

INVESTIGACIONES SOBRE URANIO*

F. OBERHAUSER, P. FUHRMANN y R. TOBAR

Del Centro de Investigaciones Químicas. Universidad de Chile

I. ADSORCIÓN DEL IÓN URANIL O POR EL SULFATO DE PLOMO PRECIPITADO

REPETIDAS veces hemos encontrado en comunicados científicos la indicación que se refiere al sulfato de plomo precipitado como agente falseador de algunos análisis cuantitativos. Se ha podido comprobar que la separación por precipitación del ion plomo al estado de sulfato suele producir pérdidas de magnitud variable en otros iones presentes, pérdidas que se atribuyen a un fenómeno de adsorción por parte de dicho precipitado. Particularmente frecuente y manifiesto se ha hecho este fenómeno en química analítica desde el momento en que se pudo disponer de métodos analíticos físicos y químicos extraordinariamente sensibles y exactos a la vez, como para emplearlos en determinaciones cuantitativas delicadas.

La adsorción de cationes y aniones por parte de determinados compuestos inorgánicos es un fenómeno bien conocido en la química analítica. La simple oclusión, la adsorción, la coprecipitación y el "secuestro" son —físicamente— fenómenos diferentes entre sí, pero en la práctica se caracterizan, todos por igual, por la propiedad de retención —a veces preferencial— de partículas en solución.

*Reconocida la importancia del uranio como combustible atómico en la generación de energía, este elemento ha pasado a ocupar súbitamente un lugar destacado en la investigación científica. Chile, cuyas riquezas minerales continúan en gran parte vírgenes y desconocidas, comprende la importancia que tiene el progreso de la química del uranio, por cuanto el subsuelo puede ofrecer numerosas posibilidades de explotación, que ayudarían a levantar el nivel industrial del país.

El Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Chile y la Cátedra de Química Analítica de la Escuela de Química y Farmacia han querido colaborar con el estudio de técnicas extractivas y de métodos analíticos del uranio. Aún cuando éstos han alcanzado un adelanto extraordinario, ofrecen todavía ciertos aspectos técnicos en plena evolución.

Ha sido comprobada experimentalmente la adsorción de algunos iones por el sulfato de plomo precipitado; PEZZANO¹, se refiere en particular a pérdidas por adsorción de Cu^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} y Zn .

Dada la generalización del fenómeno señalado, estimamos de importancia el estudio de las condiciones para el caso particular del ion uranilo, cuyo análisis polarográfico en minerales se viene practicando desde hace algún tiempo en nuestro laboratorio.

Sabemos que los minerales de uranio contienen cantidades variables de plomo (Radio G, producto estable tras una lenta sucesión de desintegraciones nucleares), y precisamente en la determinación de la proporción entre uranio y plomo se basa un cálculo que permite indicar la edad de los minerales que contienen uranio.

Nos encontramos, por tanto, ante la necesidad de afrontar una posible incidencia desfavorable sobre la veracidad de nuestras mediciones polarográficas de uranio, cada vez que en la técnica de disgregación y de acondicionamiento de la muestra del mineral haya que recurrir a la insolubilización del ion plomo, precipitándolo como sulfato de plomo.

Entre las numerosas técnicas para la dosificación polarográfica del uranio, habíamos dado preferencia a aquella propuesta por SUCIC, GAL y CUKER², que nos parecía muy apropiada, caracterizándose por ser de rápida ejecución, proporcionando resultados bien reproducibles. Los autores disgregan el mineral mediante ácidos nítrico y fluorhídrico, evaporando en seguida con poco ácido sulfúrico concentrado hasta sequedad. Así consiguen insolubilizar y eliminar gran parte de la ganga y precipi-

¹Publicaciones del Inst. de Invest. Microquím. Tomo XX, 86 (Rosario, Rep. Argentina), 1954.

²Anal. chim. Acta 11, 586-9 (1955).

tar plomo y metales alcalino-térreos al estado de sulfatos muy poco solubles. Las porciones solubles del residuo se recogen en agua, terminando la preparación con la adición de ácido ascórbico, amoníaco y trazas de gelatina para el análisis polarográfico. Esta técnica —según indicación de los autores— es apropiada para el análisis de minerales con una ley de hasta 0,01% de uranio. Para contenidos del orden de las centésimas por ciento se considera un error relativo de 5-9%. La precisión mejora notablemente cuando la ley del mineral sube del 0,05% de uranio.

La preparación de la muestra pasa —como quedó dicho— por la etapa de precipitación del ion plomo al estado de sulfato, precipitado en el que hemos sospechado una capacidad de adsorción de una cierta cantidad de uranio al estado de ion uranilo, con eventuales pérdidas en el análisis. Se hacía necesaria una revisión de la técnica operatoria propuesta por SUSIC, GAL y CUKER para la dosificación del uranio en minerales que contienen cantidades variables de plomo.

Con la presente investigación nos hemos propuesto verificar si la retención o adsorción, que el sulfato de plomo ejerce sobre algunos cationes, es una propiedad que se hace extensiva también al ion uranilo; apreciar la magnitud de la eventual pérdida por adsorción en el sulfato de plomo precipitado, y estimar la influencia que pudiera tener sobre los márgenes de precisión del análisis.

Hemos de hacer notar que, para la realización de la parte experimental, prescindimos de trabajar con minerales. Como interesaba controlar la recuperación del ion uranilo en nuestros análisis, hemos idealizado las circunstancias, empleando de partida cantidades exactamente conocidas de soluciones de reactivos, tanto de uranio como de plomo. Al no haber minerales que disgregar, suprimimos el tratamiento preliminar con los ácidos fluorhídrico y nítrico. En consecuencia, nos limitamos a preparar la muestra midiendo porciones determinadas de reactivos, evaporando en seguida a sequedad tras adición de un pequeño exceso de ácido sulfúrico concentrado, para recoger después con agua las porciones solubles del residuo anterior y terminar el acondicionamiento con la adición de ácido ascórbico y trazas de gelatina, ajustando el pH con gotas de amoníaco concentrado

hasta valores entre 3,6 y 4,0. El ácido ascórbico alcalinizado tiene la doble misión de servir de electrólito-soporte para el análisis polarográfico y de actuar simultáneamente como reductor enérgico, reduciendo a cobre metálico el ion cúprico y reduciendo a Fe^{2+} el ion férrico, elementos que se encuentran con frecuencia en los minerales de uranio y que —de no ser reducidos previamente— entorpecen el análisis polarográfico.

La sal de uranilo se transforma por el tratamiento con ácido sulfúrico en sulfato y el ion uranilo pasa como tal a la fase acuosa ascórbica para su posterior reducción polarográfica. El plomo precipita como sulfato de plomo. Luego de la evaporación a sequedad y por el tratamiento con agua y a la vez con ácido ascórbico, una pequeña parte del sulfato de plomo se redissuelve hasta alcanzarse la saturación en la solución acuosa ascórbica. El resto, si lo hay, permanece como precipitado insoluble. (La solubilidad del sulfato de plomo en agua a la temperatura ambiente es de 0,0041%, esto es: 4,1 mg de $PbSO_4$ se disuelven en 100 g de agua a 20°C.).

En medio ligeramente ácido, el ion Pb^{2+} es polarográficamente reducible y su potencial de reducción se diferencia poco de aquel que presenta el ion UO_2^{2+} en el mismo medio. Además, la solubilidad del sulfato de plomo en agua varía no sólo con la temperatura sino también con la presencia de otros compuestos químicos. Averiguamos en primer término la solubilidad del sulfato de plomo sometido precisamente a nuestras condiciones de trabajo. Se determinó que no más de 4,4 ($\pm 0,1$) mg de $PbSO_4$ son solubles en 100 ml de solución acuosa ascórbica 0,5 M, a 20°C.

Iniciamos la parte experimental con dos series de mediciones, correspondientes a dos concentraciones diferentes de uranio, aumentando, además, escalonadamente la cantidad de sulfato de plomo obtenido por precipitación, como queda de manifiesto en los cuadros siguientes.

Cuadro I.
10 mg U en 25 ml solución acuosa 0,5 M de ácido ascórbico.

(Una solución similar se obtendría al analizar una muestra de mineral con 1% de uranio).

Uranio agregado (mg) como UO_2^{++}	10	10	10	10	10
Sulfato de Plomo (mg) por precipitación	—	1 *	10	20	100
Uranio encontrado (mg)	10 ($\pm 0,2$)	10 ($\pm 0,2$)	10 ($\pm 0,2$)	10 ($\pm 0,2$)	10 ($\pm 0,2$)
Promedio desviación (%)	0	0	0	0	0

* Se redisuelve.

En la primera serie, prácticamente no se registraron pérdidas por adsorción, de donde deducimos que si hubo tal pérdida por adsorción, su magnitud fué inferior al margen de error propio del método.

Cuadro II.

1 mg U en 26 ml solución acuosa 0,5 M de ácido ascórbico.

(Una solución similar se obtendría al analizar una muestra de mineral con 0,1% de uranio).

Uranio agregado (mg) como UO_2^{++}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sulfato de Plomo (mg) por precipitación	—	1 *	10	20	100
Uranio encontrado (mg)	1,0 ($\pm 0,03$)	1,0 ($\pm 0,03$)	0,9 ($\pm 0,03$)	0,9 ($\pm 0,03$)	0,8 ($\pm 0,03$)
Promedio desviación (%)	0	0	-10	-10	-20

* se redisuelve.

En la segunda serie obtuvimos resultados que ponen de manifiesto una recuperación incompleta del uranio. Dicho de otro modo, la pérdida por adsorción del ion uranilo durante el análisis supera al margen de error corriente.

La presencia de sulfato de plomo disuelto impidió continuar con una tercera serie de 0,1 mg de uranio, ya que —al aumentar la sensibilidad del instrumento registrador— la onda polarográfica del plomo adquiría dimensiones desproporcionadas en comparación con la onda del uranio que le precede, obstaculizando el desarrollo completo de esta última en el polarograma.

Complementamos esta experiencia con un segundo ensayo simplificado, que nos permitió estimar la magnitud de la adsor-

ción del ion uranilo por el sulfato de plomo, comparando a tres diluciones distintas de sal de uranilo la pérdida de este ion en presencia de dos cantidades diferentes de sulfato de plomo, una diez veces mayor que la otra. Introdujimos también un cambio en la preparación de la muestra, que consistió en utilizar alcohol etílico en la etapa que sigue a la evaporación a sequedad con ácido sulfúrico. El sulfato de plomo es casi insoluble en alcohol etílico, en cambio el sulfato de uranilo pasa completamente a la solución alcohólica. Con esto se consiguió rebajar considerablemente la cantidad de sulfato de plomo disuelto en la solución acuosa ascórbica para la polarografía, haciendo posible la inclusión de una tercera dilución de uranio en esta experiencia.

CUADRO III

En 25 ml de solución hay:	I		II		III	
	Uranio como UO_2 (mg)	1,0	1,0	0,1	0,1	0,01
$PbSO_4$ precipitado (mg)	1	10	1	10	1	10
Altura onda (mm)	50	49	34	12	13	7

Sin necesidad de indicar la mayor o menor recuperación del uranio, basta comparar en las tres agrupaciones las respectivas alturas de las ondas polarográficas obtenidas, para ver que la pérdida por retención es de poca importancia en el ensayo con 1 mg y en cambio invalida completamente los análisis con cantidades de uranio diez y cien veces menores.

Aparentemente no existe rigurosa proporcionalidad entre la magnitud de la pérdida por adsorción del ion uranilo y la cantidad de sulfato de plomo precipitado.

En efecto, observamos en el curso de las mediciones, que las pérdidas de uranio varían aun en ensayos paralelos, efectuados en condiciones similares de dilución, temperatura, tiempo y agitación durante la precipitación. Se sospechó así que la causa de tales variaciones radicaba en el proceso de calentamiento a sequedad de la solución sulfúrica, que se practica para eliminar totalmente el ácido libre excesivo. Para probar tal efecto, se preparó tres mediciones paralelas a dos diferentes diluciones de uranio, como se indica en los cuadros IV y V.

CUADRO IV

	I	II	III
25 ml solución con:			
Uranio como UO_2^{++} (mg)	1,0	1,0	1,0
$PbSO_4$ precipitado (mg)	—	100	100
Calentamiento	no	sí (a)	sí (b)
Uranio recuperado (mg)	1,0	1,0	0,6

CUADRO V

	I	II	III
25 ml solución con:			
Uranio como UO_2^{++} (mg)	0,50	0,50	0,50
$PbSO_4$ precipitado (mg)	—	100	100
Calentamiento	no	sí (a)	sí (b)
Uranio recuperado (mg)	0,50	0,50	0,35

(a): Calentamiento hasta aparición de humos blancos de SO_3 , quedando el residuo humedecido con ácido sulfúrico.

(b): Calentamiento hasta desaparición de humos blancos de SO_3 , quedando el residuo completamente seco.

Se utilizó alcohol etílico para recoger el residuo de las evaporaciones. De esta solución alcohólica, librada del precipitado por centrifugación y (o) filtración, se midió y evaporó a sequedad una parte alícuota, no existiendo ya el peligro de una fijación del uranio sobre el precipitado por efecto del calentamiento. El residuo de cada evaporación se recogió en un volumen medido de solución acuosa 0,5 m de ácido ascórbico, preparando finalmente la solución para la polarografía.

La comparación de las recuperaciones de uranio en los dos últimos cuadros pone realmente bien en descubierto el efecto de fijación más o menos irreversible del ion

uranilo sobre el sulfato de plomo precipitado como consecuencia de la evaporación a sequedad completa.

Por el momento interpretamos el fenómeno como una alteración de la estructura cristalina del sulfato de plomo precipitado por el efecto del calentamiento más energético y por la consiguiente pérdida de ácido sulfúrico libre, produciéndose una fijación también más energética de la sal de uranio en el precipitado, alcanzando una cierta irreversibilidad. Es ésta una propiedad que ha sido observada en diversos tipos de sales dobles, lo que nos hace pensar que la retención del ion uranilo que nos preocupa, puede deberse —más que a

una adsorción— a la formación de una sal doble con anión común: sulfato de plomo con sulfato de uranilo.

Finalizamos la parte experimental con un reconocimiento cualitativo del uranio en el propio sulfato de plomo, en donde se lo suponía retenido. El sulfato de plomo que se obtuvo por precipitación en los ensayos anteriores, fué sometido a un repetido y enérgico lavado con agua. En este precipitado lavado, centrifugado y húmedo se practicó bajo microscopio el reconocimiento del ion uranilo con solución ligeramente acidulada de ferrocianuro de potasio. La aparición de una coloración pardo-rojiza, fácilmente visible sobre placa de porcelana blanca, reveló la existencia del ion uranilo en el sulfato de plomo precipitado.

Los ensayos y las mediciones descritas han permitido verificar la retención del ion uranilo en el sulfato de plomo precipitado. Se desprende asimismo de los resultados, que la pérdida de uranio en el análisis según la técnica original puede alcanzar proporciones que superan ampliamente los márgenes de error habituales. Es éste el caso en los análisis de muestras con 0,1% de uranio y menos.

Esta pérdida por retención no sólo se manifiesta en el análisis de uranio por vía polarográfica, sino que puede producirse en todo tipo de análisis, cada vez que en la técnica de preparación y de tratamiento de la muestra se procede a separar o a determinar el plomo precipitándolo como sulfato, calentando después a sequedad hasta eliminación completa del exceso de ácido sulfúrico.

Un ensayo aparte nos permitió mostrar que es el calentamiento hasta sequedad completa el que produce una fijación irreversible en mayor o menor grado del uranio como sal de uranilo sobre el sulfato de plomo precipitado; esa porción retenida y fijada ya no es recuperable en lo que resta del tratamiento químico analítico.

En la disposición de los experimentos hemos exagerado la desproporción entre uranio y plomo, llevándola con intención a valores que no son frecuentes en la práctica de análisis de minerales, pero que han dificultado la apreciación del fenómeno.

Es posible que la retención del ion uranilo sea un simple fenómeno de adsorción. No obstante, por el hecho de tratarse de dos sales con anión común (SO_4^{-}) y con cationes bivalentes (Pb^{++} y UO_2^{++}) y por el comportamiento relativo a la fijación que se observa como consecuencia del calentamiento a sequedad, nos inclinamos a suponer que entre el sulfato de plomo y el sulfato de uranilo existe una afinidad propia de una sal doble.

Hemos decidido incorporar en la técnica de SUSIC, GAL y CUKER de preparación de la muestra de mineral de uranio para el análisis polarográfico la siguiente modificación: la evaporación de la solución sulfúrica del mineral disgregado no se lleva hasta sequedad completa, sino sólo hasta aparición de vapores de SO_3 . Después de frío, se recogen las porciones solubles del residuo de la evaporación con alcohol etílico. Así se consigue una eliminación más completa del sulfato de plomo por su menor solubilidad en alcohol etílico que en agua. Una alícuota de esta solución alcohólica, que contiene todo el sulfato de uranilo, se evapora a sequedad hasta desaparición de los restos de ácido sulfúrico libre. El residuo se redisuelve en solución acuosa 0,5 M de ácido ascórbico y se termina el análisis como de costumbre. Esta modificación prolonga en dos operaciones la técnica original, en cambio se logra una gran exactitud aún en muestras de baja ley (0,01%), cualquiera que sea la cantidad de plomo que acompaña al uranio en el mineral.

RESUMEN:

El sulfato de plomo precipitado retiene y fija en determinadas condiciones cantidades variables de sulfato de uranilo. Se compara polarográficamente este factor de error analítico a diferentes proporciones y diluciones. Se propone una modificación a la técnica original de SUSIC, GAL y CUKER para el análisis polarográfico de minerales de uranio de baja ley.