

con más frecuencia en material biológico: coproporfirinas, protoporfirina, y uroporfirinas; b) Los coeficientes de extinción y los máximos para el éster metílico de la uroporfirina I<sub>w</sub> en cloriformo están dentro de los valores obtenidos para el éster de la uroporfirina I; aunque algo inferiores a los hallados por nosotros para la uroporfirina I natural de porfiria congénita. Diferencias de consideración manifiesta la forma libre en medio ácido. Estudios actualmente en ejecución tienden a determinar la presencia de alguna impureza responsable de esta anomalía, así como de su punto de fusión ligeramente inferior al aceptado para el éster de la uroporfirina I; c) Los valores de los coeficientes de extinción en medio ácido clorhídrico coinciden con los obtenidos por Rimington y Sveisson (1950), aunque discrepan con el valor obtenido para la uroporfirina III (Rimington, 1959).

Los coeficientes de las porfirinas en medio ácido clorhídrico de distinta concentración difieren entre sí, contrariamente a lo observado para la protoporfirina IX<sup>(9)</sup>. En la Tabla III se dan los coeficientes obtenidos en este trabajo y por otros autores, que consideramos más exactos; además, las constantes k calculadas a partir de estos coeficientes, para determinar la concentración de las porfirinas, en base a la absorbancia. Estos valores son aplicables únicamente para soluciones puras de porfirinas. En caso contrario, debe aplicarse el procedimiento aconsejado por Rimington<sup>(4)</sup>.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) SCHWARTZ S. ET AL.: *Methods of Biochemical Analysis* Vol. 8. Edited by D. Glick.
- (2) RIMINGTON C. AND SVEISSON S.: *The Scand. Journal of Clin. Lab. Invest.* 2, 269, (1950).
- (3) WISE T. K.: *The Scand. Journal of Clin. Lab. Invest.* 7, 193, (1955).
- (4) RIMINGTON C.: *Biochem. J.* 75, 620, (1960).
- (5) GRINSTEIN M.: *La Prensa Médica Argentina*, 42, 2863, (1955).
- (6) GRINSTEIN M., SCHWARTZ S. AND WATSON C. J.: *J. Biol. Chem.* 157, 323, (1945).
- (7) WATSON C. J., SCHWARTZ S. AND HAWKINSON V.: *J. Biol. Chem.* 157, 345, (1945).
- (8) FALK, J. AND BENSON A.: *Bioch. J.* 55, 101, (1953).
- (9) GRINSTEIN M. AND WINTROBE M.: *J. Biol. Chem.* 172, 489, (1948).

CATEDRA DE QUIMICA BIOLÓGICA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, ARGENTINA

## SINTESIS HIDROTÉRMICA DE SILICATOS DE URANILO Y CALCIO

Por

OLGA BRIEUX DE MANDIROLA

SUMMARY.—By hydrothermal reactions the crystalline uranyl calcium silicates: uranophane ( $\text{SiO}_3$ )  $2\text{UO}_2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ranquilita  $5\text{SiO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot 1,50\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and haiweeite  $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{UO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  have been synthesised and characterised by X ray diffraction and infrared spectra.

La síntesis hidrotérmica de minerales ha despertado interés por sus implicaciones técnicas y geológicas y por los problemas de identificación de los productos cristalinos aislados.

En un trabajo anterior<sup>(1)</sup> estudiamos por espectroscopía de infrarrojo tres silicatos de uranio y calcio: uranofano ( $\text{SiO}_3$ )  $2\text{UO}_2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ranquilita,  $5\text{SiO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot 1,50\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y haiweeita  $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{UO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

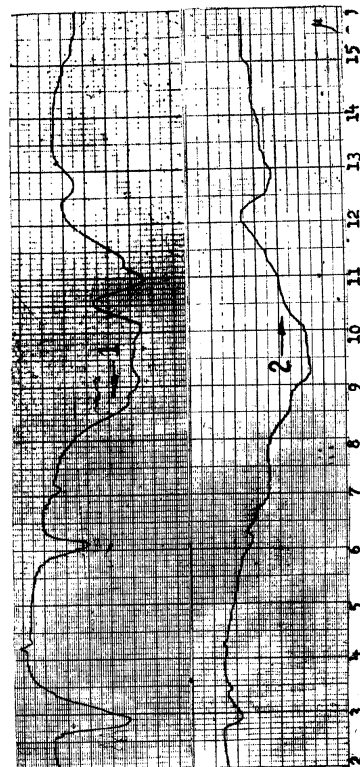
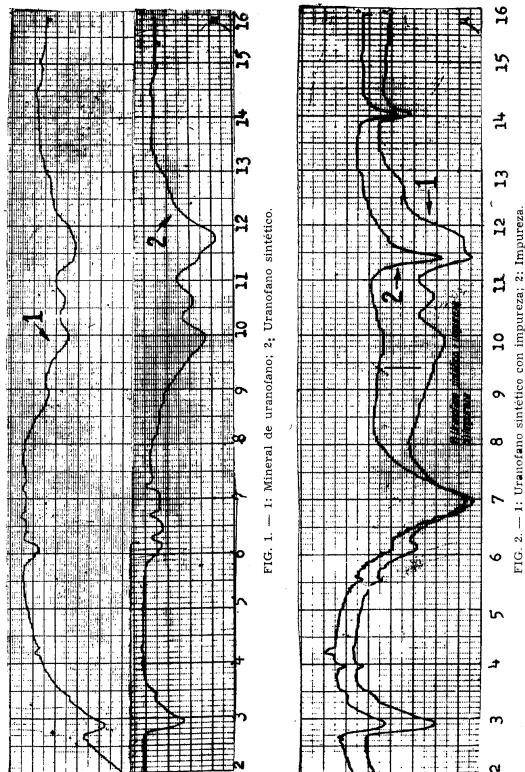
En el uranofano los silicatos están en tetraedros aislados y en los otros dos minerales forman cadenas simples (inosilicatos).

Comunicamos en el presente trabajo la síntesis hidrotérmica de estos minerales y su identificación por espectroscopía infrarroja y por difracción con rayos X.

El uranofano sintético es análogo al natural por ambos métodos de identificación; en cambio, en la ranquilita y la haiweeita, si bien los espectros infrarrojos de los sintéticos y de los minerales son iguales, los diagramas por rayos X difieren revelando alteraciones en la red cristalina.

## PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de uranofano sintético: Se prepararon soluciones acuosas de ácido silícico y acetato de uranio con concentraciones de 100 mg/100 ml de agua y una solución saturada a 100°C de hidróxido de calcio



(77 mg/100 ml). Se mezclaron a 80°C volúmenes de las dos primeras en la relación estequiométrica silicio: uranio del uranofano y se agregó lentamente con agitación, manteniendo la temperatura a 80°C, solución saturada de hidróxido de calcio hasta llegar a pH10. Este detalle es importante para obtener el mineral sintético deseado, pues es necesario un exceso de calcio soluble en la proporción indicada dado que a pH más bajos los productos no contienen uranofano.

El precipitado formado se dejó en estufa a 80°C durante una semana manteniendo el volumen constante.

Los espectros infrarrojos y diagramas de difracción con rayos X del precipitado obtenido y del mineral de uranofano son idénticos como puede verse en la figura 1.

En siete de las ocho experiencias efectuadas siguiendo esta técnica se observó la coprecipitación con el uranofano sintético de una sustancia cuya formación es debida posiblemente a pequeñas variaciones accidentales de la relación de concentraciones de uranio y calcio indicada para obtener uranofano sintético.

Fue posible obtenerla pura haciendo reaccionar soluciones de acetato de uranio y de hidróxido de calcio en las concentraciones y condiciones señaladas (figura 2).

Aunque no es posible compararla con muestras auténticas e identificarla por espectrofotometría infrarroja, pensamos que se trata de un poliuranato de calcio (2) (3) (4), pues es poco probable que sea un hidrato de uranio por las condiciones diferentes necesarias para su formación (5), o un acetato de uranio y calcio por no presentar su espectro los picos característicos del grupo acetato. Además, los acetatos de uranio y calcio conocidos son compuestos solubles en sistemas acuosos (6).

**Síntesis de inosilicatos:** La ranquilita y la haiweeita sintéticas se obtuvieron por métodos similares mezclando a 60°C soluciones con 10 mg/100 ml de ácido silícico y de acetato de uranio en las relaciones estequiométricas silicio:uranio de los respectivos minerales y agregando solución saturada de hidróxido de calcio a 60°C hasta obtener pH 7-8 para la ranquilita y hasta pH 6 para la haiweeita. (Ver espectros de los minerales en figura 3.)

En ambos casos se dejó a 80°C durante una semana apareciendo una turbidez a las pocas horas de iniciada la preparación.

El espectro infrarrojo de la ranquilita sintética es análogo al del mineral, pero con bandas que señalan la formación de la impureza citada (figura 4). El de la haiweeita es igual al del mineral señalando la ausencia de sustancias coprecipitadas.

En las experiencias con la técnica descrita para la síntesis de la ranquilita no siempre se obtuvo el sintético mencionado. En cambio, en

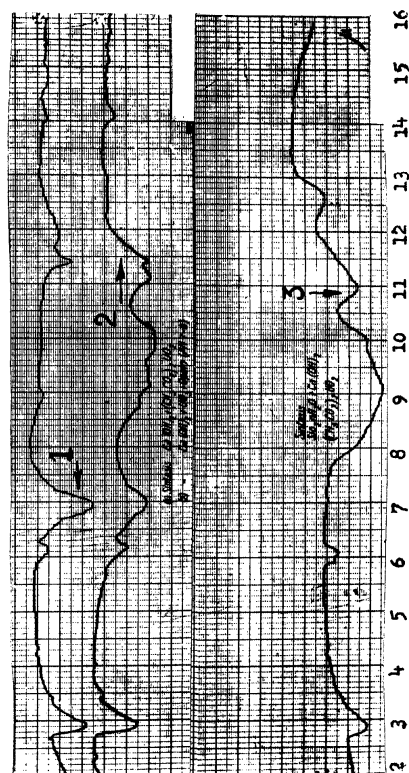


FIG. 4.—1: Impureza; 2: Ranquilita sintética con impureza; 3: Haiweeita sintética.

todos los experimentos efectuados siguiendo las indicaciones dadas para los otros dos minerales se han obtenido uranofano, con o sin formación de poliuranatos y haiweeita pura.

#### CONCLUSIONES

Al hacer reaccionar ácido silícico y acetato de uranio en las condiciones descritas con hidróxido de calcio a pH10, se obtiene en forma bien definida un silicato de uranio y calcio, el uranofano, cuyos grupos silicatos, son aislados; mientras que en condiciones semejantes a pH menores (pH6-8), los grupos silicatos se mantienen unidos entre sí formando cadenas simples (ranquilita y haiweeita).

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) O. BRIEUX DE MANDROLA y E. SILBERMAM, *Comunicación presentada en la 36a. reunión de la Asociación Física Argentina.*
- (2) J. SUTTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1, (1955), 68-74.
- (3) F. R. BRUCE, J. M. FLETCHER, H. H. HYMAN, J. J. KATZ, "Progress in Nuclear Energy", Series III (Process Chemistry), (1956), 20.
- (4) J. KATZ y E. RABINOWITZ, "The Chemistry of Uranium" (Part I), (1951), 320.
- (5) G. BÅRGEROM y G. LUNSTRÖM, *Acta Chem. Scand.* 10, (1956), 673-80.
- (6) H. R. HOEKSTRA y J. KATZ, *J. Am. Chem. Soc.* 74, (1952), 1663.

#### DETERMINACION CUANTITATIVA DE TANTALIO Y NIOBIO EN MINERALES Y OXIDOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

POR

BLANCA G. DE WAPPNER

**SUMMARY.**—Minerals containing Tantalum and Niobium, and mixtures of Tantalum and Niobium are analyzed by X Ray Fluorescence for these elements. The samples are melted with Sodium Tetraborate into a bead, according to a procedure described by F. Claisse, which completely corrects for matrix effects.

With this method the plot of the line intensity, not corrected for background, as a function of concentration, is linear with precision of about 6% over the entire range bromoto 100%. Pure spectrographic Tantalum and Niobium pentoxides are used as primary comparison standard for minerals with quite different matrixes.

El análisis de tantalio y niobio por métodos químicos, además de necesitar mucho tiempo, presenta tales dificultades que datos sobre una misma muestra, proporcionados por laboratorios diferentes, pueden diferir en 20 ó 30%.

Esto nos ha inducido a poner a punto un método de análisis de estos dos elementos en minerales y óxidos por fluorescencia de rayos X, con el equipo disponible en la Comisión Nacional de Energía Atómica. Este es un método espectrográfico que se destaca por su rapidez, sencillez y especificidad.

Al analizar minerales por este método, es necesario tomar en cuenta si la matriz, o sea los elementos que acompañan al elemento a dosar, es la misma en todas las muestras o no (1). En el primer caso y dentro de un rango de concentraciones relativamente limitado, la representación de la intensidad de las líneas del espectro en función de la concentración es una recta cuya preparación requiere pocos patrones. En el caso de matrices