc, tiene el inconveniente que para obtener la reducción cuantitativa a uranio(IV) es necesario trabajar en atmósfera de anhídrido carbónico (67, 69). La amalgama se prepara de manera semejante a la de zinc y en una concentración de 3% (75). Kikuchi efectuó diversos ensayos con esta amalgama con exitoso resultado en determinaciones simultáneas de hierro, titanio y uranio (74, 76). Furman, Bricker y Dilts (38), con el objeto de obtener más fácilmente la reducción cuantitativa del uranio a la tetravalencia, prepararon una amalgama con 28% de cadmio y que ya en estado sólido, dispusieron en tubos más pequeños que el reductor de Jones. Más tarde, Bricker y Sweetser (11), encontraron en cambio, que tal reductor no era efectivo por la lentitud con que debe efectuarse la operación y por el gran blanco que se tiene de la columna si no se trabaja en atmósfera de nitrógeno y prefieren usar una amalgama con 85-90% de cadmio.

Fué Someya uno de los que dió mayor impulso al uso de las amalgamas líquidas en el análisis volumétrico. Aparte de establecer condiciones de trabajo con las amalgamas de zinc y cadmio, preparó las amalgamas líquidas de plomo y bismuto (152, 153, 154). Trabajando con la ampolla de Nakazono y en atmósfera de anhídrido carbónico con las amalgamas de plomo y bismuto, redujo cuantitativamente el uranilo a uranio tetravalente. Recomendó regular la acidez en 6-10 N de ácido clorhídrico o 10-12 N en ácido sulfúrico.

Con la amalgama líquida de plomo la reducción es cuantitativa a la tetravalencia (54), mientras que con la de bismuto parece que hay formación de una pequeña cantidad de uranio trivalente (131), pero que trabajando al aire se oxida inmediatamente a la siguiente valencia y puede considerarse que hay reducción cuantitativa a ese estado (54, 165).

La amalgama de bismuto se prepara igual que la de zinc, excepto que en vez de ácido sulfúrico diluido es necesario usar ácido clorhídrico diluido. La amalgama de plomo requiere un plomo muy puro y que previamente a su mezcla con el mercurio, se lo lave con ácido clorhídrico concentrado para eliminar la capa de óxido que generalmente lo cubre (58, 81).

Las interferencias usando amalgamas líquidas son semejantes a las del reductor de Jones, pero con la ventaja en casos como del níquel y otros cationes que se depositan sobre el reductor, aquí se evitan errores usando una porción de amalgama fresca en cada muestra que se analice, resultando esto fácil de llevar a cabo pues regenerar la amalgama gastada es muy sencillo (129). Yoshimura recomienda para la reducción del uranilo tanto la amalgama de bismuto (179) como la de zinc (178) y evita la interferencia de los nitratos agregando urea la que se combina con el nitrito formado en la reducción (178).

Las soluciones reducidas son tituladas en la misma forma que cuando se hace uso del reductor de Jones.

Por último, es necesario decir, que siendo la ampolla de Nakazono un aparato de construcción especial, Hope, Moran y Ploetz (59), lograron simplificarla de tal manera que facilitan su armado en los laboratorios más sencillos.

Por su parte, Smith y Kurtz (150), realizan la reducción con amalgamas líquidas en un erlenmeyer con tapa y luego separan el líquido reducido de la amalgama mediante el agregado de 30-50 ml de tetracloruro de carbono, practicando la titulación en el mismo erlenmeyer. Según los autores, si se tiene cuidado durante la agitación, los resultados son tan exactos como usando la técnica original.

b) REDUCTORES METALICOS.

1: Zinc metálico.

Este metal como reductor en medio ácido fué uno de los primeros en ser empleados en la reducción de sales de uranilo y data desde 1867 en que lo usó Belhoubek (169), siendo luego frecuentemente tomado como procedimiento básico por muchos autores (15, 16, 33, 43, 65, 66, 71).

La solución de uranilo con un 15% de ácido sulfúrico se la trata con zinc en granallas (60). Finalizado el ataque, se filtra, se pasa aire por la solución unos minutos para oxidar el uranio(III) formado y se titula con un oxidante valorado. Se puede trabajar en medio de ácido nítrico, aunque existe el riesgo de obtener datos erróneos (12).

Hace muy poco, McClure y Banks (105), usaron el zinc metálico en forma de espiral reduciendo la solución de uranilo acidificada con una mezcla de ácidos clorhídrico y perclórico. Posteriormente hacen la titrimetría con sulfato cérico en presencia del complejo ferroso-orto fenantrolina.

2: Cadmio metálico.

La primera aplicación de este metal a la reducción de soluciones acidificadas de sales de uranilo fué hecha por Treadwell (168). La reducción tiene lugar cuando se hace pasar la solución de sulfato de uranilo acidificada a 4 N con ácido sulfúrico, por un pequeño reductor de cadmio metálico finamente dividido obtenido electrolíticamente (167) y dispuesto en un tubo de 5-7 cm de longitud. Recogida la solución se valora con permanganato de potasio. Según Blumenthal (170), la pequeña cantidad de uranio trivalente que se forma se oxida totalmente al aire y es así que puede considerarse como que el proceso se lleva cuantitativamente al estado tetravalente. Para pequeñas cantidades de uranio se puede usar una punta de un trozo de alambre de cadmio la cual se deja un tiempo en la solución hirviente de la solución de uranilo convenientemente acidificada (131).

Si bien el cadmio es un reductor generalmente preferido al zinc para el caso de reducción de soluciones de uranilo, Furman, Bricker y Dilts (38), como ya se ha mencionado, prefieren usarlo amalgamado pues comprobaron que en estado metálico puro tiene un gran blanco. Sin embargo, Yoshimura (176) en un trabajo realizado en el mismo año 1953 que el anterior, obtiene resultados exactos; la titulación la hace con dicromato de potasio.

3: Aluminio metálico.

Kern (71), usó el aluminio metálico en forma

similar al zinc para reducir soluciones de sales de uranilo. La reacción, si se protege del aire, parece transcurrir cuantitativamente a la tetravalencia (23, 63). Jander y Reeh (64), usan un pequeño canastillo de vidrio agujereado en donde colocan trozos de aluminio metálico y que introducen en la solución de uranilo acidificada con ácido sulfúrico. Trabajan en atmósfera de anhídrido carbónico y titulan con permanganato de potasio.

En 1954, Deshmukh y Joshi (24), hacen la reducción con espirales de aluminio que introducen en la solución de uranilo acidificada con ácido sulfúrico diluido.

4: Cobre metálico.

En un método rápido para la determinación de uranio, Scagliarini y Pratesi (143), usaron cobre metálico en forma de espiral como reductor. Operan en caliente y en medio de ácido sulfúrico concentrado; titulan con permanganato de potasio.

Por otra parte, Kurschner y Scharrer, recomiendan el cobre finamente dividido (80).

5: Magnesio metálico.

La reducción de soluciones de uranilo con magnesio metálico resulta bastante más enérgica que con el zinc y lleva la mayor parte del uranio a su estado trivalente. Kern (71) hizo uso de él sin hallar ventajas sobre la reducción efectuada con zinc metálico.

6: Plata metálica.

Plata finamente dividida preparada por precipitación con cobre (173), usada originalmente para la reducción de microcantidades de hierro (III)(28), fué aplicada por Birnbaum y Edmonds (7) a la reducción de sales de uranilo. El metal se dispone en un reductor delgado de más o menos 1 cm de diámetro y de unos 20 cm de largo. La solución de uranilo se lleva a una acidez 4 N en ácido clorhídrico y se pasa por el reductor a razón de unos 20 ml por minuto manteniendo la temperatura entre los 60° y 90°C. Al igual que en la columna reductora de Jones, existen posibilidades que se formen cantidades apreciables de peróxido de hidrógeno lo que puede provocar resultados demasiado altos (36).

La extensión de la reducción depende de la velocidad de pasaje de la solución por la columna y de la temperatura de la solución, lográndose la reducción cuantitativa a uranio (IV) si se respetan exactamente las condiciones dadas por los autores (22). A pesar de los inconvenientes que señalan diversos autores acerca de este método, recientemente, Belcher, Gibbons y West (4) usan la columna de plata para obtener solución de uranio(IV)

que luego usarán como titulante reductor.

7: Plomo metálico.

El uso del plomo metálico como reductor en análisis cuantitativo siempre estuvo limitado por la dificultad de aplicarlo especialmente en soluciones que contienen ácido sulfúrico, pues en estas condiciones se forma sobre el plomo metálico un film de sulfato de plomo que hace decrecer rápidamente la eficacia del reductor (22). Kobic (79), redujo soluciones de sales de uranilo a uranio(IV) en medio de ácido clorhídrico con este metal, pero su método resultaba bastante largo. En 1950, Cooke, Hazel y McNabb (22), encuentran que el plomo es un excelente reductor del catión uranilo si se ajustan las condiciones de acidez clorhídrica en la solución en por lo menos 2,5 N. En estas condiciones no se forma ningún film de sulfato de plomo aun cuando se use el reductor de manera continua con soluciones que contienen ácido sulfúrico en concentraciones tan altas como 9 N.

Las condiciones de trabajo son muy amplias mientras se haga uso de un plomo adecuado y se mantenga la concentración de ácido clorhídrico indicada, obteniéndose reducción cuantitativa a la tetravalencia. La precisión y sencillez del método hizo que fuera aplicado con éxito a la reducción de cantidades de uranio del orden del miligramo (107, 147).

El método original de Cooke, Hazel y McNabb, se practica mediante una columna reductora preparada con plomo granulado, con un diámetro de unos 2 cm y una longitud de 25 cm. Cuando el reductor debe pasar un tiempo sin usarse, es conveniente cubrirlo con una solución de ácido clorhídrico al 10% conteniendo más o menos 1% de ion férrico. Si no se llegara a emplear esta pequeña cantidad de hierro, se tendrán en las primeras determinaciones que se hagan unos décimos por ciento menos del real. Antes de usar la columna es necesario lavarla con seis porciones de 25 ml cada una de ácido clorhídrico (1:15). Alrededor de 50 ml de la solución de uranilo conteniendo entre 40 y 200 mg de uranio(VI) y con una concentración de 0 a 9 N en ácido sulfúrico, se ajustan a una acidez 3 N en ácido clorhídrico. La solución se pasa por la columna a una velocidad que puede llegar a 175 ml por minuto, sin por ello afectar la reducción cuantitativa. La solución se recibe en 10 ml de solución de sulfato férrico al 5%. Se lava el reductor con 5-6 porciones de ácido clorhídrico (1:15). Se agregan 10 ml de ácido fosfórico al 85% y se hace la titulación con dicromato de potasio 0,05 N. Antes del punto final, se añaden 0,5 ml de solución al 0,3% de ácido difenilamino sulfónico. Restando el blanco debido al indicador (0,1 ml) en ninguno de los ensayos el error del método fué superior al 0,2%, con excepción en las cantidades mínimas de muestra usadas (40 mg de U) en que el error máximo fué de 0,5%.

El ion amonio y el ion acetato no tienen in-

fluencia en la exactitud del procedimiento, en cambio, el ácido nítrico o nitratos deben ser previamente eliminados (22).

Sill y Peterson en 1952 (147), realizaron un exámen meticuloso del método hallando que si bien es cierto que se evita trabajar con atmósferas inertes, se debe tener la precaución de hacer un ensayo en blanco del reductor previamente a la reducción de la solución de uranilo. Esto permite asegurarse que en la columna no hay apreciables cantidades de peróxido de hidrógeno y que se formaría por acción de posibles burbujas de aire estacionadas sobre el plomo metálico en el medio ácido diluido. Por esto, Sill y Peterson, recomiendan a diferencia de los autores del método, cubrir el reductor con una capa de agua destilada y ven conveniente antes de efectuar la reducción lavar la columna con solución de ácido clorhídrico 3 N a la que se ha agregado una pequeña cantidad de ion férrico, siguiéndose inmediatamente con la determinación del blanco de la columna, el cual debe ser menor que el blanco del indicador de óxido-reducción usado después en la titulación. También advierten entre otros detalles, que tiene importancia el tamaño del grano de plomo utilizado, el que deberá ser de 20 á 100 mallas.

En 1953, Carson (18), encontró que el plomo de la columna tiene tendencia a retener pequeñas cantidades de uranio y que podría significar un error muy grande si la cantidad de uranio a determinar es muy pequeña. Soluciona este problema lavando el reductor, una vez que ha pasado la solución de uranilo, con otra de bromuro de hierro 0,02 M. Usando después la titulación potenciométrica, este agregado de hierro no molesta.

Yoshimura (177), hace la observación que la eficacia de la columna de plomo puede ser aumentada si se activa el metal haciendo pasar por la misma una solución clorhídrica de sulfato de cobre.

8: Mercurio metálico.

Basándose en una serie de trabajos de Furman y Murray (40, 41), Caley y Rogers (14), aplicaron el mercurio como reductor de soluciones de uranilo. El método requiere trabajar en atmósfera inerte y la exactitud del mismo depende de la precisión con que se determinan los blancos, pues la reducción no llega a completarse a la tetravalencia.

9: Bismuto metálico.

Al igual que el cadmio, en medio sulfúrico diluido y a la temperatura ambiente, el bismuto metálico reduce cuantitativamente al uranio(VI) con ninguna o casi ninguna formación de uranio(III)(38). Yoshimura (176) aplicó el bismuto metálico para la determinación simultánea de mezclas de uranio, titanio e hierro.

c) REDUCTORES VARIOS.

1: Sales cromosas.

Flatt y Sommer usaron cloruro o sulfato cromoso en la determinación de varios metales (34), entre ellos el uranio(35), efectuando una reducción controlada potenciométricamente y trabajando en atmósfera inerte. El uranio se reduce cuantitativamente a la tetravalencia, titulándose con permanganato de potasio.

También controlando la reducción potenciométricamente, Hahn y Kelley (45), efectúan la reducción con solución de sulfato cromoso al 10%. El pequeño exceso de cromoso que adicionan lo destruyen por cuidadoso agregado de sulfato cérico. Esta misma sal en solución standardizada sirve para titular el uranio tetravalente en presencia de ferroin. El método tiene la particularidad de que en caso de haber pequeñas cantidades de hierro en la solución, y que habrá reducido a ferroso la acción del reductor, puede hacerse igualmente la oxidimetría sin error añadiendo 12,5 mg de orto fenantrolina por cada 0,1 mg de ese metal que se halle presente.

Cooke, Hazel y McNabb (20, 21) emplean en cambio el cloruro cromoso en solución 0,5 N y que agregan en cantidad doble a la estequiométricamente indispensable. Eliminan el exceso de cromoso por oxidación al aire y titulan el uranio (IV) con dicromato de potasio en presencia de ácido difenilamino sulfónico. La técnica fué ensayada satisfactoriamente hasta la cantidad de 26 mg de uranio por muestra.

El uso de sales cromosas en soluciones más o menos concentradas, así como el de otras sales reductoras que se verán seguidamente, requiere menos tiempo para la reducción y permite hacer la titulación con un volumen menor que el usual, ya que aquí no existen los líquidos de lavado como en el caso de las columnas. Esto posibilita una observación mucho mejor de los puntos finales cuando se usan indicadores internos de óxido-reducción. El catión cromoso reducirá también a otros cationes si estuvieran presentes, entre éstos, el Cu^{++} , Ag^+ , Pb^{++} , Bi^{+++} , Hg^{++} , Sb^{+++} , y Sn^{++} se reducen total o parcialmente al estado metálico(130).

Después de reducir al uranio, puede seguirse con una titulación potenciométrica con sulfato férrico, lo cual permite una precisión mayor del 0,1% (131).

Hace muy poco, en un trabajo sobre oxidimetría automática del uranio, Allen (1), llama la atención que el cromoso haya reducido parte del uranio presente en una muestra a su estado trivalente.

2: Cloruro estannoso.

Kern (71) había encontrado que el cloruro estannoso podía reducir al catión uranilo con facilidad, pero no le halló aplicación cuantitativa por las dificultades de eliminar el exceso de sal estannosa. En 1954, Main (103), destruye este exceso con cloruro mercuríco. Según el autor, el uso de cloruro estannoso evita la separación de fosfatos, arseniatos y bismutatos, los que envenenan rápidamente al reductor de Jones. El método tiene un gran blanco debido al cloruro férrico que hay que adicionar para catalizar la reducción lo cual, no obstante, no afecta la exactitud de los resultados hallados. El cloruro mercurioso precipitado tampoco influye en la titulación posterior con dicromato de potasio. Para diversas muestras conteniendo de 20 hasta 150 mg de uranio calculados como óxido uranoso-uránico, U_3O_8 , los errores no superan el 0,4%.

3: Sales titanosas.

Según Bennett (5), la reducción de soluciones de uranilo con sales titanosas para hacer luego oxidimetría, presenta el problema de la eliminación del exceso de sal reductora. En concentraciones de acidez en que el uranoso formado es estable, el titanoso no termina de ser oxidado por el oxígeno del aire y bajando la acidez para que éste pueda ser oxidado, el uranio tetravalente también puede oxidarse.

Pero, ya Auger (2) mucho tiempo antes, había obtenido buenos resultados aunque con otro artificio. La reducción la hace en presencia de nitroindulina y destruye el exceso de titanoso con sulfato férrico el que adiciona hasta viraje del indicador. Obtenido el uranio(IV), lo titula con sulfato férrico standard en presencia de tiocianato de potasio como indicador. Todo el método, con excepción de la titulación, debe realizarse en atmósfera de anhídrido carbónico.

Newton y Hughes (115), usan trióxido de bismuto para eliminar el exceso de sal titanosa; filtran el precipitado de bismuto metálico y el exceso de trióxido y luego de incorporar las aguas de lavado al filtrado, lo titulan con permanganato de potasio.

Steuer (156), reduce soluciones de uranilo en presencia de tartratos con cloruro titanoso siguiendo el proceso potenciométricamente y trabajando a una temperatura de 60°C.

4: Reducción electrolítica.

Aunque la reducción electrolítica de soluciones de uranilo no es tan rápida y conveniente como por otras formas de reducción, tiene la ventaja que la misma puede ser acompañada simultáneamente con la eliminación electrolítica de las impurezas, tal como lo hace notar Rodden (131). La reducción da una mezcla de uranio tri y tetravalente.

Diversos autores han usado este procedimiento (29, 46, 102, 108, 159) con variadas técnicas con el fin de hacer más precisa la reducción. Así, Harasymenko (46), utiliza un cátodo gotero de mercurio, mientras Sutton (159), efectúa la reducción en una célula con cátodo de mercurio y ánodo de platino, titulando el uranio tetravalente con sulfato cérico en presencia de ferroin. Luyckx (102) trabaja de manera semejante pero hace la valoración con permanganato de potasio.

5: Hiposulfito de sodio.

Esta sal agitada en estado sólido con soluciones de uranilo acidificadas levemente, reduce al estado tetravalente al catión. Pero, la formación de ciertos productos de reacción como azufre, anhídrido sulfuroso y ácido sulfhídrico, ha hecho que se aplicara poco en los análisis volumétricos para determinar uranio (132).

6: Sulfato ferroso.

Canning y Dixon (17), en 1955, logran reducir cuantitativamente al uranio hexavalente a su estado tetravalente, por medio de sulfato ferroso. Hacen actuar esta sal en caliente y en un medio acidificado con un 40% de ácido fosfórico.

B-METODOS POR TITULACION DIRECTA DEL RADICAL URANILO.

Todos los procedimientos que aquí se mencionan tienen por fin el evitar la reducción previa del uranilo y algunas veces también la de eludir la interferencia de ciertas substancias que pudieran hallarse presentes.

1: Determinación con solución cromosa.

La titulación de soluciones de sales de uranilo con solución cromosa necesita la exclusión completa del aire (34) y un control frecuente del título de la solución (96, 98, 99). En todos los casos la reductimetría se controla potenciométricamente y los resultados obtenidos no son tan buenos como en los clásicos métodos por reducción previa (30, 166). Por supuesto, interfieren todas las substancias que oxidan al catión cromoso.

2: Determinación con solución titanosa.

Al igual que con las sales cromosas, el trabajo con soluciones standards de sales titanosas, debe realizarse en atmósfera de anhídrido carbónico o nitrógeno para prevenir su oxidación al aire (83), aunque en este caso es posible disminuir mucho esta posibilidad regulando convenientemente la acidez de la solución de la sal titanosa (139). Tomicěk y Kolthoff (84, 166) y Matula (104), titulan soluciones de uranilo con cloruro titanoso controlando el proceso potenciométricamente, mientras que Khlopin y Kaufman (73) usan neublau G como indicador. La reacción entre el uranio(VI) y el titanio(III) es rápida y cuantitativa a un pH menor de 2 (97).

3: Determinación con solución de fosfato.

Por adición de una solución de fosfato, que ha sido standardizada bajo las mismas condiciones que se hará la titulación, es posible titular soluciones de uranilo usando un indicador externo como el ferrocianuro de potasio. El método no se caracteriza por su exactitud, pero es rápido y sirve para obtener resultados aproximados (136). Krause (93) precipita con exceso de fosfato de amonio y a éste lo titula con solución valorada de una sal de zinc.

Para pequeñas cantidades de uranio, Bobtelsky y Halpern, lograron buenos resultados por precipitación con una solución de fosfato disódico (9) y también con el ferrocianuro de potasio(8).

4: Determinación iodométrica.

Deshmukh y Joshi (25), regulando cuidadosamente el pH en 4,2-4,3 de soluciones de sulfato o cloruro de uranilo y agregando un exceso de una mezcla de iodato-ioduro de potasio, determinan

el uranio presente por titulación del iodo liberado con tiosulfato de sodio. En un procedimiento similar, Singh, Singh y Kapur (149), precipitan con oxina, filtran, disuelven en ácido clorhídrico, añaden un exceso de bromuro de potasio y una cantidad conocida de cloramina B, determinando el uranio por titulación iodométrica del bromo liberado.

5: Determinación por medio del hidroxiquinolato de uranilo.

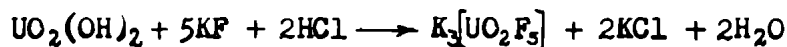
El uranilo en solución puede ser precipitado con la oxina y una vez separado y lavado, se disuelve y la oxina liberada se titula bromométricamente (6, 48).

6: Determinación con complexon III.

Una solución de una sal de uranilo mezclada con otra de complexon III al 5%, se precipita con hidróxido de amonio en pequeño exceso. Se deja en reposo una hora, se filtra, lava con alcohol y se disuelve el precipitado en solución saturada de carbonato monosódico. Después de adicionar medio gramo de bromuro de potasio, se titula con hipoclorito de calcio 0,05 N. Según los autores de este método, Sekerka y Vorlicék (146), esta forma de determinar uranio permite hacerla en presencia de titanio, berilio y fosfatos.

7: Determinación alcalimétrica.

Sawaya (142), aprovechando uno de los muchos complejos del catión uranilo, hace su determinación de la manera siguiente: una solución de nitrato de uranilo se neutraliza con hidróxido de sodio en presencia de azul de bromo timol. Calienta y deja enfriar. Reajusta este punto final y calienta nuevamente; repitiendo si es necesario. Añade entonces una cantidad equivalente de fluoruro de potasio y un exceso de ácido clorhídrico cuyo título conoce. La solución se agita vigorosamente para disolver el precipitado. Se titula por retorno con hidróxido de potasio valorado. La estequiometría de la reacción corresponde a:



8: Determinación por fotodescomposición del ácido oxálico.

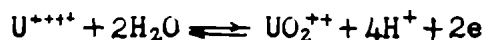
Paige, Taylor y Schneider (116), fijando condiciones de iluminación aprovechan el hecho de que el catión uranilo descompone en forma proporción a su concentración y al tiempo de exposición, al ácido oxálico. Entonces, los autores agregan este ácido en exceso medido, exponen la mezcla a la luz en condiciones standard y luego valoran con permanganato de potasio el ácido oxálico remanente. El método fué aplicado sólo a soluciones de uranilo muy diluídas.

III

DETERMINACION VOLUMETRICA DE URANIO POR REDUCCION PREVIA CON ION TITANOSO.

Antecedentes e introducción teórica.

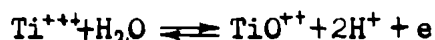
El potencial normal de óxido-reducción de la cupla titanio(IV)/titanio(III), es alrededor de 0,0 voltios (97) y como tal es posible que el catión titanoso pueda ser usado como reductor del catión uranilo al cual reduciría cuantitativamente a su estado tetravalente pues su potencial no alcanza para formar uranio(III). Tanto el potencial titánico-titanoso como el de uranilo-uranoso(IV), varían con la concentración de ion hidrógeno, ya que éste está involucrado en las respectivas reacciones de electrodo:



Quedando el potencial expresado por:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[UO_2^{++}][H^+]^4}{[U^{+++}]}$$

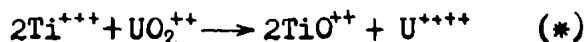
Mientras que para el titanio, según Lingane e Iwamoto (96, 97), la reacción debe ser:



Y el potencial vendrá dado entonces por:

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{[TiO^{++}][H^+]^2}{[Ti^{+++}]}$$

El fin de este trabajo consistió fundamentalmente en hallar las óptimas condiciones para su aplicación analítica de la reacción:



Para seguir luego con una oxidimetría determinando el uranio presente en la muestra.

De los pocos trabajos publicados al respecto, se sacan en primer término, las siguientes conclusiones primordiales: 1) que para hacer rápida y cuantitativa la reacción (*) el pH de la solución debe ser menor que 2, lo cual permite una concentración de iones hidrógenos que hace posible el desplazamiento conveniente de la reacción uranilo-titanoso; 2) que dicha reacción debe ser efectuada a una temperatura que puede oscilar entre los 60° y 80°C; 3) que para llegar a un punto exacto de equivalencia debe excluirse completamente el aire o en caso contrario, agregar un franco exceso de reactivo para que la reacción (*) se desplace totalmente de izquierda a derecha y luego, para su aplicación analítica, destruir de alguna manera ese exceso sin afectar el U⁺⁺⁺ formado.

Dentro de estos principios generales se mantienen los métodos existentes. Así, Auger (2) en 1912, usando como indicador interno nitroindulina y trabajando en ausencia de aire, agrega

exceso de solución titanosa. Después destruye el mismo por cuidadosa adición de solución de sulfato férrico hasta viraje del indicador. Sigue con una oxidimetría con sulfato férrico de título conocido en presencia de tiocianato de potasio.

En 1915, Newton y Hughes (115), agregan trióxido de bismuto para eliminar el exceso de catión titanoso; filtran el bismuto metálico formado junto al resto de trióxido y titulan el filtrado unido a las aguas de lavado con solución de permanganato de potasio valorado.

Bennett (5), en 1934, entre otras consideraciones sobre la determinación de uranio en minerales, expresa que la reducción de sales de uranilo con sales titanosas para practicar luego una oxidimetría, presenta el problema de la eliminación del exceso del reductor, estableciendo, aunque sin mostrar datos experimentales, que en las concentraciones de acidez en que el uranoso formado se presenta estable, el exceso de ion titanoso no termina de ser oxidado por el oxígeno del aire y que disminuyendo la acidez para hacer total esta oxidación, existe la probabilidad de que parte del uranoso se oxide al mismo tiempo.

Controlando la reducción potenciométricamente, Steuer en 1940, (156), logra la reducción cuantitativa del radical uranilo usando cloruro titanoso. Trabaja bajo atmósfera inerte, en medio de tartratos y a una temperatura de 60°C. Luego, usando un oxidante standardizado halla la cantidad de uranio presente.

En 1950, en el tomo dedicado a la Química Analítica del Proyecto de Manhattan (132), Rodden menciona únicamente, en este sentido, los trabajos de Auger, de Newton y Hughes y el de Steuer.

En cuanto a los trabajos en que se hace uso de soluciones de titanio trivalente valorado para determinar uranio por titrimetría directa sobre soluciones de uranilo, hay que mencionar la serie de trabajos de Kolthoff y Tomicek (84, 166), quienes en 1924, en ausencia de aire, titulan potenciométricamente con cloruro titanoso en un medio ajustado en 0,2% de tartrato de sodio y potasio y a una temperatura de 75°C. En 1928, Khlopin y Kaufman (73) titulan también con cloruro titanoso bajo atmósfera inerte en presencia de neublau G como indicador interno. En 1931, Matula (104) hace una potenciometría con cloruro titanoso.

En 1955, Lingane e Iwamoto (97), valoran columbimétricamente el catión uranilo por medio de ion titanoso electrogenerado. De este muy cuidadoso trabajo, es posible sacar algunas interesantes conclusiones de la reacción que nos ocupa, aunque hay que tomarlas con ciertas reservas pues el proceso en sí es bastante diferente. Las mismas se pueden ennumerar de la siguiente forma:

- 1) el medio más conveniente que encontraron

estos autores para la reacción de reducción fué el de citrato, el que suministra un complejo con el titanio bastante estable como para actuar como electrolito soporte de la reacción, aclarando que como esta complejación es relativamente débil, también obtuvieron buenos resultados en medios no complejantes;

2) el pH fué ajustado entre 1,0 y 1,2 y trabajaron a una temperatura constante de 85°C;

3) los autores hallaron que el medio con ácido sulfúrico no es conveniente pues el titanio tiene tendencia a sufrir una pronta hidrólisis; de igual manera fué descartado el ácido oxálico ya que el uranio cataliza su fotodescomposición; en cuanto al ácido clorhídrico, tuvo que ser eliminado por consideraciones técnicas;

4) experiencias efectuadas a un pH 3-4 demostraron que la reducción del uranio pentavalente a uranio tetravalente es bastante lenta y es la responsable de la poca velocidad con que se produce el equilibrio en esta zona del pH, por ello que éste debe ser mantenido en un valor inferior a 2;

5) que todas las sustancias que son reducidas por el ion titanoso son una interferencia en potencia en la determinación de uranio por el método columbimétrico ensayado por los autores.

IV

PARTE EXPERIMENTAL

a) PROYECTO TEORICO DEL METODO.

De acuerdo a los antecedentes mencionados se comenzaron los ensayos con el fin de aplicar la reacción:

$2\text{Ti}^{+++} + \text{UO}_2^{++} \rightarrow 2\text{TiO}^{++} + \text{U}^{+++}$, a una volumetría para la determinación de uranio con vistas a evitar el uso de atmósferas inertes o a la eliminación del exceso de catión titanoso por medio de sustancias extrañas según los métodos existentes hasta este momento. Esto requería establecer condiciones acerca de cuatro puntos fundamentales:

1) fijar la temperatura y el medio más conveniente para una reducción cuantitativa;

2) eliminación del exceso del ion titanoso que aparentemente debe agregarse para lograr una reducción cuantitativa; quedando como única alternativa en este punto la eliminación por oxidación al aire y entonces comprobar si efectivamente el uranoso formado es a la vez oxidado;

3) de conexión con el anterior: detección del momento en que el exceso de solución titanosa está eliminado;

4) titulación del uranio tetravalente formado.

En todos los trabajos efectuados sobre la reducción del catión uranilo con sales titanosas, los autores (84, 97, 156, 166), están de acuerdo de que la reacción debe practicarse a una temperatura alta: entre los 60° y 80°C. Esta alta temperatura incluía la posibilidad de la oxidación al aire del uranoso de acuerdo a Lundell y Knowles (101), pero se pensó que un exceso tal como se debería agregar de ion titanoso para completar la reacción de reducción, podría proteger parcialmente la oxidación del uranio tetravalente. En este mismo aspecto, está el trabajo de Main (103) quien hace la reducción con exceso de cloruro estannoso trabajando casi a la temperatura de ebullición de la solución y en donde ese exceso protege la oxidación del uranio(IV) mientras se enfría el sistema.

Al respecto del medio, queda establecido en principio que el mismo debe estar cercano a un pH 0-1 y esto, según lo mencionado por Bennett(5), podría impedir la oxidación total del exceso de solución titanosa por el oxígeno del aire. Se imponía entonces la determinación de la magnitud del mínimo exceso para efectuar una reducción cuantitativa y así tener mayores posibilidades de oxidar al aire el exceso sin afectar el uranio(IV).

Para determinar el momento en que todo el ti-

tanoso se ha oxidado se creyó posible aplicar un indicar interno con un potencial de óxido-reducción intermedio entre los potenciales titanio(IV)/titanio(III) y uranio(VI)/uranio(IV). En estas condiciones se encuentran la fenosafranina (89, 157) con un potencial normal de +0,28 voltios y el rojo neutro (19, 90) con +0,24 voltios. Estos dos indicadores incrementan su potencial de óxido-reducción con la actividad del ion hidrógeno y permiten ensayos para este caso en un más o menos amplio margen de pH. Respecto a la fenosafranina, se tenía los antecedentes de su uso con éxito en el caso de la reducción de sales férricas con el ion cromoso (20) y sales de uranilo con el mismo reductor (21), ambos procesos de Cooke, Hazel y McNabb. Sin embargo, estos autores consiguieron buenos resultados trabajando en frío, y no se descartaba la probabilidad de que en caliente no funcionaran con corrección.

La titrimetría del uranio (IV) se creyó conveniente hacerla por el método de Kolthoff y Lingane (85) usando ácido difenilamino sulfónico como indicador, por ser el dicromato de potasio un buen primer standard y porque el indicador dá buenos puntos finales dentro de la acidez del medio de ensayo. Pero, igualmente se hicieron ensayos con la difenilamina y el ferroin con el propósito de constatar las posibilidades de su uso.

Por todo esto, en resumen, quedó la técnica fijada de la siguiente manera:

Una solución de sal de uranilo con una concentración conocida, se ajusta su acidez a un pH cercano a 0 y se lleva a un baño de agua de 80°C y después de que la solución ha tomado esa temperatura, en presencia de fenosafranina o rojo neutro, se reduce con solución de sulfato titanoso el cual se deberá añadir hasta decoloración. Se agita un poco como para oxidar el mínimo de exceso de sal titanosa agregada y vuelto el color del indicador usado (rosa para la fenosafranina o violáceo para el rojo neutro), en presencia de un exceso de sal férrica y ácido fosfórico y unas gotas de ácido difenilamino sulfónico, se titula con dicromato de potasio standard hasta color violeta característico.

b) PREPARACION Y CONTROL DE LAS SOLUCIONES DE URANIO.

Fueron usadas diversas sales de uranilo. Casi todos los primeros ensayos se hicieron con acetato y los restantes con sulfato de uranilo. Esta última sal se obtuvo por evaporación a humos blancos de anhídrido sulfúrico de soluciones tanto de acetato como de nitrato de uranilo. Para el control final del método se usó uranato de uranio(IV), u óxido uranoso uránico, U_3O_8 , con el grado de pureza indispensable como para ser usado como primer standard de acuerdo a la recomendación de Rodden (127), y cuya aplicación se verá más adelante. De igual manera, hacia el final de trabajo, habiéndose tenido la precaución de reservar los precipitados de óxido uranoso uránico de las determinaciones gravimétricas, pudo disponerse de un stock de casi 4 gramos del mismo, los cuales se disolvieron en la mínima cantidad de ácido nítrico y se evaporó a humos con ácido sulfúrico.

Control de las soluciones de uranio.

Todas las soluciones fueron standardizadas por precipitación del uranato de amonio con hidróxido de amonio y calcinado a peso constante de óxido uranoso uránico, de acuerdo a lo recomendado por Hillebrand-Lundell-Someya (55).

Una alicuota, generalmente de 50 ml en soluciones diluidas y 25 ml cuando fueron concentradas, conteniendo 1% de ácido sulfúrico, se hirvió unos minutos para evaporar el anhídrido carbónico que podría tener disuelto, y que evitaría la completa precipitación del uranato de amonio, se le adicionó unas gotas de rojo de metilo como indicador y llevada a ebullición se agregó hidróxido de amonio diluido (1:5), exento de sustancias interferentes, gota a gota hasta viraje de rojo a anaranjado. Se suspendió el agregado de la base y se hirvió durante unos diez minutos, sugerencia de Someya para eludir el uso de pulpa de papel de filtro para facilitar la precipitación y filtración del uranato de amonio. Y entonces sí, se terminó el añadido hasta completo viraje al amarillo y adicionando un exceso de hidróxido de amonio casi siempre comprendido entre los 8 y 12 ml, con el fin de asegurar un pH suficientemente alto y con ello la precipitación total del uranio. Se dejó en ebullición unos minutos y luego se enfrió en reposo. Se hizo la observación aquí, que se mejora la formación de los cristales y se evitan posibles peptizaciones del precipitado, si una vez enfriado en contacto con las aguas madres, se hierve nuevamente por unos 3-5 minutos. Luego se enfría y se filtra, lavándose con solución caliente de nitrato de amonio al 2%. Se traslada el papel con su contenido a un crisol tarado y se lleva a óxido uranoso uránico que responde a la fórmula U_3O_8 .

La calcinación se hizo en crisoles de porcelana, que si bien algunos autores afirman que no es conveniente su uso pues el óxido ataca el material del crisol (125) y recomiendan

los de platino, se obtuvieron resultados bastante satisfactorios como los que se verán. Se observó, que es precaución muy importante el quemar totalmente el papel de filtro a la temperatura más baja posible y con excelente aereación, ya que en casos que aparentemente esta condición estaba cumplida, se obtuvieron valores bajos. Por eso resultó conveniente cambiar varias veces la posición del crisol y con él el precipitado para tener la certeza que no hubiera restos de papel carbonizado, y logrado esto, recién dar completa llama del mechero.

La temperatura normal de calcinación para la formación del U_3O_8 es de $745-946^{\circ}C$ según los recientes estudios de Duval (27), por eso se encontró mayor coincidencia de los resultados si la misma se hacía con un mechero Bunsen con la entrada completamente abierta, que con un Mecker.

El crisol se enfría en un desecador y se pesa. Se calcina nuevamente por 15-20 minutos más y enfriado de la misma manera, se pesa. De esta forma, la mayoría de las veces, se logró la constancia de peso necesaria. De éste, restada la tara correspondiente al crisol y la de las cenizas, que fué en nuestro caso 0,0001 gramos, se obtiene el peso de U_3O_8 que a su vez multiplicado por el factor 0,848, nos dá la cantidad de uranio que tenía la alicuota tomada para el ensayo gravimétrico.

Todas las pesadas se efectuaron en una balanza con la precisión de 0,1 mg.

c) PREPARACION DE LAS DEMAS SOLUCIONES USADAS.

Se dan a continuación la preparación de todas las soluciones usadas a través de los diversos ensayos de este trabajo. En todos los casos, a menos que se diga lo contrario, se partió de drogas de pureza controlada. La preparación de las soluciones utilizadas en el estudio de interferencias, se verán en la sección correspondiente.

1: Solución de sulfato titanoso.

Siendo imposible conseguir en el mercado una sal titanosa, se partió del bióxido de titanio purísimo, que se disolvió en ácido sulfúrico concentrado y sulfato de amonio, después de un calentamiento más o menos prolongado.

Para la preparación se tomó generalmente 10-12 gramos de bióxido que se calentaron con unos 125 ml de ácido sulfúrico densidad 1,84 y 25-30 gramos de sulfato de amonio anhidro. una vez observada la clarificación del líquido, se dejó enfriar y se diluyó cuidadosamente con agua hasta completar aproximadamente un litro. Se trasvasó a un erlenmeyer de esa capacidad y se adicionó unos 30 gramos de zinc en granallas, adaptándose al recipiente una válvula de Bunsen y permitiendo que la reacción evolucionara por sí sola de un día al otro. Obtenida la solución violeta de sulfato titanoso, se diluyó hasta completar aproximadamente unos 1700 ml con lo que se tuvo en todos los casos una solución 0,065-0,060 N de sulfato titanoso en ácido sulfúrico 3-4 N. Se estacionó en un botellón de dos litros bajo una capa de éter de petróleo y con un sistema de sifón conectado directamente a una bureta de 50 ml.

Título y contenido de hierro de la solución.

Las primeras porciones de solución preparada, se estacionaron con unos 20 gramos de zinc amalgamado al 2% con el fin de mantener el título de la misma, pero determinado éste diariamente se observó que era una precaución innecesaria, pues bajo la capa de éter la disminución del mismo en dos semanas no fué mayor del 5-6%. Los títulos fueron determinados tomando una alícuota de la solución y titulando en frío con dicromato de potasio standard en presencia de exceso de sulfato férrico y un par de gotas de difenilamina al 1% como indicador.

Siendo el hierro la impureza común de las sales y otros compuestos de titanio(95) y dado que el zinc utilizado para la reducción también lo contenía, se hizo su determinación por comparación colorimétrica usando una alícuota de la solución de sulfato titanoso que se oxidó con unas gotas de ácido nítrico concentrado y tratada en iguales condiciones que las soluciones patrones de hierro, con tiocianato de potasio y acetato de etilo. El contenido de esta impureza se calculó en razón del dicromato de potasio 0,03 N y resultó ser 0,002 ml/ml de sulfato titanoso. Usando unos

10 ml de la solución reductora en los ensayos más comunes efectuados, esto correspondería a 0,02 ml de dicromato de potasio 0,03 N, los cuales se sumaron al blanco del indicador.

2: Solución de dicromato de potasio 0,03 N.

Dicromato de potasio Analar, secado durante una hora a 150°C, se usó como primer standard. La solución 0,03 N se preparó pesando 2,9421 gramos y llevándose a dos litros en frasco volumétrico. Esta solución se estacionó en frasco de dos litros con un sistema sifón directamente conectado a una bureta controlada de 50 ml y con la que se practicaron todas las titulaciones.

3: Solución de sal férrica al 2,5%.

Se usó indistintamente sulfato o cloruro férrico. Pesándose 25 gramos del sulfato anhidro o 35 gramos del cloruro hidratado, disolviendo en caliente en unos 150-200 ml de agua a la que se agregó 5,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se hirvió unos minutos y una vez fría, se completó a un litro. 0,07 ml de cualquiera de las dos soluciones equivalen aproximadamente a 1 mg de uranio.

4: Solución de fluoruro de sodio.

En un frasco parafinado de medio litro, se estacionó un exceso grande de fluoruro de sodio con el objeto de tener una solución saturada, lo que daría una concentración de más o menos del 4%.

5: Soluciones de ácido sulfúrico.

A partir de ácido sulfúrico densidad 1,84, se prepararon soluciones N, 2N, 6N y 12 N, midiendo el volumen necesario y llevando a un litro con agua destilada.

6: Soluciones de ácido clorhídrico.

Usando ácido clorhídrico densidad 1,19, se prepararon soluciones N, 2N y 6N, llevando los volúmenes correspondientes del mismo a un litro.

7: Solución de difenilamina al 1%.

Se preparó pesando 1 gramo de difenilamina purísima y se disolvió según la técnica de State (155) calentando suavemente para fundirla y adicionando luego 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

8: Solución de ácido difenilamino sulfónico
0,005 M.

Se partió del ácido puro del cual se pesaron

0,31 gramos y se dejaron en contacto durante el tiempo indispensable para su disolución con 250 ml de agua.

9: Solución de ferroso-orto fenantrolina 0,025 M.

0,5 gramos de orto-fenantrolina purísima se disolvieron en 33,6 ml de solución de sulfato ferroso 0,025 M.

10: Solución de rojo neutro al 0,025%.

25 mg de rojo neutro purísimo se disolvieron en 100 ml de agua, se dejó en reposo de un día al siguiente y se filtró.

11: Solución de fenosafranina al 0,025%.

50 mg de fenosafranina purísima se disolvieron en 200 ml de agua destilada.

A través de los ensayos, por otra parte, se hizo uso de diversas soluciones de citrato de sodio (5 y 10%) y de tartrato de sodio y potasio (10%) y que se prepararon pesando y disolviendo las cantidades correspondientes en agua destilada.

Se usó urea en estado sólido en los ensayos en presencia de nitratos.

Así también, en las valoraciones se empleó ácido fosfórico purísimo Merck al 85%.

d) DETERMINACION DE CONDICIONES Y METODO ADOPTADO.

La investigación sistemática acerca de las mejores condiciones en que se puede llevar a cabo el proceso de reducción con ion titanoso y la titulación del uranoso formado, se efectuó en diversas etapas, que aunque relacionadas completamente entre sí, es conveniente considerarlas separadamente.

1: Temperatura y acidez del medio.

Alicuotas de una solución de sulfato de uranilo con una cantidad de uranio conocida, se trataron de reducir con sulfato titanoso a diversas temperaturas y en diferentes medios. Este proceso se controló tanto con fenosafranina como con rojo neutro, que de acuerdo a los potenciales de óxido-reducción que acusan por su decoloración a diferentes pH (157 y 19 respectivamente), se adaptan perfectamente para el caso. Esto permitió confirmar que:

a, la reacción de reducción es lenta en frío tanto a bajas como altas acideces. Los ensayos se hicieron desde un medio N hasta 9 N en ácido sulfúrico;

b, medios de citrato y tartratos alcalinos no aumentan la lenta velocidad de reducción observada en medios de acidez sulfúrica en frío;

c, medios de diversas concentraciones de ácido clorhídrico (N hasta 6 N), no presentan ventajas con respecto al ácido sulfúrico ni en frío ni en caliente, al contrario, se observó que el catión titánico, o titanilo, formado luego de la reducción, tiene mayor tendencia a hidrolizarse y por otro lado, tanto la fenosafranina como el rojo neutro aparentan no funcionar bien.

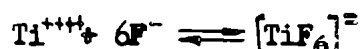
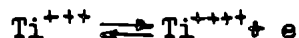
Por esto, se adaptó el medio sulfúrico, que en concentraciones desde N hasta 6 N permite en caliente una reducción rápida y cuantitativa y de ellas se prefirió la N pues a mayor acidez, si bien no se altera la efectividad de la reducción, los indicadores usados, en las condiciones de trabajo, dan virajes menos netos.

En cuanto a la temperatura, se notó que a medida que ella aumenta la velocidad de reducción se incrementa, especialmente sobre los 60°-65°C, llegando a los 80-90°C a hacerse instantánea.

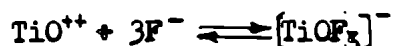
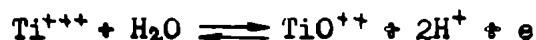
2: Del proceso de reducción y la necesidad de un medio complejante.

De acuerdo a lo anterior, la reducción se efectuaba en un medio de ácido sulfúrico normal, para lo cual, a 25 ml de solución de sulfato de uranilo se le agregaban 25 ml de solución de ácido sulfúrico 2 N y se llevaba a baño de agua a 85°-90°C y una vez que tomaba esta temperatura, se sacaba del baño y se adicionaba 3-4 gotas de fenosafranina u 8 de rojo neutro y desde una bureta se

dejaba caer la solución de sulfato titanoso agitando más o menos vigorosamente hasta decoloración neta del indicador. Esto se producía cuando solamente se había agregado el 90% del titanoso estequiométricamente necesario y si bien esto se solucionaba completando el 100%, se notó que los resultados eran bajos. Así parecía evidente que era forzoso adicionar un exceso de solución del ion titanoso. Se halló que un 5-10% es suficiente y esto corresponde a 0,5 á 1 ml de sulfato titanoso 0,06 N para unos 80 mg de uranio. Mayores excesos no reportaban ventaja alguna, por lo contrario, se perdía más tiempo en oxidar al aire el resto de catión titanoso. De igual forma, se comprobó que una vez hecha la reducción es conveniente dejar en reposo la solución por lo menos 30"-1' antes de agitar vigorosamente el erlenmeyer. Con el 5-10% en exceso, bastan unos 15" de agitación para que reaparezca el color del indicador. No obstante, no produciéndose esto muy netamente, se pensó complejar el Ti^{+++} presente con fluoruro, lo que eliminaría su presencia iónica como tal y ayudaría a desplazar el equilibrio titanoso/titánico:



O más probablemente, si se considera que el titanio trivalente al oxidarse forma el catión titanilo:



Se observó entonces, en presencia de un exceso de solución saturada de fluoruro de sodio, que el viraje de los indicadores era mucho más neto; la decoloración tenía lugar una vez agregado prácticamente el 100% del ion titanoso estequiométricamente necesario y que al agitar para eliminar el exceso, la aparición del color era mucho más neta y notable. El agregado de fluoruro de sodio debe ser hecho cuando se ha sacado la solución de uranilo del baño de agua, ya que haciéndolo antes, no se obtiene una reducción cuantitativa y es quizá posible explicar esto considerando que parte o todo el catión uranilo presente se complejaría con los iones fluoruros dando alguno de los complejos conocidos (124):

$[UO_2F_3]^{-}$; $[UO_2F_5]^{-}$ ó $[UO_2F_6]^{-}$, los cuales presentarían alguna resistencia en ser reducidos por el ion titanoso, o disminuirían mucho la velocidad de reducción. En cambio, agregando la solución de fluoruro de sodio cuando ya la solución de sulfato de uranilo ha tomado la temperatura de 85°-90°C del baño y procediendo en seguida a añadir el sulfato titanoso en presencia del indicador, se logra una rápida y cuantitativa reducción, virando el indicador netamente cerca del punto de equivalencia.

La adición de un exceso de fluoruros también

evita el peligro de posibles hidrólisis del Ti^{+++} en los siguientes pasos del procedimiento y por otra parte, es probable que el exceso de los mismos forme los complejos (124):

$[UF_5]^-$ ó $[UOF_4]^-$, con el uranio tetravalente generado, pero cuyas consecuencias no afectan al método.

3: Uso de la fenosafranina y el rojo neutro.

Como se ha dicho, ambos indicadores se pueden usar para el caso, pero la fenosafranina tiene ciertas ventajas. Se ha podido observar, en este aspecto, que si bien ambos indicadores tienen cierta tendencia a ser oxidados al aire y que la agitación enérgica puede producir la prematura aparición del color dando luego la titulación valores altos, la fenosafranina lo es menos. Por otra parte, el suave color rosado de la fenosafranina en la acidez que se trabaja permite mejor que el rojo neutro la observación del progreso de la valoración con dicromato de potasio en presencia de ácido difenilamino sulfónico como indicador.

Es interesante hacer notar que en los casos que la aparición del color rosado de la fenosafranina era prematuro, dejando en reposo unos 5" volvía a decolorarse por la presencia del resto de catión titanoso. Es así, que cierta manera la fenosafranina ayuda a la eliminación del exceso de ion titanoso por oxidación al aire, lo que se percibió claramente en los ensayos con grandes excesos de la sal reductora. Sin embargo, llevando a cabo la reducción como se ha indicado, no añadiendo más de un 10% de exceso, dejando en reposo 30"-1' y agitando luego vigorosamente hasta observar la aparición del color y su persistencia, no se observaron desviaciones mayores que las admisibles por el método.

Por cierto, que el suave color rosado de la fenosafranina se presenta superpuesto a otros en las diversas etapas del proceso. Antes de la reducción en presencia de la sal de uranilo, es rosa-anaranjado; durante el agregado de sulfato titanoso la intensidad del color disminuye hasta que la cantidad de uranoso provoca su transformación en un tono azul levemente violáceo, para finalmente, al llegar a la equivalencia y luego en presencia de un pequeño exceso de ion titanoso, observar netamente el verde característico del uranio tetravalente. Lograda la eliminación de ese exceso, se tendrá una tonalidad rosa-violada y al adicionar el exceso de sal férrica para proceder a la titulación del uranoso, se tendrá claramente el rosa-anaranjado del comienzo, pero quizá un poco más "sucio".

3-4 gotas de fenosafranina al 0,025% son suficientes para notar fácilmente la transición de colores descripta.

4: Titulación con dicromato de potasio.

La reacción directa entre el uranio tetravalente y el dicromato de potasio, como se ha dicho, es lenta, especialmente al acercarse al punto de equivalencia y por eso se añade una sal férrica para catalizar la reacción de oxidación. Aunque la titulación solamente precisa una pequeña cantidad de esta sal, la mayoría de los autores (21, 22, 103, 133, 145), prefieren adicionar un exceso junto a ácido fosfórico el cual complejando al ion férrico elimina su intenso color amarillo y facilita la observación del punto final con el ácido difenilamino sulfónico cuyo viraje en estas condiciones se hace más sensible.

El férrico frente al uranio tetravalente se reduce instantáneamente en una cantidad equivalente a ferroso, el cual no se vió afectado ni por la temperatura que en ese momento tiene la solución (aproximadamente 45°-50°C) ni por la presencia del exceso de fluoruros.

Se ha visto conveniente añadir la mayor parte del dicromato sin agitar más de lo necesario que para evitar concentraciones locales del oxidante. Si el agregado de dicromato se va haciendo con fuerte agitación desde el comienzo se obtienen datos un poco bajos, igualmente que cuando ese agregado se hace muy lentamente. Por eso, la titulación se practicó en forma rápida y con muy poca agitación hasta casi el punto de equivalencia, adicionando el último mililitro gota a gota y esperando en cada oportunidad la desaparición del color del ácido difenilamino sulfónico antes de agregar la siguiente. De esta manera, el viraje del rosa ya muy "sucio" por la presencia de ion crómico, que dá la fenosafranina al violeta intenso de aquél, se produce con el agregado de una-dos gotas de dicromato de potasio 0,03 N.

En todos los casos se usó 6-7 gotas de ácido difenilamino sulfónico en solución 0,005 M, a las que corresponde un blanco de 0,1 ml de dicromato de potasio 0,03 N.

METODO ADOPTADO.

De acuerdo a las anteriores consideraciones, el procedimiento para la determinación volumétrica de uranio por reducción previa con ion titanoso, quedó fijado según la siguiente técnica:

25 ml de solución de sulfato de uranilo, se acidifican con 25 ml de ácido sulfúrico 2 N. Se lleva a baño de agua de 85°-95°C y se deja que tome esta temperatura. Se saca del baño y se añade 5 á 10 ml de solución saturada de fluoruro de sodio y 3-4 gotas de fenosafranina al 0,025%. Se va agregando rápidamente solución de sulfato titanoso 0,060-0,065 N en ácido sulfúrico 3-4 N y con agitación más o menos enérgica hasta observar neto color verde debido al uranoso formado y entonces se deja caer de 0,5 á 1 ml de exceso. Se

permite un reposo no menor de 30"-1' y se agita vigorosamente el erlenmeyer si todavía no ha retornado el color rosa-violado de la fenosafranina , y una vez obtenido éste, se deja en reposo unos 5" para cerciorarse que no es debido a la oxidación de la fenosafranina al aire. Se agrega un exceso de solución de sulfato o cloruro férrico (aproximadamente al 2,5% en ácido sulfúrico 0,2 N), 3-5 ml de ácido fosfórico al 85% y 6-7 gotas de ácido difenilamino sulfónico 0,005 M. Se titula rápidamente con dicromato de potasio 0,03 N agitando lo menos posible y sólo para evitar concentraciones locales del oxidante; adicionándose el último mililitro gota a gota hasta aparición del color violeta característico del indicador.

Con esta técnica, durante todo el proceso se mantiene un pH muy cercano a 0 y la fluctuación de la temperatura de la solución puede ser resumida aproximadamente así:

Al sacar la solución del baño: 85-90°C

Terminado el agregado de fluoruros: 75-85°C

Terminada la reducción con titanoso: 60-65°C

Al comienzo de la titulación con dicromato luego de dejar en reposo, agitar, agregar exceso de férrico y ácido fosfórico e indicador: 45-55°C

e) ENSAYO DEL METODO.

1: Con alicuotas de 50 ml de una solución de sulfato de uranilo, se practicaron determinaciones gravimétricas según la técnica de Hillebrand-Lundell-Someya, las que arrojaron los siguientes datos:

Gramos de U_3O_8 : 0,1590 ; 0,1600 ; 0,1591
Promedio de tres determinaciones: 0,1593 g de U_3O_8
Gramos de U/50 ml de solución: 0,1350

Como los ensayos fueron hechos sobre 25 ml de esta solución, los mismos contendrán 67,50 mg de uranio a los que corresponde un volumen teórico de $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N de 18,90 ml.

Los resultados prácticos hallados fueron los que se consignan a continuación:

TABLA I

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
18,90	67,49	- 0,01	0,0
18,91	67,52	+ 0,02	0,0
18,77	67,06	- 0,44	0,6
18,82	67,21	- 0,29	0,4
18,97	67,74	+ 0,24	0,3
18,80	67,14	- 0,36	0,5
18,84	67,29	- 0,21	0,3
18,82	67,21	- 0,29	0,4
18,93	67,60	+ 0,10	0,1
18,83	67,24	- 0,26	0,4
18,98	67,78	+ 0,28	0,4
18,92	67,56	+ 0,06	0,1
18,79	67,10	- 0,40	0,5
18,86	67,35	- 0,15	0,2
18,97	67,74	+ 0,24	0,3
18,88	67,42	- 0,08	0,1
18,85	67,31	- 0,19	0,3

Los volúmenes anotados se obtuvieron luego de restar 0,12 ml del volumen de dicromato de potasio 0,03 N usados y que corresponden al blanco del indicador más el ferroso contenido en la solución de sulfato titanoso utilizada en la reducción.

La media aritmética de los valores hallados es de 18,87 ml de dicromato de potasio 0,03 N, con una desviación media de 0,04.

2: Tomando alicuotas de 50 ml se hicieron determinaciones gravimétricas sobre una solución de sulfato de uranilo. Las mismas arrojaron los siguientes resultados:

Gramos de U_3O_8 : 0,1641 ; 0,1635 ; 0,1632
 Promedio de tres determinaciones: 0,1636 g de U_3O_8
 Gramos de U/50 ml de solución: 0,1387

25 ml de esta solución contendrán entonces 69,36 mg de uranio que corresponden a un volumen teórico de 19,41 ml de dicromato de potasio 0,03 N.

Ensayado el método adoptado sobre alicuotas de 25 ml, se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA II

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
19,34	69,06	- 0,30	0,4
19,33	69,03	- 0,33	0,4
19,41	69,36	0,0	0,0
19,32	69,00	- 0,36	0,5
19,35	69,09	- 0,27	0,3
19,43	69,39	+ 0,03	0,0
19,44	69,42	+ 0,06	0,1
19,32	69,00	- 0,36	0,5
19,42	69,38	+ 0,02	0,0
19,45	69,45	+ 0,09	0,1
19,50	69,63	+ 0,27	0,3
19,30	68,93	- 0,43	0,6
19,35	69,09	- 0,27	0,3
19,36	69,14	- 0,22	0,3
19,40	69,29	- 0,07	0,1
19,35	69,09	- 0,27	0,3
19,46	69,49	+ 0,13	0,2
19,49	69,60	+ 0,24	0,3
19,47	69,53	+ 0,17	0,2
19,38	69,21	- 0,15	0,2
19,49	69,60	+ 0,24	0,3
19,44	69,42	+ 0,06	0,1
19,47	69,53	+ 0,17	0,2

A cada volumen hallado se restó 0,12 ml por el blanco del indicador y de la solución reductora.

La media aritmética de los valores que figuran en la tabla es de 19,40 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N, correspondiendo una desviación media de 0,04.

3: Con alicuotas de 25 ml de una solución de sulfato de uranilo se hicieron determinaciones gravimétricas según la técnica de Hillebrand-Lundell-Someya, obteniéndose los siguientes resultados:

Gramos de U_3O_8 : 0,1359 ; 0,1347 ; 0,1350
 Promedio de tres determinaciones: 0,1352
 Gramos de U/25 ml de solución: 0,1146

De ahí, que ensayado el método sobre alicuotas de 25 ml, éstos contendrán 114,6 mg de uranio, correspondientes a un volumen teórico de 32,10 ml de dicromato de potasio 0,03 N.

Los datos hallados para esta solución fueron:

TABLA III

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
32,05	114,4	- 0,2	0,2
31,94	114,1	- 0,5	0,4
32,20	115,0	+ 0,4	0,3
32,18	114,9	+ 0,3	0,2
32,25	115,2	+ 0,6	0,5
32,21	115,0	+ 0,4	0,3
32,10	114,6	0,0	0,0
32,15	114,7	+ 0,1	0,1
31,98	114,2	- 0,4	0,3
32,21	115,0	+ 0,4	0,3
32,06	114,5	- 0,1	0,1
32,05	114,4	- 0,2	0,2
32,11	114,6	0,0	0,0
31,95	114,1	- 0,5	0,4
31,97	114,2	- 0,4	0,3
32,18	114,9	+ 0,3	0,2
32,20	115,0	+ 0,4	0,3

El blanco restado a cada uno de los volúmenes hallados fué de 0,13 ml.

La media aritmética de los volúmenes consignados en la anterior tabla es de 32,10 ml de dicromato de potasio 0,03 N con lo que coincide con el valor hallado por cálculo a partir de las determinaciones gravimétricas. Siendo la desviación media de los mismos 0,1 .

4: Porciones de 25 ml de una solución de sulfato de uranilo dieron los siguientes datos gravimétricos:

Gramos de U_3O_8 : 0,1918 ; 0,1915 : 0,1920
 Promedio de tres determinaciones: 0,1918
 Gramos de U/25 de solución: 0,1626

El método fué ensayado entonces sobre alícuotas de 25 ml con un contenido de 162,6 mg de uranio, a los que corresponden por cálculo 45,54 ml de dicromato de potasio 0,03 N.

TABLA IV

Vol. hallado ml.	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
45,75	163,4	+ 0,8	0,5
45,30	161,8	- 0,8	0,5
45,40	162,1	- 0,5	0,3
45,65	163,0	+ 0,4	0,2
45,39	161,7	- 0,9	0,5
45,50	162,5	- 0,1	0,1
45,36	162,0	- 0,6	0,4
45,55	162,7	+ 0,1	0,1
45,41	162,1	- 0,5	0,3
45,48	162,4	- 0,2	0,1
45,64	163,0	+ 0,4	0,2
45,51	162,5	- 0,1	0,1
45,72	163,2	+ 0,6	0,4
45,53	162,6	0,0	0,0

El blanco correspondiente a estos ensayos fué de 0,15 ml. La media aritmética de los volúmenes hallados es de 45,51 ml y la desviación media 0,1 .

5: 25 ml de la solución de sulfato de uranilo anterior se llevaron en frasco volumétrico a 100 ml con agua destilada. Tomando alícuotas de esta nueva solución de 25 ml, se tomaban 40,66 mg de uranio sobre las que se ensayó el método. Corresponde un volumen calculado de 11,38 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N.

TABLA V

Vol. hallado ml.	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
11,46	40,92	+ 0,26	0,6
11,40	40,71	+ 0,05	0,1
11,44	40,82	+ 0,16	0,4
11,42	40,78	+ 0,12	0,3
11,36	40,56	- 0,10	0,2
11,39	40,68	+ 0,02	0,1

Blanco de estas determinaciones: 0,11 ml. La media aritmética de los volúmenes encontrados es de 11,41 ml y la desviación media 0,03.

f) EFECTO DE VARIABLES EN EL METODO.

Estos ensayos tuvieron por fin observar en qué grado era afectado el método por variación de la técnica del procedimiento. Los mismos se practicaron sobre soluciones obtenidas por pesada de óxido uranoso uránico, U_3O_8 , como primer standard de acuerdo a la recomendación de Rodden (127): un peso de este óxido, previamente calcinado a unos $500^\circ - 600^\circ C$, se disolvió en la mínima cantidad de ácido nítrico concentrado y se evaporó a humos de anhídrido sulfúrico adicionando el volumen necesario de ácido sulfúrico (1:1). El sulfato de uranilo logrado se llevó a un volumen determinado en un matraz aforado con agua destilada. De las diferentes soluciones preparadas, se tomaron alicuotas de 25 ml sobre las que se hicieron los ensayos que a continuación se describen.

1: Titulación del uranio(IV) usando ion férrico como catalizador.

De los recientes trabajos de Belcher, Gibbons y West(4) y de Issa y El Sherif (62) en que se hace uso de soluciones standardizadas de sulfato uranoso para la valoración de otras de dicromato de potasio en presencia de una muy pequeña cantidad de ion férrico como catalizador, se pensó hacer el ensayo a la recíproca, es decir, agregar una cantidad de ion férrico muy inferior al exceso previsto en la titulación del uranoso con dicromato.

En 1955, Panduranga Rao, Murty y Gopula Rao, (118), encontraron que la reacción entre el uranio(IV) y el dicromato de potasio no necesitaba de un catalizador como el catión férrico si se utilizaba un indicador de óxido-reducción interno adecuado. Ellos obtuvieron buenos resultados con el ácido N-fenilantranílico.

Nosotros efectuamos todos los ensayos con ácido difenilamino sulfónico 0,005 M como indicador interno de óxido-reducción. Los primeros resultados hallados sin usar el ion férrico fueron demasiado bajos, aparte que el viraje del indicador no es nada neto. Por ello en las siguientes determinaciones utilizamos 0,5 ml de solución de sulfato férrico al 2,5%, los cuales fueron añadidos una vez efectuada la reducción de manera normal y obtenido el tono rosa-violado de la fenosafranina. Con esta cantidad mínima de ion férrico no hubo necesidad de agregar ácido fosfórico ya que el viraje del ácido difenilamino sulfónico en estas condiciones es tan neto como cuando se usa exceso del mismo. El dicromato se dejó caer rápidamente al principio con poca agitación y hacia el final gota a gota.

Los resultados que a continuación se muestran, permiten deducir que esta variación en la técnica no es aplicable. Los bajos valores obtenidos se pueden adjudicar a la oxidación al aire del uranio(IV) formado y esto por efecto de la temperatura de la solución ($45-55^\circ C$) en presencia del hierro, pues la otra posibilidad, que el indicador virara antes del punto de equi-

valencia se descarta por el procedimiento normal en donde no se nota ese efecto. El supuesto mencionado, por otra parte, se ve confirmado por las titulaciones llevadas a cabo en frío (enfriando la solución a unos 20°-25°C una vez reducida y antes que aparezca el color de la fenosafranina) en las cuales los valores están desviados normalmente.

La Tabla VI(a) muestra los datos hallados titulando en tibio y la Tabla VI(b) los encontrados enfriando la solución luego de haber practicado la reducción y antes de observar el color de la fenosafranina.

TABLA VI(a)

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
52,95	14,83	14,77	52,74	- 0,21	0,4
		14,78	52,78	- 0,17	0,3
		14,77	52,74	- 0,21	0,4
		14,70	52,49	- 0,46	0,7
66,91	18,73	18,40	65,71	- 1,20	1,8
		18,35	65,53	- 1,42	2,1
		18,50	66,06	- 0,85	1,2
69,20	19,37	19,21	68,60	- 0,60	0,8
		19,19	68,53	- 0,67	0,9
		19,23	68,67	- 0,53	0,7
		19,17	68,46	- 0,74	1,0
		19,11	68,24	- 0,96	1,3
		18,99	67,82	- 1,38	2,0

TABLA VI(b)

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
52,95	14,83	14,84	52,99	+ 0,04	0,1
		14,85	53,01	+ 0,06	0,1
		14,80	52,85	- 0,10	0,2
		14,89	53,15	+ 0,20	0,4
111,9	31,34	31,24	111,6	- 0,3	0,3
		31,35	112,0	+ 0,1	0,1

2: Reducciones en frío.

Estos ensayos se efectuaron con el fin de saber en forma aproximada la magnitud en que la reducción practicada en frío dejaba de completarse. Para ello, alicuotas de 25 ml de una solución de sulfato de uranilo preparada por pesada de U₃O₈, se trataron de acuerdo al método normal pero sin llevar previamente a

baño de agua. De los varios ensayos realizados se deduce que la reacción de reducción no se completa entre el 1 y 5% usando el exceso de sulfato titanoso acostumbrado (5-10%). Por cierto, que en todos los experimentos se tardó mucho más tiempo en oxidar ese exceso al aire.

TABLA VII

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
111,9	31,34	30,04	107,0	- 4,9	4,4
		30,25	108,0	- 3,9	3,4
		30,84	110,2	- 1,7	1,5
		30,60	109,2	- 2,7	2,4

3: Reducción en caliente y titulación en frío.

Las reducciones se practicaron en forma normal a temperaturas cercanas a los 75°-80°C y en presencia de un exceso (5-10%) de solución de sulfato titanoso, se procedió a enfriar la solución hasta los 20°-25°C. Obtenida esta temperatura se eliminó el exceso por agitación vigorosa al aire y observado el color de la fenosafranina, se tituló agregando exceso de sal férrica, ácido fosfórico y 6 gotas de ácido difenilamino sulfónico.

Si bien los resultados logrados están en su mayoría desviados en defecto, puede decirse que no es de temer la oxidación al aire del uranoso a la par que se oxida el exceso de catión titanoso, siempre y cuando no haya hierro presente (ver punto 1 de esta parte) y por ello no hay ventaja en enfriar la solución antes de proceder a eliminar aquél exceso para hacer luego la valoración en frío.

Por otra parte, en los dos últimos ensayos (*) adjuntos en la tabla siguiente, se oxidó el exceso de ion titanoso una vez fría la solución, por agregado cuidadoso de dicromato de potasio hasta coloración de la fenosafranina y luego sí, se adicionó exceso de solución de sal férrica y ácido fosfórico y se tituló en forma normal. Estos dos resultados, aunque aislados, permiten prever que la fenosafranina se colorea cuando en el medio no hay titanoso presente y se adapta perfectamente al caso.

TABLA VIII

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
81,59	22,85	22,77	81,31	- 0,28	0,3
		22,82	81,49	- 0,10	0,1
		22,80	81,42	- 0,17	0,2
		22,88	81,70	+ 0,11	0,1
		22,78	81,35	- 0,24	0,2
		22,87	81,67	+ 0,08	0,1
102,8	28,78	28,87(*)	103,1	+ 0,3	0,3
		28,81(*)	102,8	0,0	0,0

4: Gran exceso de solución de sulfato titanoso.

Se hicieron una serie de ensayos con el objeto de verificar si excesos mayores que el recomendado (5-10%) podían afectar el método. Se procedió de acuerdo a la técnica normal con excepción de que el agregado de solución titanosa continuó hasta completar excesos de 28-50% sobre el calculado estequiométricamente. La oxidación de éste se hizo por agitación vigorosa al aire, tardándose en ello varios minutos. Los resultados que a continuación se exponen indican que aparte de no haber ventajas en usar tan grande exceso, la oxidación del mismo parece no completarse y los datos son levemente altos.

TABLA IX

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
81,59	22,85	22,97	82,03	+ 0,44	0,5 (1)
		23,02	82,21	+ 0,62	0,7 (2)
66,91	18,73	18,79	67,10	+ 0,19	0,3 (3)
		18,85	67,31	+ 0,40	0,6 (4)

Los excesos de solución titanosa fueron para los ensayos (1), (2), (3) y (4), 28%, 35%, 30% y 50% respectivamente.

5: Exceso de solución complejante.

La cantidad de solución saturada de fluoruro de sodio aconsejada es de 5 á 10 ml, la cual es de por sí un exceso moderado que ayuda a obtener un viraje más neto de la fenosafranina y a la vez impide la precipitación por hidrólisis del ion titánico. Mayores excesos que el consignado, por ejemplo 20 á 30 ml, parecen afectar a la fenosafranina o en caso contrario, disminuyen la velocidad de reducción, pues se observó que para decolorar este indicador es necesario añadir lentamente la solución reductora y que de hacerse rápidamente como en el método normal, se produce el viraje cuando ya se ha adicionado casi un 40% en exceso al estequiométrico de sulfato titanoso. Aparte de esta dificultad, el exceso de fluoruros no afecta la obtención de buenos resultados.

TABLA X

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
66,91	18,73	18,70	66,77	- 0,14	0,2 (1)
		18,80	67,13	+ 0,22	0,3 (2)
		18,79	67,10	+ 0,19	0,3 (3)
		18,69	66,74	- 0,17	0,2 (4)
		18,75	66,93	+ 0,02	0,0 (5)

Los ensayos 1, 2 y 3, se practicaron con 20 ml mientras que los 4 y 5, con 30 ml de solución saturada de fluoruro de sodio.

6: Oxidimetría con difenilamina.

Se hicieron una serie de determinaciones aisladas usando difenilamina al 1% (2 gotas) como indicador en la titulación con el dicromato de potasio 0,03 N en vez del ácido difenilamino sulfónico. Se observó que los virajes no son tan netos y que los valores obtenidos son levemente altos.

TABLA XI

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
66,91	18,73	18,80	67,13	+ 0,22	0,3
		18,85	67,29	+ 0,38	0,4
		18,77	67,03	+ 0,12	0,1
		18,75	66,93	+ 0,02	0,0
		18,71	66,83	- 0,08	0,1
81,59	22,85	22,88	81,70	+ 0,11	0,1
		22,99	82,09	+ 0,50	0,6
109,8	30,75	30,95	110,5	+ 0,7	0,6

7: Oxidimetría con ferroin.

Con ferroin no son posibles las titulaciones a la acidez aconsejada pues no se produce viraje o lo hace muy lentamente sobrepasando levemente el real punto de equivalencia. En cambio, funciona mejor si la acidez de la solución es mayor. Por esto, no afectando la reducción una acidez superior a la normal, (acidificación de 25 ml de solución de sulfato de uranilo con 25 ml de ácido sulfúrico 2 N), se acidificó con ácido 12 N, con lo que se llega al instante de la titulación a un medio aproximadamente 5 N, en el cual el viraje del ferroin se produce a un potencial normal de 1,00 voltios (151). Pero aún así, los valores hallados son altos.

El efecto catalítico del ácido fosfórico en la reacción uranio(IV)-dicromato de potasio en presencia de ferroin, no se hace sentir en este procedimiento y por ello, aparentemente no se puede generalizar la conclusión que se saca del caso uranio (IV)-cerio(IV) de acuerdo a los estudios de Sill y Peterson(147).

Los valores altos obtenidos pueden ser debidos, de acuerdo a lo mencionado anteriormente, a que la alta acidez de 6 N no permite que el viraje de la fenosafranina sea tan neto como a una acidez inferior y por ello existe la posibilidad de que en algunos casos este indicador presente coloración cuando todavía no ha terminado de oxidarse el exceso de ion titanoso.

Se transcriben a continuación algunos datos obtenidos usando 4 gotas de ferroso-orto fenantrolina 0,025 M y en presencia de 5 ml de ácido fosfórico al 85%, luego de efectuar

la reducción en presencia de fenosafranina en un medio 6 N de ácido sulfúrico.

TABLA XII

U tomado mg	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
	ml calculados	ml hallados			
81,59	22,85	23,98	85,63	+ 4,04	4,8
		23,31	83,24	+ 1,65	1,9
111,9	31,34	31,59	112,8	+ 0,9	0,8
		31,51	112,5	+ 0,6	0,5
		32,05	114,4	+ 2,5	2,2

Los volúmenes dados se hallaron restando del volumen de dicromato gastado el blanco del ferroin (0,31 ml) y el correspondiente a la solución de sulfato titanoso (0,03 ml).

g) ENSAYO DE PRINCIPALES INTERFERENCIAS.

1: Nitratos.

En general, en todos los ensayos en presencia de nitratos, se notó un mayor consumo de solución de sulfato titanoso, como así también, la dificultad de obtener un viraje normal de la fenosafranina. Esto último fué muy notable en los casos que las cantidades de nitratos fueron superiores a los 100 mg (expresados en ácido nítrico). Esta dificultad se salvó en parte agregando 1-2 gotas de fenosafranina extra una vez que ha tenido lugar la reducción y dejando en reposo por 30"-1'.

De acuerdo a la reciente sugerencia de Yoshimura (178), para cantidades superiores a los 50 mg de ácido nítrico, se usó unos décimos de gramo de urea con el fin de combinar el nitrito probablemente formado durante la reducción. El agregado de urea se hizo en forma sólida y antes de practicar la reducción, agitando un poco la solución caliente para facilitar su disolución. En estos casos se observó que la fenosafranina viraba tan bien como en los ensayos en ausencia de nitratos y los resultados logrados no estuvieron desviados en un grado mayor del normal del método.

Experiencias efectuadas para evitar el uso de urea mediante un calentamiento de 5'-10' en baño de agua de 90°C, luego de agregar un exceso conveniente de solución de ion titanoso, mostraron que la reducción a amonio del nitrato por acción del titanio(III), es bastante difícil en las condiciones operatorias del método.

Se detallan algunos resultados obtenidos con y sin urea, en donde puede apreciarse que cantidades hasta 50 mg de nitratos en forma de ácido nítrico, son admisibles en este procedimiento, mientras que cantidades mayores requieren la presencia de urea para obtener buenos resultados. Puede decirse, sin embargo, que no molestando la presencia de esta substancia, es conveniente agregarla en todos los casos en que se tenga presente nitratos en la solución.

La adición de nitratos en la mayoría de los casos se hizo en forma de ácido nítrico, mientras que en los marcados (*) lo fué como nitrato de amonio pero calculándose la cantidad añadida en forma de aquél ácido.

En la Tabla XIII(a) figuran los datos logrados sin usar urea, en tanto que en la XIII(b) usándola.

TABLA XIII(a)

U tomado mg	mg HNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
81,59	45	22,85	22,90	81,78	+ 0,19	0,2
			22,88	81,70	+ 0,11	0,1
102,8	50 (*)	28,78	28,89	103,1	+ 0,3	0,3
111,9	75	31,34	31,06	110,9	- 1,0	0,9
			31,46	112,6	+ 0,7	0,6
			31,19	111,4	- 0,5	0,4
			31,04	110,9	- 1,0	0,9
			31,34	111,9	0,0	0,0
			31,08	111,1	- 0,8	0,7
			31,26	111,6	- 0,3	0,3
			31,25	111,6	- 0,3	0,3
			31,14	111,2	- 0,7	0,6
			102,8	120 (*)	28,78	29,26
109,8	120 (*)	30,75	30,98	110,6	+ 0,8	0,7
	200 (*)		30,68	109,6	- 0,2	0,2
68,17	400 (*)	19,09	20,30	72,49	+ 4,32	6,0

TABLA XIII(b)

U tomado mg	mg HNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
81,59	100	22,85	22,97	82,03	+ 0,44	0,5
			22,79	81,38	- 0,21	0,2
			22,90	81,78	+ 0,19	0,2
109,8	120 (*)	30,75	30,70	109,6	- 0,2	0,2
81,59	270	22,85	23,00	82,13	+ 0,54	0,6
			22,91	81,81	+ 0,22	0,2
			22,82	81,49	- 0,10	0,1
			22,87	81,67	+ 0,08	0,1
			22,89	81,74	+ 0,15	0,2
	910					

2: Sales de amonio.

Pequeñas cantidades de sales de amonio, agregadas en forma de cloruro de amonio, hasta tres veces superior a la cantidad de uranio presente, no afectan al procedimiento.

A partir del medio gramo de cloruro de amonio, los resultados obtenidos son continuamente superiores como lo demuestran los datos adjuntos en la tabla que sigue. En estas cantidades también se observó que los virajes de la fenosafranina no son muy netos, siendo ésta posiblemente la causa de los altos valores hallados.

TABLA XIV

U tomado mg	g NH ₄ Cl	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
66,91	0,1	18,73	18,69	66,74	- 0,17	0,2
			18,78	67,06	+ 0,15	0,2
	0,5	18,90	18,90	67,49	+ 0,58	0,7
			18,87	67,38	+ 0,48	0,6
			19,20	68,56	+ 1,65	2,3
	1,0	19,50	69,63	+ 2,72	3,8	
	2,0	19,80	70,71	+ 3,80	5,3	
	4,0					

3: Acetatos.

Cantidades de acetatos, agregadas en forma de ácido acético, hasta 15 veces superior a la cantidad de uranio presente, no afectan los resultados.

En cambio, concentraciones superiores dan valores levemente altos.

TABLA XV

U tomado mg	g CH ₃ COOH	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
66,91	1	18,73	18,79	67,10	+ 0,19	0,3
			18,70	66,80	- 0,11	0,1
	2	18,95	18,95	67,65	+ 0,74	1,0
			18,98	67,77	+ 0,86	1,2
			18,78	67,06	+ 0,15	0,2
			18,80	67,14	+ 0,23	0,3
			18,83	67,21	+ 0,30	0,4

4: Cadmio.

Usando cloruro de cadmio se preparó una solución que contenía 10 mg de Cd⁺⁺ por ml y con ella se estudió esta interferencia.

De los ensayos realizados se llega a la conclusión que aparentemente el Cd⁺⁺ no permite la total oxidación al aire del exceso de ion titanoso intensificándose esta acción a medida que la concentración del catión aumenta.

En la tabla siguiente se puede apreciar cómo los resultados se incrementan a medida que aumenta la cantidad de Cd⁺⁺ presente.

TABLA XVI

U tomado mg	mg Cd ⁺⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %	
		ml calculados	ml hallados				
102,8	20	28,78	29,15	104,1	+ 1,3	1,3	
	30		29,24	104,4	+ 1,6	1,6	
	50		29,50	105,3	+ 2,5	2,5	
			29,75	106,2	+ 3,4	3,4	
			29,65	105,8	+ 3,0	3,0	
83,18	50	23,30	23,63	84,38	+ 1,20	1,4	
			23,41	83,60	+ 0,42	0,5	
	100		23,88	85,27	+ 2,09	2,5	
			200	24,52	87,56	+ 4,38	5,2

5: Cobalto.

Se preparó una solución que contenía 10 mg de Co⁺⁺ por ml a partir de sulfato de cobalto.

En cantidades superiores a los 20-30 mg de Co⁺⁺ se hace ya bastante difícil la observación del color rosado de la fenosafranina, pero esto se soluciona parcialmente si una vez efectuada la reducción y añadido un exceso de 5-10% de solución titanosa, se agregan 3-4 gotas extra de ese indicador. De esta manera, la desaparición por oxidación al aire del ion titanoso se nota por una transición de un rosa levemente azulado a un rosa muy intenso.

De los ensayos efectuados se deduce que el Co⁺⁺ en pequeñas cantidades no molesta, pero los resultados bajos obtenidos cuando ella aumenta indican que ese catión, o no permite que la reducción del ion uranilo se complete, o que su presencia permite en proporción notable la oxidación del uranoso formado por acción del oxígeno del aire. Esto, siempre y cuando el indicador (fenosafranina) no se vea afectado en su viraje por la presencia de Co⁺⁺.

TABLA XVII

U tomado mg	mg Co ⁺⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %	
		ml calculados	ml hallados				
81,59	10	22,85	22,96	81,98	+ 0,39	0,4	
			22,87	81,61	+ 0,02	0,0	
			22,88	81,71	+ 0,12	0,1	
	20		22,75	81,24	- 0,35	0,4	
			50	22,57	80,60	- 0,99	1,1
				22,80	81,42	- 0,17	0,2
				22,54	80,49	- 1,10	1,3
			100	22,81	81,46	- 0,13	0,2
	22,62			80,78	- 0,81	0,9	
	200			22,50	80,35	- 1,24	1,5
				22,50	80,35	- 1,24	1,5
				22,55	80,53	- 1,06	1,2

6: Níquel.

Los ensayos se hicieron usando una solución de sulfato de níquel que contenía 10 mg de Ni^{++} por ml preparada por disolución del peso correspondiente de esa sal en agua.

Usando 5-6 gotas de fenosafranina en vez de las 3-4 indicadas, se evita la dificultad de observar el viraje de este indicador en presencia de Ni^{++} , cuyo color verde molesta un poco cuando se halla en cantidades superiores a los 50 mg. De los datos obtenidos y que a continuación se muestran, se deduce que el Ni^{++} no interfiere en el método de ensayo.

TABLA XVIII

U tomado mg	mg Ni^{++}	$K_2Cr_2O_7$ 0.03N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %	
		ml calculados	ml hallados				
81,59	10	22,85	23,00	82,13	+ 0,54	0,6	
			22,95	81,95	+ 0,36	0,4	
			22,93	81,88	+ 0,29	0,3	
			22,85	81,59	0,0	0,0	
			22,91	81,81	+ 0,22	0,2	
			22,87	81,67	+ 0,08	0,1	
	50	22,92	81,85	81,85	+ 0,26	0,3	
				22,77	81,31	- 0,28	0,3
				22,88	81,70	+ 0,11	0,1
				22,84	81,56	- 0,03	0,0
				22,88	81,70	+ 0,11	0,1
				22,94	81,92	+ 0,43	0,5
100	22,86	81,62	81,62	+ 0,03	0,0		
			22,84	81,56	- 0,03	0,0	
			22,79	81,36	- 0,23	0,3	
			22,80	81,42	- 0,17	0,2	
			22,97	82,03	+ 0,44	0,5	
			22,72	81,13	- 0,46	0,5	
200	22,77	81,31	81,31	- 0,28	0,3		
			22,91	81,81	+ 0,22	0,2	

7: Cromo.

Una solución de sulfato crómico conteniendo 10 mg de Cr^{+++} por ml, se preparó por pesada de dicromato de potasio, disolviendo, acidificando con la cantidad de ácido sulfúrico necesaria y reduciendo con peróxido de hidrógeno hasta cese de efervescencia, hirviendo para destruir su exceso y llevando a volumen.

El muy intenso color del catión Cr^{+++} molesta mucho más que el Ni^{++} para la observación del viraje de la fenosafranina, en especial en cantidades mayores a los 30 mg para el volumen inicial que se tiene en el procedimiento (50 ml) y aún aumentando

hasta el doble la cantidad de fenosafranina añadida, no se alcanza a distinguir con claridad su viraje.

Por otra parte, el Cr^{+++} provoca la obtención de resultados muy dispares tanto en pequeñas concentraciones como en las altas. Los datos a continuación transcritos dan idea de su influencia en el procedimiento que se ensaya.

TABLA XLX

U tomado mg	mg Cr^{+++}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,03N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
66,91	20	18,73	18,30	65,35	- 0,56	0,8
102,8		28,78	28,84	102,9	+ 0,1	0,1
109,8		30,75	30,78	109,9	+ 0,1	0,1
66,91	30	18,73	18,25	65,17	- 0,74	1,0
68,17		19,09	19,32	68,99	+ 0,82	1,1
102,8		28,78	27,46	99,9	- 1,9	1,9
109,8	50	30,75	30,00	107,1	- 2,7	2,6
			31,19	111,4	+ 1,6	1,4
102,8		28,78	29,08	103,8	+ 1,0	1,0
109,8		30,75	30,31	108,2	- 1,6	1,4

8: Manganeso.

Se utilizó una solución preparada por pesada de permanganato de potasio y reducida con otra de ácido oxálico en medio sulfúrico. La misma contenía 10 mg de Mn^{++} por ml.

El Mn^{++} afecta muy levemente los resultados hasta cantidades casi iguales a la del uranio presente, mientras que cantidades mayores tienen tendencia a dar valores un poco altos.

TABLA XX

U tomado mg	mg Mn^{++}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,03N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculados	ml hallados			
66,91	10	18,73	18,69	66,74	- 0,17	0,2
			18,85	67,31	+ 0,40	0,4
			18,81	67,17	+ 0,26	0,3
	20		18,79	67,10	+ 0,19	0,2
			18,88	67,42	+ 0,51	0,5
			18,75	66,96	+ 0,05	0,1
	50		18,70	66,77	- 0,14	0,2
			18,87	67,38	+ 0,48	0,6
			18,90	67,49	+ 0,58	0,7
	100		18,86	67,35	+ 0,44	0,5
			18,91	67,53	+ 0,62	0,7
			18,84	67,28	+ 0,37	0,4

9: Titanio.

Se utilizó una solución de sulfato titánico preparada por disolución de un peso de bióxido de titanio en un pequeño exceso de ácido sulfúrico concentrado.

De los ensayos realizados se infiere que el Ti^{+++} no interfiere en el procedimiento aún cantidades que superan hasta cinco veces la cantidad de uranio presente.

TABLA XXI

U tomado mg	mg Ti^{+++}	$K_2Cr_2O_7$ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %	
		ml calculados	ml hallados				
66,91	50	18,73	18,80	67,13	+ 0,22	0,3	
			18,71	66,83	- 0,08	0,1	
			18,65	66,51	- 0,40	0,5	
	100			18,82	67,21	+ 0,30	0,4
				18,70	66,77	- 0,14	0,2
				18,81	67,17	+ 0,26	0,3
	200			18,76	66,99	+ 0,08	0,1
				18,82	67,21	+ 0,30	0,4
				18,77	67,03	+ 0,12	0,1
	300			18,90	67,49	+ 0,58	0,7
				18,89	67,45	+ 0,54	0,7
				18,72	66,86	- 0,05	0,1

10: Aluminio.

2 gramos de aluminio metálico se disolvieron en caliente con ácido clorhídrico concentrado y se llevaron a un volumen de 200 ml. La solución contenía 10 mg de Al^{+++} por ml.

Al igual que en el caso de la presencia de Cd^{++} , el Al^{+++} provoca la obtención de resultados cada vez superiores a medida que se incrementa su cantidad. Así mismo, la fenosafranina no vira con mucha nitidez.

TABLA XXII

U tomado mg	mg Al^{+++}	$K_2Cr_2O_7$ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %	
		ml calculados	ml hallados				
66,91	10	18,73	18,70	66,77	- 0,14	0,2	
			18,79	67,10	+ 0,19	0,2	
	20			18,80	67,13	+ 0,22	0,3
				18,77	67,03	+ 0,12	0,1
	50			18,98	67,77	+ 0,86	1,2
				19,00	67,85	+ 0,94	1,3
				19,05	68,03	+ 1,12	1,5
	100			19,00	67,85	+ 0,94	1,3
				19,08	68,13	+ 1,22	1,7
				19,06	68,06	+ 1,15	1,6

11: Magnesio.

Usando una solución de sulfato de magnesio con una concentración de 10 mg de Mg^{++} por ml, se hicieron varios ensayos de esta interferencia.

De los datos obtenidos se deduce que el Mg^{++} no afecta los mismos hasta cantidades semejantes a la del uranio presente.

TABLA XXIII

U tomado mg	mg Mg^{++}	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.03 N		U hallado mg	Diferencia mg	Diferencia %
		ml calculado	ml hallados			
66,91	10	18,73	18,86	67,35	+ 0,44	0,6
			18,70	66,77	- 0,14	0,2
	20	18,80	67,13	+ 0,22	0,3	
			18,65	66,51	- 0,40	0,5
	50	18,69	66,74	- 0,17	0,2	
			18,75	66,96	+ 0,05	0,1
	100	18,50	66,06	- 0,85	1,2	
			18,63	66,44	- 0,47	0,6
			18,79	67,10	+ 0,10	0,3
			18,70	66,80	- 0,11	0,1
			18,61	66,35	- 0,56	0,7

12: Otras interferencias.

De la observación de los pasos del procedimiento se deduce que hay una serie de metales que en sus estados iónicos interferirán en el mismo, sea por precipitar con alguno de los reactivos, por sufrir hidrólisis o por consumir oxidante. Entre ellos se encuentran: Ag, Hg, Pb, Cu, Bi, Sb, As, Sn, Mo, V, W, Fe, Ba, Ca y Sr.

h) CONTROL DEL METODO.

El control final del método se practicó sobre soluciones de sulfato de uranilo obtenidas a partir de un determinado peso de óxido uranoso uránico, primer standard de acuerdo a la recomendación de Rodden (127).

Como se ha mencionado en el punto f) de esta parte, el óxido se calcinó previamente a unos 500° - 600°C durante una hora, se dejó enfriar en un desecador y se pesó una cantidad en un erlenmeyer de 50 ml previamente tarado; se disolvió en una mínima porción de ácido nítrico concentrado y se evaporó a humos luego de adicionar ácido sulfúrico (1:1) en muy pequeño exceso. El sulfato de uranilo obtenido se disolvió en un poco de agua y se trasladó cuantitativamente a un matraz aforado en donde se completó a volumen con agua destilada. De las diversas soluciones preparadas se tomaron alicuotas de 25 ml sobre las que se ensayó el procedimiento.

Los resultados hallados están resumidos en las siguientes tablas.

TABLA XXIV.

Contenido en 25 ml: 21,64 mg de U.
Volumen calculado $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N: 6,059 ml

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
6,110	21,82	+ 0,18	0,8
6,153	21,98	+ 0,34	1,5
6,230	22,25	+ 0,61	2,8
6,181	22,07	+ 0,43	1,9
6,252	22,33	+ 0,69	3,1
6,300	22,50	+ 0,86	3,9
6,205	22,16	+ 0,52	2,4
6,296	22,48	+ 0,84	3,8

Todas estas determinaciones se practicaron con una microbureta.

Media aritmética de los volúmenes hallados es de 6,216 ml, mientras que la desviación media es de 0,05.

Blanco: 0,11 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N.

TABLA XXV

Contenido en 25 ml: 52,95 mg de U.
 Volumen calculado $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N: 14,83 ml

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
14,75	52,67	- 0,28	0,5
14,81	52,89	- 0,06	0,1
14,77	52,74	- 0,21	0,4
14,83	52,95	0,0	0,0
14,84	52,99	+ 0,04	0,1
14,85	53,03	+ 0,08	0,1
14,84	52,99	+ 0,04	0,1
14,82	52,92	- 0,03	0,1
14,80	52,83	- 0,12	0,2
14,89	53,17	+ 0,22	0,4
14,87	53,10	+ 0,15	0,3
14,90	53,21	+ 0,26	0,5
14,79	52,82	- 0,13	0,2
14,77	52,74	- 0,21	0,4

La media aritmética de los volúmenes encontrados es de 14,82 ml. La desviación media es de 0,03.

Blanco: 0,12 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N

TABLA XXVI

Contenido en 25 ml: 81,59 mg de U.
 Volumen calculado $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N: 22,85 ml

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
22,79	81,38	- 0,21	0,2
22,87	81,67	+ 0,08	0,1
22,95	81,95	+ 0,36	0,4
22,82	81,49	- 0,10	0,1
22,94	81,92	+ 0,33	0,4
22,86	81,63	+ 0,04	0,0
22,77	81,31	- 0,28	0,3
22,90	81,78	+ 0,19	0,2
22,97	82,02	+ 0,43	0,5
22,83	81,53	- 0,06	0,1
22,80	81,42	- 0,17	0,2

La media aritmética de los volúmenes hallados es de 22,86 ml. Desviación media: 0,05.

Blanco: 0,13 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N.

TABLA XXVII

Contenido en 25 ml: 102,8 mg de U.

Volumen calculado $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N: 28,78 ml

Vol. hallado ml	mg U	Diferencia mg	Diferencia %
28,92	103,3	+ 0,5	0,5
28,82	102,9	+ 0,1	0,1
28,88	103,1	+ 0,3	0,3
28,85	103,0	+ 0,2	0,2
28,93	103,3	+ 0,5	0,5
28,81	102,9	+ 0,1	0,1
28,75	102,7	- 0,1	0,1
28,70	102,5	- 0,3	0,3
28,84	103,0	+ 0,2	0,2
28,68	102,4	- 0,4	0,4
28,76	102,7	- 0,1	0,1
28,86	103,1	+ 0,3	0,3
28,90	103,2	+ 0,4	0,4
28,72	102,6	- 0,2	0,2
28,75	102,7	- 0,1	0,1

La media aritmética de los volúmenes consignados en la tabla anterior es de 28,81 ml, y la desviación media es de 0,06.

Blanco: 0,14 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N.

1) CONCLUSIONES.

Se propone un nuevo método para la determinación volumétrica de uranio, basada en la reducción previa del radical uranilo con sulfato titanoso y titulación posterior del uranoso (IV) formado con dicromato de potasio valorado, que presenta las siguientes características:

- 1: no requiere aparatos especiales;
- 2: no es necesario trabajar bajo atmósferas inertes;
- 3: la reducción es cuantitativa a uranio tervalente;
- 4: se trabaja con pequeños volúmenes de solución;
- 5: se opera con soluciones muy poco coloreadas notándose perfectamente los cambios de coloración de los indicadores usados;
- 6: una determinación aislada no requiere más de diez minutos en ser practicada y se adapta perfectamente a determinaciones en serie, pudiéndose realizar de esta forma hasta diez u once en una hora;
- 7: no se observan generalmente diferencias mayores de 0,5% para muestras conteniendo desde 40 hasta 160 mg de uranio (Tablas I, II, III, IV, V, XXV, XXVI y XXVII);
- 8: admite la presencia de hasta 50 mg de nitratos (expresados en forma de ácido nítrico) (Tabla XIII a) y cantidades mucho mayores utilizando la sugerencia de Yoshimura de eliminar esta interferencia mediante la adición de urea (Tabla XIII b);
- 9: no interfieren en pequeñas cantidades Co^{++} (Tabla XVII); Al^{+++} (Tabla XXII) y Mg^{++} (Tabla XXIII) ni cantidades moderadas de NH_4^+ (Tabla XIV); CH_3COO^- (Tabla XV); Ni^{++} (Tabla XVIII); Mn^{++} (Tabla XX) y Ti^{+++} (Tabla XXI);
- 10: interfieren Cd^{++} (Tabla XVI) y Cr^{+++} (Tabla XIX);
- 11: de la observación de los pasos del procedimiento se deduce que hay una serie de metales que en sus estados iónicos interferirán en el mismo, sea por precipitar con alguno de los reactivos, por sufrir hidrólisis o por consumir oxidante; entre ellos se encuentran: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Sb, As, Sn, Mo, Fe, V, W, Ba, Ca y Sr, los cuales necesariamente deberán separarse del uranio antes de aplicar el procedimiento recomendado;
- 12: de los datos consignados en la Tabla XXIV, se infiere que el método no puede en principio tener aplicación a la determinación de cantidades mucho menores que los 40 mg de uranio mencionados.

Por otra parte, a través de los ensayos realizados, se ha podido comprobar respecto a la reacción:

$2\text{Ti}^{+++} + \text{UO}_2^{++} \rightarrow 2\text{TiO}^{++} + \text{U}^{++++}$, que es posible desplazarla cuantitativamente de izquierda a derecha sin la protección con atmósferas inertes. Y que con vistas a su aplicación analítica es necesario:

1: no añadir un exceso mayor del 5-10% de sulfato titanoso sobre el calculado estequiométricamente (Tabla IX) y que una vez permitido un reposo de 30"-1', puede ser eliminado de la solución tibia (60°C) por oxidación al aire mediante agitación, sin por esto afectar al uranio tetravalente formado (Tabla VIII);

2: practicarla a un pH cercano a 0, en medio de ácido sulfúrico y en presencia de un exceso de fluoruros (Tabla X);

3: que la temperatura de la solución sea de 75°-85°C, pues por debajo de esa temperatura la reacción es difícil de completar (Tabla VII);

4: que la reacción en las condiciones anotadas puede ser seguida con un indicador interno de óxido-reducción como así también la eliminación por oxidación al aire del exceso de ion titanoso; hallándose que la fenosafranina se adapta perfectamente para el caso (Tabla VIII);

En lo que se refiere a la titulación del uranio tetravalente, formado por reducción del radical uranilo con el catión titanoso, por medio de una solución valorada de dicromato de potasio, se ha observado:

1: que estando la solución tibia (60°C) es indispensable agregar un exceso de solución férrica y ácido fosfórico para hacer la oxidimetría en presencia de ácido difenilamino sulfónico como indicador de óxido-reducción;

2: en cambio, si se trabaja en frío usando ese mismo indicador, basta una pequeña cantidad de ion férrico para catalizar la reacción y obtener buenos resultados (Tabla VI b), lo cual no puede hacerse en tibio (Tabla VI a);

3: que usando difenilamina en solución sulfúrica al 1% como indicador de óxido-reducción, se obtienen valores levemente altos, aparte de que el viraje no es tan neto como usando ácido difenilamino sulfónico (Tabla XI);

4: que no es posible usar como indicador el complejo ferroso orto fenantrolina (Tabla XII).

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

- 1-ALLEN, K.A., Anal. Chem., 28, 1144, 1956
- 2-AUGER, V., Compt. rend., 155, 647, 1912 (C.A., 7, 313, 1913)
- 3-AXT, M., Ing. Chim., 20, 23, 1936 (C.A., 30, 8069, 1936)
- 4-BELCHER, R., GIBBONS, D. y WEST, T.S., Anal. Chem., 26, 1025, 1954
- 5-BENNETT, W.R., J. Am. Chem. Soc., 56, 277, 1934
- 6-BERG, R., J. prakt. Chem., 115, 178, 1927 (C.A., 21, 1237, 1927)
- 7-BIRNBAUM, N. y EDMONDS, S.M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 155, 1940
- 8-BOBTELSKY, M. y HALPERN, M., Anal. Chim. Acta, 11, 84, 1954
- 9-BOBTELSKY, M. y HALPERN, M., Anal. Chim. Acta, 11, 188, 1954
- 10-BRICKER, C.E. y SWEETSER, P.B., Anal. Chem., 24, 409, 1952
- 11-BRICKER, C.E. y SWEETSER, P.B., Anal. Chem., 25, 764, 1954
- 12-BUELL, H.D., J. Ind. Eng. Chem., 14, 593, 1922
- 13-CAGLE, F.W. y SMITH, G.F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 19, 384, 1947
- 14-CALBY, E.R. y ROGERS, L.B., J. Am. Chem. Soc., 68, 2202, 1946
- 15-CAMPBELL, E. de M. y GRIFFIN, C.E., J. Ind. Eng. Chem., 1, 661, 1909
- 16-CAMPBELL, E. de M. y GRIFFIN, C.E., Chem. News, 101, 7, 1910
- 17-CANNING, R.G. y DIXON, P., Anal. Chem., 27, 877, 1955
- 18-CARSON, W.N. Jr., Anal. Chem., 25, 466, 1953
- 19-CLARK, W.M. y PERKINS, M.E., J. Am. Chem. Soc., 54, 1228, 1931
- 20-COOKE, W.D., HAZEL, F. y McNABB, W.M., Anal. Chem., 21, 643, 1949
- 21-COOKE, W.D., HAZEL, F. y McNABB, W.M., Anal. Chim. Acta, 3, 656, 1949
- 22-COOKE, W.D., HAZEL, F. y McNABB, W.M., Anal. Chem., 22, 654, 1950
- 23-CHURCHILL, H.V., BRIDGES, R.W. y MILLER, A.L.,
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 348, 1936
- 24-DESHMUKH, G.S. y JOSHI, M.K., Z. Anal. Chem., 143, 334, 1954
(C.A., 42, 1476, 1955)

- 25-DESHMUKH,G.S. y JOSHI,M.K., Chem.Ber., 87, 1446, 1954
(C.A., 49, 4450, 1955)
- 26-DESHMUKH,G.S. y JOSHI,M.K., Chem.Ber., 88, 186, 1955
(C.A., 49, 8037, 1955)
- 27-DUVAL,C., Anal.Chim.Acta, 3, 335, 1949
- 28-EDMONDS,S.M. y BIRNBAUM,N., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 12, 60, 1940
- 29-EL-SHAMY,H.K. y EL-DIN ZAYAN,S., J.Chem.Soc., 154, 384, 1953
- 30-EL-SHAMY,H.K. y EL-DIN ZAYAN,S., Analyst, 80, 65, 1955
- 31-EWING,D.P. y ELDRIDGE,E.F., J.Am.Chem.Soc., 44, 1484, 1922
- 32-EWING,D.P. y WILSON,M., J.Am.Chem.Soc., 53, 2105, 1931
- 33-FINN, A.N., J.Am.Chem.Soc., 28, 1443, 1906
- 34-FLATT,R. y SOMMER,F., Helv.Chim.Acta, 25, 684, 1942
- 35-FLATT,R. y SOMMER,F., Helv.Chim.Acta, 27, 1518, 1944
- 36-FRYLING,C.F. y TOOLEY,F.V., J.Am.Chem.Soc., 58, 826, 1936
- 37-FURMAN,N.H., Chem.Eng.News, 26, 2490, 1948
- 38-FURMAN,N.H., BRICKER,C.E. y DILTS,R.V., Anal.Chem., 25, 482, 1953
- 39-FURMAN,N.H., CALEY,E.R. y SCHOONOVER,I.C., J.Am.Chem.Soc.,54,1344,1932
- 40-FURMAN,N.H. y MURRAY,W.M., J.Am.Chem.Soc., 58, 428, 1936
- 41-FURMAN,N.H. y MURRAY,W.M., J.Am.Chem.Soc., 58, 1689, 1936
- 42-FURMAN,N.H. y SCHOONOVER,I.C., J.Am.Chem.Soc., 53, 2561, 1931
- 43-GOETTSCH,H.M., J.Am.Chem.Soc., 28, 1541, 1906
- 44-GUSTAVSON,R.G. y KNUDSON,C.M., J.Am.Chem.Soc., 44, 2756, 1922
- 45-HAHN,R.B. y KELLEY,M.T., Anal.Chim.Acta, 10, 178, 1954
- 46-HARASYMENKO,P., Trans.Faraday Soc., 24, 272, 1928 (C.A.22,1283,1928)
- 47-HEAL,G., Trans.Faraday Soc., 45, 1, 1949
- 48-HECHT,F. y REICH-ROHRWIG,W., Monatsh,53-54, 596,1929(C.A.24,567,1930)

- 49-HILLEBRAND, W.F. y LUNDELL, G.E.F., Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1953, Pág., 108
- 50-id., pág. 109
- 51-id., pág. 110
- 52-id., pág. 111
- 53-id., pág. 115
- 54-id., pág. 116
- 55-id., pág. 468
- 56-id., pág. 471
- 57-HOLLADAY, J.A. y CUNNINGHAM, T.R., Trans. Am. Electrochem., 43, 329, 1923 (C.A., 17, 1768, 1923)
- 58-HOLT, M.L. y GRAY, A.G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 144, 1940
- 59-HOPE, H.B., MORAN, R.F. y PLOETZ, A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 48, 1936
- 60-IBBOTSON, F. y CLARK, S.G., Chem. News, 103, 146, 1911
- 61-ISSA, I.M. y EL SHERIF, I.M., Anal. Chim. Acta, 14, 466, 1956
- 62-ISSA, I.M. y EL SHERIF, I.M., Anal. Chim. Acta, 14, 474, 1956
- 63-JANDER, G. y JAHR, K.F., Análisis Volumétrico, Labor, Madrid, 1944, pág. 62
- 64-JANDER, G. y REEH, K., Z. anorg. allgem. Chem., 129, 293, 1923 (C.A., 17, 3305, 1923)
- 65-JOHNSON, C.M., Chem. Met. Eng., 20, 588, 1919 (C.A., 13, 1800, 1919)
- 66-JOHNSON, C.M., Chem. Met. Eng., 20, 523, 1919 (C.A., 13, 3104, 1919)
- 67-KANO, N., J. Chem. Soc. Japan, 43, 333, 1922 (C.A., 16, 2818, 1922)
- 68-KANO, N., J. Chem. Soc. Japan, 44, 37, 1923 (C.A., 17, 2843, 1923)
- 69-KANO, N., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 16, 701, 1927 (C.A., 22, 36, 1928)
- 70-KANO, N., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 16, 713, 1927 (C.A., 22, 36, 1928)
- 71-KERN, E.F., J. Am. Chem. Soc., 23, 685, 1901
- 72-KHLOPIN, V.G. y GUREVICH, A.M., Bull. acad. Sci. URSS, Classe Sci. chim., 271, 1943 (C.A., 38, 5451, 1944)
- 73-KHLOPIN, V.G. y KAUFMAN, L.E., Zhur. Prikladnoi Khim., 2, 91, 1928 (C.A., 23, 4162, 1929)
- 74-KIKUCHI, S., J. Chem. Soc. Japan, 43, 173, 1922 (C.A., 17, 247, 1923)
- 75-KIKUCHI, S., J. Chem. Soc. Japan, 43, 544, 1922 (C.A., 17, 247, 1923)

- 76-KIKUCHI, S., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 16, 707, 1927 (C.A., 22, 36, 1928)
- 77-KIRSANOV, A.V. y CHERKASOV, V.M., Zavodskaya Lab., 5, 143, 1936
(C.A., 30, 4779, 1936)
- 78-KNOP, J., J. Am. Chem. Soc., 46, 263, 1924
- 79-KOBLIC, O., Chem. Listy, 19, 1, 1925 (C.A., 19, 2614, 1925)
- 80-KOLTHOFF, I.M. y FURMAN, N.H., Volumetric Analysis, Vol. II,
John Wiley & Sons, New York, 1929, Pág., 322
- 81-id., pág. 324
- 82-KOLTHOFF, I.M. y FURMAN, N.H., Potentiometric Titrations,
John Wiley & Sons, New York, 1947, Pág., 266
- 83-id., pág. 356
- 84-id., pág. 362
- 85-KOLTHOFF, I.M. y LINGANE, J.J., J. Am. Chem. Soc., 55, 1871, 1933
- 86-KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.B., Química Analítica Cuantitativa,
Nigar, Buenos Aires, 1948. Pág. 181
- 87-id., pág. 595
- 88-KOLTHOFF, I.M. y SARVER, L.A., J. Am. Chem. Soc., 52, 4179, 1930
- 89-KOLTHOFF, I.M. y STENGER, V.A., Volumetric Analysis, Vol. I,
Interscience Publishers, New York, 1942. Pág. 121
- 90-id., pág. 127
- 91-KRAUS, K.A. y NELSON, F., J. Am. Chem. Soc., 71, 2517, 1949
- 92-KRAUS, K.A., NELSON, F. y JOHNSON, G.L., J. Am. Chem. Soc., 71, 2510, 1949
- 93-KRAUSE, H., Z. Anal. Chem., 128, 98, 1948 (C.A., 42, 5800, 1948)
- 94-KRITCHEVSKY, E.S. y HINDMAN, J.C., J. Am. Chem. Soc., 71, 2096, 1949
- 95-LAMOND, J.J., Anal. Chim. Acta, 8, 217, 1953
- 96-LINGANE, J.J., Anal. Chem., 20, 797, 1948
- 97-LINGANE, J.J. e IWAMOTO, R.T., Anal. Chim. Acta, 13, 465, 1955
- 98-LINGANE, J.J. y NIEDRACH, L., J. Am. Chem. Soc., 70, 1997, 1948
- 99-LINGANE, J.J. y PECSOK, R.L., Anal. Chem., 20, 425, 1948
- 100-LUNDELL, G.E.F. y KNOWLES, H.B., J. Ind. Eng. Chem., 16, 723, 1924
- 101-LUNDELL, G.E.F. y KNOWLES, H.B., J. Am. Chem. Soc., 47, 2637, 1925

- 102-LUYCKX, A., Bull. soc. chim. Belg., 40, 269, 1931
- 103-MAIN, A.R., Anal. Chem., 26, 1507, 1954
- 104-MATULA, V.A., Chem. Obzor., 6, 124, 1931 (C.A., 25, 5364, 1931)
- 105-McCLURE, J.H. y BANKS, C.V., Proc. Iowa Acad. Sci., 55, 263, 1948
(C.A., 44, 480, 1950)
- 106-McCOY, H.N. y BUNZEL, H.H., J. Am. Chem. Soc., 31, 367, 1909
- 107-McNABB, W.M., HAZEL, F. y DANTRIO, H.F., Anal. Chem., 23, 1325, 1951
- 108-MEYER, R.J. y NACHOD, H., Ann., 440, 186, 1924 (C.A., 19, 943, 1925)
- 109-MOSS, M.L., Anal. Chem., 27, 614, 1955
- 110-MÜLLER, E. y FLATH, A., Elektrochem., 29, 500, 1923
(C.A., 18, 643, 1924)
- 111-NAKAZONO, T., J. Chem. Soc. Japan, 42, 761, 1921 (C.A., 16, 1543, 1922)
- 112-NAKAZONO, T., J. Chem. Soc. Japan, 48, 17, 1927 (C.A., 22, 1932, 1928)
- 113-NAKAZONO, T., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 16, 687, 1927
(C.A., 22, 36, 1928)
- 114-NARASIMHASASTRI, M. y GOPALA RAO, G., Current. Sci. (India), 18, 402, 1949
(C.A., 44, 4369, 1950)
- 115-NEWTON, H.D. y HUGHES, J.L., J. Am. Chem. Soc., 37, 1711, 1915
- 116-PAIGE, H.D., TAYLOR, A.E. y SCHNEIDER, R.B., Science, 120, 347, 1954
(C.A., 49, 776, 1955)
- 117-PANCHENKO, G.A., J. Applied Chem. (URSS), 8, 361, 1935
(C.A., 29, 7219, 1935)
- 118-PANDURANGA RAO, V., MURTY, B.V.S.R. y GOPULA RAO, G.,
Z. anal. chem., 147, 99, 1955 (C.A., 49, 15619, 1955)
- 119-PANDURANGA RAO, V., MURTY, B.V.S.R. y GOPULA RAO, G.,
Z. anal. chem., 147, 161, 1955 (C.A., 49, 15619, 1955)
- 120-PIERLE, C.A., J. Ind. Eng. Chem., 12, 60, 1920
- 121-PRICE, G.R., FERRETTI, R.J. y SCWARTZ, S., Anal. Chem., 25, 322, 1953
- 122-PULMAN, O.S., Am. J. Science, (4) 16, 229, 1903
- 123-RODDEN, C.J., Anal. Chem., 21, 327, 1949

- 124-RODDEN, C.J., Analytical Chemistry of the Manhattan Project
McGraw-Hill Book Co., inc., 1950, Pág. 14-43
- 125-id., pág. 45-46
- 126-id., pág. 52
- 127-id., pág. 53
- 128-id., pág. 56
- 129-id., pág. 57
- 130-id., pág. 62
- 131-id., pág. 63
- 132-id., pág. 64
- 133-id., pág. 68
- 134-id., pág. 69
- 135-id., pág. 72
- 136-id., pág. 73
- 137-RODDEN, C.J., Anal.Chem., 25, 1598, 1953
- 138-RUSSELL, A.S., J.Soc.Chem.Ind., 45, 57, 1926 (C.A., 20, 1574, 1926)
- 139-RUSSELL, A.S., J.Chem.Soc., 129, 497, 1926
- 140-SARVER, L.A. y KOLTHOFF, I.M., J.Am.Chem.Soc., 53, 2902, 1931
- 141-SARVER, L.A. y KOLTHOFF, I.M., J.Am.Chem.Soc., 53, 2909, 1931
- 142-SAWAYA, T., Technol.Repts. Tohoku Imp.Univ., 17, 43, 1953
(C.A., 47, 9851, 1953)
- 143-SCAGLIARINI, G. y PRATESI, P., Ann.chim applicata, 19, 85, 1929
- 144-SCHOLLER, W.R. y POWELL, A.R., The analysis of minerals and ores of
the rare elements, C.Griffin, London, 1940, Pág. 222
- 145-SCHREYER, J.M. y BAES, C.F., Anal.Chem., 25, 644, 1953
- 146-SERKERKA, I. y VORLICEK, J., Chem.Listy, 47, 512, 1953
(C.A., 48, 3846, 1954)
- 147-SILL, C.W. y PETERSON, H.E., Anal.Chem., 24, 1175, 1952
- 148-SINGH, B. y SINGH, S., Anal.Chim.Acta, 13, 405, 1955
- 149-SINGH, B., SINGH, A. y KAPUR, S., Research Bull.Panjab Univ., N°41, 205, 1953
(C.A., 48, 10478, 1954)
- 150-SMITH, G.F. y KURTZ, L.B., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 14, 854, 1942
- 151-SMITH, G.F. y RICHTER, F.P., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 16, 580, 1944
- 152-SOMEYA, K., Z.anorg.allgem.chem., 138, 291, 1924
(C.A., 19, 224, 1925)

- 153-SOMEYA, K., Z. anorg. allgem. chem., 145, 168, 1925
(C.A., 19, 2614, 1925)
- 154-SOMEYA, K., Z. anorg. allgem. chem., 152, 368, 1926
(C.A., 20, 2469, 1926)
- 155-STATE, H.M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 259, 1936
- 156-STEUER, H., Z. anal. Chem., 118, 386, 1940 (C.A., 34, 2274, 1940)
- 157-STIEHLER, R.D., T-F. CHEN y CLARK, W.M., J. Am. Chem. Soc., 55, 891, 1933
- 158-STONE, H.W. y HUME, D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 598, 1939
- 159-SUTTON, J., Natl. Research Council, Can., At. Energy Project, N.R.C.,
N° 1591, 1945 (C.A., 42, 6701, 1948)
- 160-SYROKOMSKII, V.S. y KLIMENKO, Yu V., Zavodskaya Lab., 7, 1093, 1938
(C.A., 33, 2061, 1939)
- 161-SYROKOMSKII, V.S. y KLIMENKO, Yu V., Zavodskaya Lab., 9, 1077, 1940
(C.A., 35, 1344, 1941)
- 162-SYROKOMSKII, V.S. y STEPIN, V.V., Zavodskaya Lab., 5, 144, 1936
(C.A., 30, 4780, 1936)
- 163-TAKENO, R., J. Chem. Soc. Japan, 55, 196, 1934 (C.A., 28, 3682, 1934)
- 164-TASHIRO, T., J. Chem. Soc. Japan, 53, 13, 1932 (C.A., 27, 38, 1933)
- 165-TASHIRO, T., J. Chem. Soc. Japan, 53, 51, 1932 (C.A., 27, 38, 1933)
- 166-TOMICZEK, O. y KOLTHOFF, I.M., Rec. trav. chim., 43, 798; 808, 1924
(C.A., 19, 450, 1925)
- 167-TREADWELL, W.D., Helv. Chim. Acta, 4, 551, 1921
- 168-TREADWELL, W.D., Helv. Chim. Acta, 5, 732, 1922
- 169-TREADWELL, W.D., Tratado de Química Analítica, Tomo II
Marin, Barcelona, 1941. Pág. 543
- 170-id., pág. 544
- 171-TREADWELL, W.D. y SCHWARZENBACH, G., Helv. Chim. Acta, 11, 408, 1928
- 172-VORTMANN, G. y BINDER, F., Z. Anal. Chem., 67, 269, 1925
(C.A., 20, 1040, 1926)
- 173-WALDEN, G.H., Jr., HAMMETT, L.P. y EDMONDS, S.M.,
J. Am. Chem. Soc., 56, 350, 1934

- 174-WILLARD, H.H. y YOUNG, P., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 154, 1933
- 175-WILLARD, H.H. y YOUNG, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3260, 1933
- 176-YOSHIMURA, C., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 74, 118, 1953
(*C.A.*, 47, 7940, 1953)
- 177-YOSHIMURA, C., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 74, 544, 1953
(*C.A.*, 48, 2508, 1954)
- 178-YOSHIMURA, C., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 74, 448, 1953
(*C.A.*, 48, 2520, 1954)
- 179-YOSHIMURA, C., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 75, 603, 1954
(*C.A.*, 49, 773, 1955)



I N D I C E

<u>I- Introducción</u>	4
<u>II-Resumen de los métodos de determinación volumétrica de uranio</u>	5
<u>A-Métodos por reducción del radical uranilo</u>	6
a)Amalgamas reductoras	8
1: Reductor de Jones	8
2: Amalgamas líquidas	12
b)Reductores metálicos	15
1: Zinc metálico	15
2: Cadmio metálico	15
3: Aluminio metálico	15
4: Cobre metálico	16
5: Magnesio metálico	16
6: Plata metálica	16
7: Plomo metálico	17
8: Mercurio metálico	18
9: Bismuto metálico	18
c)Reductores varios	19
1: Sales cromosas	19
2: Cloruro estannoso	20
3: Sales titanosas	20
4: Reducción electrolítica	20
5: Hiposulfito de sodio	21
6: Sulfato ferroso	21
<u>B-Métodos por titulación directa del radical uranilo</u>	22
1: Determ.con solución cromosa	22
2: Determ.con solución titanosa	22
3: Determ.con solución de fosfato	22
4: Determ.iodométrica	22
5: Determ.con oxina	23
6: Determ.con complexon III	23
7: Determ.alcalimétrica	23
8: Determ. por fotodescomposición...	23
<u>III-Determinación volumétrica de uranio por reducción previa con ion titanoso. Antecedentes e introducción teórica.</u>	24
<u>IV-Parte experimental.</u>	
a)Proyecto teórico del método	27
b)Preparación y control de las sol. de U	29
c)Preparación de las demás sol.usadas.	31
d)Determ.de condiciones y método adoptado	34
Método adoptado	37
e)Ensayo del método y Tabla I	39
Tabla II	40
Tabla III	41
Tablas IV y V	42

<u>f) Efecto de variables en el método</u>	43
1: Titulación del uranio(IV) usando ion ferrico como catalizador	43
Tablas VI (a) y (b)	44
2: Reducciones en frío	44
Tabla VII	45
3: Reducción en caliente y titulación en frío. Tabla VIII	45
4: Gran exceso de sol. sulfato titanoso	46
Tabla IX	46
5: Exceso de sol. complejante. Tabla X	46
6: Oxidimetría con difenilamina. Tabla XI	47
7: Oxidimetría con ferroin	47
Tabla XII	48
<u>g) Ensayo de principales interferencias</u>	
1: Nitratos	49
Tablas XIII(a) y (b)	50
2: Sales de amonio	50
Tabla XIV	51
3: Acetatos y Tabla XV	51
4: Cadmio	51
Tabla XVI	52
5: Cobalto y Tabla XVII	52
6: Níquel y Tabla XVIII	53
7: Cromo	53
Tabla XIX	54
8: Manganeso y Tabla XX	54
9: Titanio y Tabla XXI	55
10: Aluminio y Tabla XXII	55
11: Magnesio y Tabla XXIII	56
12: Otras interferencias	56
<u>h) Control del método y Tabla XXIV</u>	57
Tablas XXV y XXVI	58
Tabla XXVII	59
<u>i) Conclusiones</u>	60