



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**SOLUBILIDAD E HIDRÓLISIS DE La, Pr, Eu, Er y Lu
EN UN MEDIO DE FUERZA IÓNICA 1M DE NaCl a
303 K.**

TESIS QUE PRESENTA

M. EN Q. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

**ASESORES: DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ (UAM-I)
Y DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RIOS (ININ)**

Marzo de 2004.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

San Rafael Atlixco 186. Col. Vicentina, C. P. 09340. Delegación Iztapalapa. México D. F.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**SOLUBILIDAD E HIDRÓLISIS DE La, Pr, Eu, Er y Lu
EN UN MEDIO DE FUERZA IÓNICA 1M DE NaCl a
303 K.**

TESIS QUE PRESENTA

M. EN Q. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS


**ASESORES: DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ (UAM-I)
Y DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS (ININ)**

Marzo de 2004.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

San Rafael Atlixco 186. Col. Vicentina, C. P. 09340. Delegación Iztapalapa. México D.F.

Esta tesis se realizó en los laboratorios de Electroquímica y de Química Analítica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) y en los laboratorios del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), bajo la dirección de los Doctores Alberto Rojas Hernández y Marcos José Solache Ríos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Melania Jiménez Reyes por su apoyo, paciencia, orientación desinteresada y dedicación en la realización de este trabajo, por ser uno de los pilares de mi formación profesional, pero sobre todo por brindarme su amistad.

Agradezco al CONACYT, el apoyo económico para la realización de este trabajo, mediante el proyecto 32124E, “Comportamiento químico de las tierras raras en solución.”

Mi agradecimiento al ININ y al CONACYT, por la beca que fue otorgada para el desarrollo de mis estudios.

DEDICATORIAS.

Dedico esta tesis con amor e infinito agradecimiento a DIOS, por haberme brindado la oportunidad de poder llegar a lograr esta meta tan trascendente en mi vida, porque sin él soy nada, porque él movió todos los elementos para que alcanzara este importante sueño.

A mis padres Gilberto Ramírez Gutiérrez y Aycela García Velez, con especial cariño a ti mamá, mi profunda admiración hacia ti, por tener fe en mi, por esa formación moral, porque contigo aprendí que con trabajo se logra todo en la vida, con tu enorme amor, me has fortalecido en todo mi ser, mi alma y mi corazón, gracias a ti, he logrado todas las metas, por tu entrega, apoyo y confianza he podido salir de situaciones difíciles, mi amor y mi profundo agradecimiento de todo corazón a ti, mamá.

A todos mis hermanos: Arturo, Rosalba, Mariela, Armando, Martha, Hilda, Carlos y Alejandro, por su gran apoyo incondicional, por escucharme cuando los he necesitado, por estar a mi lado siempre. Gracias.

A mis sobrinos, porque con su dulzura y cariño, me han hecho vivir momentos muy gratos.

A María por ser el motor que me dio la energía necesaria para terminar este trabajo de tesis.

AGRADECIMIENTOS.

Quiero hacer patente mi agradecimiento a los Doctores, Alberto Rojas Hernández y Marcos José Solache Ríos, de quienes siempre recibí buenos y certeros consejos, a quienes debo gratitud por el enorme y desinteresado apoyo.

A los profesores integrantes del jurado por las valiosas discusiones y la aportación cultural otorgada que enriquecieron este trabajo.

Dr. Antonio Campero Celis

Dr. Alberto Rojas Hernández

Dra. María Teresa Ramírez Silva

Dra. Flor de María Ramírez de la Cruz.

Dr. Carlos Andrés Vidal Galán.

A la Dra. Silvia Bulbulian, Catalina Ovalle y a todo el personal que integra el departamento de Química, por su amistad y gran apoyo

A Guillermo Vázquez y a todo los profesores del Área de Química Analítica

Al Dr. Ignacio González Martínez, por creer en mi, por brindarme su amistad y por estar conmigo en momentos difíciles, gracias.

A las Dras. Teresita Oropeza, Laura Galicia y a todos los Investigadores del área de electroquímica con quienes he compartido gratos momentos.

Al Dr. Fernando Rojas, por los consejos y enseñanzas, para mi formación académica y personal.

Al Dr Alberto Vacca por haber proporcionado una copia del programa de cómputo SUPERQUAD.

Al personal del Reactor Triga Mark III, por las facilidades otorgadas para irradiar las muestras de los lantánidos.

Al centro de Documentación Nuclear, en especial a Tere Contreras y Pablo Rosales por su gran apoyo.

A Paco, Eduardo, Hilario, Jaime, Juan, Elizabeth y Thelma por ser mis mejores amigos y compañeros de trabajo, y además por estar conmigo cuando más los necesito.

A Lulú, Evelia y Arturo por su continuo apoyo durante tantos años, pero sobre todo por su amistad.

A la Dra. Conchita y a Patricia Necoechea por su invaluable amistad y apoyo, desde mi llegada al ININ en el que sólo era un pasante de licenciatura, muchas gracias.

A todos mis compañeros de trabajo en el laboratorio: del ININ, Carmen Díaz, Enrique Ordóñez, Sonia, Edelmira, Esmeralda, Vianey y Lupita. Por parte de la UAM-I, Paty, María Luisa, Damaris, Gabriela V., Alejandra, Margarita, Alma, Gabriela R., Máru, Rosendo, Ángel, Martín, Víctor, Aurora, Gina, Berenice y Silvia

A todos aquellos que no he mencionado y que de una manera han contribuido con este trabajo.

A TODOS GRACIAS.

JORGE JAVIER.

ÍNDICE

NOMENCLATURA	x
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. El lantano y los lantánidos (Ln)	4
1.2. Hidrólisis	6
1.2.1. Fuerza iónica	7
1.2.2. Antecedentes	14
1.2.2.1. Método Potenciométrico	16
1.2.2.2. Método gráfico, número promedio de ligandos (\bar{n})	18
1.2.2.3. Extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo ..	20
1.2.3. Trabajos realizados con dos métodos	22
1.3. Constante del producto de solubilidad	23
1.3.1. Antecedentes del producto de solubilidad	24
1.3.2. Diagramas pL_n-pC_H	30

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Soluciones estándar de lantano, praseodimio, europio, erbio y lutecio	32
2.2. Valoración de la solución estándar de los lantánidos	32
2.3. Preparación y valoración de las soluciones de NaOH	32

2.4. Cálculo de la constante de disociación del agua (Kw) a 303 K	33
2.5. Obtención e identificación de ^{140}La , ^{142}Pr , $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{171}Er y ^{177}Lu	33
2.6. Calibración del electrodo para las valoraciones potenciométricas	34
2.7. Construcción del diagrama pLn-pC _H	34
2.8. Titulación potenciométrica	37
2.8.1. Procesamiento de los datos	37
2.8.1.1. Determinación de las constantes de hidrólisis con el programa de cómputo SUPERQUAD	37
2.8.1.2. Determinación de las constantes de hidrólisis con el método del número promedio de ligandos	38
2.9. Determinación por el método de extracción con disolventes de la constante de estabilidad del $\text{Lu}(\text{OH})^{2+}$	40
 CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Calibración de los electrodos de los tituladores automáticos	43
3. 2. Producto de solubilidad del europio en medios de fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO_4	44
3. 3 Determinación de la primera constante de hidrólisis de europio, en medio de NaClO_4 en fuerza iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M de por el método potenciométrico	49
3. 4. Determinación de la constante del producto de solubilidad de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaCl.	55

3.5. Determinación de la primera constante de hidrólisis de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaCl	62
3.6. Determinación de la primera constante de hidrólisis del lutecio, por extracción con disolventes en 1M de NaCl a 303 K.	64
3.7. Comparación de los valores de $\log^*\beta_1$ con los diferentes métodos	67
3.8. Comparación de los valores obtenidos de $\log^*\beta_1$ con los reportados por Klugness y Byrne, y Kragten y Decnop-Weever	71
CONCLUSIONES	75
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	76
APÉNDICE 1. Cálculo de la solubilidad	77
REFERENCIAS	86

NOMENCLATURA

Símbolos	Definición
ADG	Ácido diglicólico
β_1	Primera constante de hidrólisis (balanceada con $[\text{OH}^-]$)
$*\beta_1$	Primera constante de hidrólisis (balanceada con $[\text{H}^+]$)
C_i	Concentración molar de los iones existentes
HDBM	Dibenzoilmetano
I	Fuerza iónica
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad (balanceada con $[\text{OH}^-]$)
$*K_{ps}$	Constante del producto de solubilidad (balanceada con $[\text{H}^+]$)
M	Molaridad (moles por litro de solución)
m	Molalidad (moles por Kg de disolvente)
mMol	milimoles
\bar{n}	Número promedio de ligandos
pC_H	$-\log$ de la concentración de los iones hidronio
pH	$-\log$ de la actividad de los iones hidronio (medidas potenciométricas)
pLn	$-\log$ de la concentración del lantánido
r	Radio iónico

r	Regresión lineal
s	Solubilidad
(s)	Sólido
σ	Desviación estándar
T	Temperatura, en K
TES	Ácido N-tris [hidroximetil] metil 2-aminoetano sulfónico
TOPO	Óxido tri-n-octil fosfina
$U_{\bar{n}}$	Suma de los residuales al cuadrado, $\sum (\bar{n}_{\text{cal}} - \bar{n}_{\text{exp}})^2$
U_{pLn}	Suma de los residuales al cuadrado, $\sum (pLn_{\text{cal}} - pLn_{\text{exp}})^2$
χ^2	Ji cuadrada
z	Carga eléctrica
[]	Indican concentración, en M

RESUMEN

Se presenta un estudio sobre la determinación de la primera constante de hidrólisis y de la solubilidad de La, Pr, Eu, Er y Lu en un medio 1M de cloruro de sodio a temperatura de 303 K y en condiciones libres de CO₂. Mediante un método radiométrico, se construyeron los diagramas pLn-pC_H y se determinó la frontera de las zonas no saturada y la saturada, es decir, el pC_H de inicio de precipitación. Esos diagramas se ajustaron con un método gráfico que utiliza el polinomio de solubilidad, para determinar el producto de solubilidad y la primera constante de hidrólisis. Este método se emplea por primera vez y es una aportación a la investigación sobre la determinación de las constantes de hidrólisis de los lantánidos.

Además, el valor de la primera constante de hidrólisis se determinó a partir de los datos de las valoraciones potenciométricas donde no hay precipitado. Dichos datos se trataron con el programa de cómputo SUPERQUAD y con el método gráfico que utiliza el número promedio de ligandos. También se empleó el método de extracción con disolventes para determinar la primera constante de hidrólisis del lutecio en el medio 1M de NaCl a 303K. Los valores de log K_{ps} que se obtuvieron para La, Pr, Eu, Er y Lu son: -19.53, -20.92, -22.24, -22.62 y -23.05 y los valores promedio de log*β₁ son: -8.86 , -8.54, -8.33, -8.11 y -8.06 respectivamente.

Con estos datos se tiene un panorama sobre el comportamiento hidrolítico y con base en ellos, se obtuvo una relación empírica con la cual se puede predecir el comportamiento de los otros lantánidos, en el medio 1M de NaCl, a 303 K.

INTRODUCCIÓN

En los yacimientos del uranio, éste se encuentra mezclado con otros elementos, entre ellos las tierras raras. Algunas de éstas tienen secciones eficaces de captura neutrónica excepcionalmente grandes (Spedding, 1961), aun mayores que 1100 barns; por ejemplo el isótopo 176 del lutecio, el cual tiene una sección eficaz de 2100 barns (Lederer, 1978). Por tal motivo es necesario separar este tipo de impurezas, ya que bajarían el rendimiento del uranio en la fisión nuclear.

Cuando se utilizan métodos de separación en medios acuosos, tal como sucede en hidrometalurgia, el problema del control de los equilibrios químicos en medios de fuerza iónica alta se presenta muy a menudo. En esos casos se debe prever, para sales o hidróxidos metálicos, la puesta a punto de procesos de disolución, concentración o separación, la modelización de sistemas químicos industriales, etc. De allí el interés de aportar conocimientos sobre la hidrólisis de las tierras raras teniendo en cuenta todos los parámetros que influyen en dicha reacción química.

Otros de los problemas importantes en la tecnología nuclear son el manejo y el almacenamiento seguros del combustible nuclear gastado, el cual se ha tratado de solucionar, en algunos países, mediante el depósito en piscinas, en el fondo del mar o en minas de sal, entre otros. Los dos últimos se caracterizan por contener concentraciones elevadas de sales, sobre todo de cloruro de sodio. Esto debe tomarse en cuenta, porque la salmuera acelera la velocidad de corrosión de los contenedores (López, 1996) y en consecuencia se podría generar un problema de contaminación en el agua con la que está en contacto.

El comportamiento químico de los elementos que forman parte de esos materiales, entre ellos los lantánidos y los actínidos, no ha sido todavía estudiado completamente, sobre todo en lo relacionado con la formación de complejos de estos elementos con ligandos hidrófilos, en soluciones casi neutras y en medios de alta fuerza iónica. En particular, las reacciones de hidrólisis son relevantes, porque están relacionadas directamente con la movilidad de los iones y, por lo tanto, con su migración desde los sitios de almacenamiento hacia la geosfera y la biosfera.

El lantano, praseodimio y el europio pertenece al grupo de las tierras raras y forman parte de los desechos radiactivos a los que se ha hecho mención. De ellos el europio es el que tiene vida media más larga de 1.8 años (Lederer, 1978).

Las reacciones de hidrólisis dependen de las condiciones en las que se llevan a cabo. Estas condiciones son, principalmente: fuerza iónica, temperatura, pH del medio y concentración del elemento.

Los datos publicados sobre la primera constante de hidrólisis ($\log^*\beta_1$) de lantano, praseodimio, europio, erbio y lutecio, han sido determinados en un intervalo amplio de fuerza iónica. Los valores reportados hasta ahora son generalmente diferentes para la misma constante de equilibrio aun en condiciones muy parecidas. Por lo anterior se necesitan más datos en este campo para entender el comportamiento químico de estos elementos en diferentes medios. Debido a diferencias como estas, la IUPAC ha indicado la necesidad de verificar los datos referentes a las constantes de hidrólisis mediante el uso de por lo menos dos métodos para hacer válidos los resultados (Tuck,1989).

Con base en lo expuesto, el objetivo general es estudiar el comportamiento hidrolítico y de solubilidad de la serie lantánida, por medio de La, Pr, Eu, Er y Lu a una temperatura de 303K.

Los objetivos específicos son:

- a) Determinar la reproducibilidad de los valores de las constantes de hidrólisis en 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO_4 , con los de la literatura en las mismas condiciones.
- b) Determinar las curvas de solubilidad del La, Pr, Eu, Er y Lu por medio de los diagramas $pL_n - pC_H$ y ajustar éstas a las calculadas con el polinomio de solubilidad para determinar el producto de solubilidad K_{ps} en el medio 1M de NaCl.
- c) Determinar la primera constante de hidrólisis del La, Pr, Eu, Er y Lu por el método potenciométrico en el medio 1M de NaCl y tratar los datos con el programa de cómputo SUPERQUAD y con el número promedio de ligandos.
- d) Determinar la primera constante de hidrólisis del Lu en el medio 1M de NaCl, por el método de extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo.

Estos dos últimos puntos con la finalidad de seguir las recomendaciones de la IUPAC.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 El lantano y los lantánidos (Ln).

Los elementos que ocupan las casillas del 57 al 71 de la tabla periódica han merecido un interés muy particular, desde que fueron separados por primera vez, a lo largo del siglo XIX. Este grupo de elementos se ubica en el sexto periodo, del cerio al lutecio a medida que aumenta el número atómico se va llenando la capa 4f, manteniéndose incompletas las capas 5 y 6 (el lantano no posee capa 4f). Estas características atómicas hacen que sus propiedades químicas sean semejantes entre ellos y que el estado de oxidación más estable sea el +3. Algunos de ellos pueden encontrarse además en otros estados de oxidación, como el +2 (el samario, el europio, el tulio y el iterbio) o el +4 (el cerio, el praseodimio, el neodimio, el terbio y el disprosio); en la naturaleza son poco abundantes (0.02% de la corteza terrestre) pero lo son más que otros elementos tales como los del grupo del platino. Debido a la similitud de sus propiedades químicas la separación entre ellos es difícil, sin embargo los procesos de intercambio iónico han resultado útiles en particular en presencia de agentes quelantes orgánicos entre los que pueden mencionarse los ácidos diglicólico, málico y el etilendiaminoacético (Nash y Jensen, 2000).

Los lantánidos que se utilizaron en este trabajo son La, Pr, Eu, Er y Lu, los cuales son el primero, tercero, séptimo, décimo primero y décimo quinto de la serie y se eligieron con el fin de tener un panorama general del comportamiento hidrolítico de toda la serie. En la tabla 1.1 se presentan algunas de las propiedades de estos elementos y a continuación se mencionan sus principales usos (Saéz y Caro, 1998).

El lantano se usa como aditivo para fuentes luminosas intensas usadas en cinematografía (lámparas de arco de carbono), proyección, iluminación de estudios, etc. (igual que el resto de las tierras raras). El La_2O_3 proporciona al vidrio resistencia a los álcalis y se usa para fabricar vidrios ópticos especiales. También en la fabricación de crisoles. Su uso se ha incrementado en los últimos años (como ocurre con el resto de los lantánidos).

El praseodimio se ha utilizado en la iluminación, en la industria cinematográfica, en vidrios y cerámicas coloreadas. Cuando se mezcla con otros materiales, el praseodimio

produce un color amarillo claro e intenso en el vidrio. El vidrio de didimio, del que forma parte el praseodimio es un colorante de las gafas de soldador.

El erbio se usa en revestimiento de gafas de sol, en cerámicas. En el caso del óxido de erbio, el color es rosa y se ha usado como colorante en vidrios y esmaltes de porcelanas

El lutecio se ha empleado para la fabricación de dentaduras postizas. Los isótopos ^{175}Lu y ^{176}Lu que emiten radiación beta después de su activación con neutrones térmicos, pueden usarse como catalizadores en alquilación, hidrogenación y polimerización. No se han encontrado otros usos comerciales del lutecio. No se sabe de su toxicidad, por lo que debe manejarse con cuidado.

El europio se utiliza principalmente en la fabricación de tubos de rayos catódicos, de pantallas para rayos X y de lámparas fluorescentes. Algunos compuestos, como el vanadato de itrio y europio, se utilizan en los tubos de imagen de los televisores en color porque el europio produce fosforescencia roja al ser bombardeado con electrones (Maestro, 1998). Se ha utilizado, además como componente de las fibras ópticas y también en materiales semi y supra conductores (Morteani, 1991).

Se conocen treinta y siete isótopos de europio, algunos de los cuales son buenos absorbentes de neutrones y se usan en las barras de control de los reactores nucleares. Los isótopos 152, 154 y 155 del europio han sido utilizados, por ejemplo, para la radioterapia de tejidos cancerosos y han sido considerados los más recomendables para remplazar al radio como fuente de rayos γ (Hahn, 1956 y Baclesse et al., 1966).

Los quelatos del europio son utilizados en pruebas de fluorescencia en sistemas biológicos o como marcadores en análisis inmunológicos (Mathis, 1998).

Tabla 1.1. Algunas propiedades básicas del La, Pr, Eu, Er y Lu.

Ln^{3+}	C E	Color	Radio iónico (Å), Ln^{3+}			z^2/r		
			N C: 6	N C: 8	N C: 9	N C: 6	N C: 8	N C: 9
La	[Xe]	incoloro	1.032	1.160	1.216	8.72	7.76	7.40
Pr	[Xe]4f ²	verde	0.99	1.126	1.179	9.09	7.99	7.63
Eu	[Xe]4f ⁶	rosa pálido	0.947	1.066	1.120	9.50	8.44	8.04
Er	[Xe]4f ¹¹	rosa	0.890	1.004	1.062	10.11	8.96	8.48
Lu	[Xe] 4f ¹⁴	incoloro	0.861	0.977	1.032	10.45	9.21	8.72

N C: Número de coordinación. C E: Configuración electrónica. z: Carga eléctrica = 3+.

1.2. Hidrólisis

Los elementos del grupo de las tierras raras en solución acuosa, son en realidad acuocaciones que tienen asociado un cierto número de moléculas de agua en la esfera de coordinación primaria (Bünzli y Choppin, 1989). El número de hidratación depende de la concentración de la solución, de la naturaleza de los contra-iones y de la actividad del agua como solvente, entre otras condiciones. Las especies encontradas como probables para los lantánidos en el estado sólido son $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]$ y $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]$ y puede esperarse que esas mismas se encuentren en solución. Particularmente para el Eu y el Lu se ha informado la estructura cristalina de las especies: $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ y $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ (Bünzli, 1998). Para el La y Pr que son cationes grandes y ligeros el número de hidratación está entre 9.0 – 9.3 (Kanno y Akama, 1987), para Eu el número de hidratación fue calculado de 9.6 (Horrocks y Sudnick, 1979) y por último para Er y Lu que son cationes pequeños y pesados el número de hidratación está entre 7.5 – 8.0 (Kanno y Akama, 1987).

La palabra “hidrólisis” se aplica a las reacciones químicas en las cuales una sustancia es dividida o descompuesta por el agua (Baes y Mesmer, 1976)

La hidrólisis de los lantánidos se representa mediante las reacciones siguientes:



En este trabajo se hace caso omiso de las especies polinucleares, debido a que las concentraciones de las soluciones de los lantánidos utilizadas fueron aproximadamente del orden de 10^{-4} M, que se consideran lo suficientemente bajas para no permitir la formación de dichos complejos (Nair, 1982).

De acuerdo con la ley de acción de masas se pueden definir las constantes de estabilidad, K, de la siguiente manera:

$$K_1 = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Ln}^{3+}]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}]} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_3][\text{H}^+]}{[\text{Ln}(\text{OH})_2^+]} \quad (6)$$

Y, con base en ellas, se pueden definir las constantes globales o acumulativas de hidrólisis:

$$*\beta_1 = K_1 \quad (7)$$

$$*\beta_2 = K_1 K_2 \quad (8)$$

$$*\beta_3 = K_1 K_2 K_3 \quad (9)$$

Las constantes de hidrólisis dependen de parámetros tales como: las concentraciones de los reactantes, la temperatura y la fuerza iónica. Una de estas condiciones, a la que no se le ha puesto suficiente atención hasta ahora, es la fuerza iónica.

1. 2. 1. Fuerza iónica

Los equilibrios en que participan especies iónicas son afectados por la presencia de todos los iones en solución. La forma más apropiada de expresar la influencia de todos los iones en una solución es la fuerza iónica (Harris, 1991; Baes y Mesmer, 1976), que se define como la mitad de la suma en i del producto de la concentración por el cuadrado de la carga de todos los iones en solución. Este parámetro evalúa la composición iónica de las soluciones y se calcula de la siguiente manera:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (10)$$

Donde:

I = Fuerza iónica

c_i = Concentración molar de los iones existentes

z_i = Carga iónica de los iones existentes.

La característica fundamental de las sales que se adicionan a un medio, para imponer la fuerza iónica, es que sean inertes; pues no deben tomar parte en el equilibrio químico (Hartley, 1980).

La fuerza iónica influye notablemente en las mediciones del pH. Un ejemplo de esta observación lo da Feldman en 1956. Él menciona que el pH de una solución buffer 0.05 M de ftalato ácido de potasio cambia desde 4.00 a esa fuerza iónica hasta 3.57 en fuerza iónica 2 M de KCl y explica que el pH disminuye debido a que el coeficiente de actividad cambia y, por lo tanto, hay mayor disociación del ftalato ácido de potasio

Los datos publicados sobre la primera constantes de hidrólisis ($\log^*\beta_1$) de lantano, praseodimio, europio, erbio y lutecio han sido determinados para valores de fuerza iónica menores o iguales a 5M, tal y como se hace constar en las tablas 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6. Además se puede observar la gran diversidad de valores reportados para la misma constante de equilibrio en condiciones muy parecidas, por lo que no se puede tener una idea general del comportamiento químico de estos elementos en diferentes medios. Los datos de la literatura no han sido interpretados claramente debido a las diferencias en las condiciones experimentales empleadas, tales como temperatura, fuerza iónica y composición química, en particular, la concentración de los lantánidos. Este último parámetro es muy importante desde el punto de vista de la posible formación de especies polinucleares. Las determinaciones de las constantes de hidrólisis pueden ser difíciles, algunas veces, debido a las grandes incertidumbres experimentales.

Debido a lo anterior, la IUPAC ha indicado la necesidad de verificar los datos referentes a las constantes de hidrólisis mediante el uso de por lo menos dos métodos para validar los resultados (Tuck, 1989).

Tabla 1.2. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis ($\log * \beta_1$) del lantano.

$\log * \beta_1$	MEDIO	$I^{(A)}$, M	$T^{(B)}$, K	$[Ln^{3+}]$, M	Método	Referencia
-10.04	LiClO ₄	3	298	NR	T P	Amaya et al., 1973
-9.92	LiClO ₄	3	NP	NR	NR	Biederman y Ciavatta, 1961
-8.6	NaClO ₄	1	294.5	0.03	D pM _s	Kragten y Decnop, 1987
-9.12 ± 0.08	NaClO ₄ / HClO ₄	0.7	298	0.002 0.01	E S T P	Klungness y Byrne, 2000
-10.94	NaClO ₄ Ba(OH) ₂	0.3 0.02	298	0.004 0.009	T P	Frolova et al. 1966
-7.4	(H,Li)ClO ₄	0.1	298	10 ⁻⁷	E D	Guillaumont et al. 1971
-8.3	NR	0.1	NR	NR	NR	Kraus, 1955
-8.4	La, nitrato	0.1	293	NR	T P	Wheelwright, 1953
-9.1	Na(ClO ₄)	0.05	298	5 X 10 ⁻³	T. P	Usherenko y Shorik, 1972
-8.12	La ₂ (SO ₄) ₃	0.05	298	≥0.001	T P	Moeller, 1946
-10.0	La ₂ (SO ₄) ₃	0.001	298	≥0.001	T P	Moeller, 1946
-8.5	NR	0	NR	NR	R E	Baes y Mesmer, 1976

^(A)Fuerza iónica, ^(B)Temperatura, DpMs: diagramas de logaritmo inverso de la concentración del metal disuelto. R E: relación empírica, E S: espectrofotometría, T P: titulación potenciométrica, E D, extracción con disolventes, NR: No reportado.

Tabla 1.3. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis ($\log \beta_1$) del praseodimio.

$\log \beta_1$	MEDIO	$I^{(A)}$, M	$T^{(B)}$, K	$[Pr^{3+}]$, M	Método	Referencia
-8.74 ± 0.03	LiClO ₄	3m	303	0.3-1m	T P	Ciavata et al., 1989
-8.5	NaClO ₄ / LiClO ₄	3	298	NR	T P	Tobias y Garrett, 1956
-9.56 ± 0.03	NaClO ₄	3	298	0.2-0.8	T P	Burkov et al., 1982
-7.69 ± 0.27	NaCl	2	303	1.45×10^{-5}	E D	López et al., 1997
-7.68 ± 0.07	NaCl	2	303	1.7×10^{-4}	T P	López et al., 1997
-8.62 ± 0.06	NaClO ₄ / HClO ₄	0.7	298	0.002 0.01	E S T P	Klungness y Byrne, 2000
-9.45	NaClO ₄ , Ba(OH) ₂	0.3, 0.02	298	0.004 0.009	T P	Frolova et al., 1966
-7.1 ± 0.07	LiClO ₄	0.1	298	10^{-7}	E D	Guillaumont et al., 1971
-9.0	Pr ₂ (SO ₄) ₃	≥ 0.001	298	≥ 0.001	T P	Moeller, 1946
-8.1	NR	0	298	NR	R E	Baes y Mesmer, 1976

^(A)Fuerza iónica, ^(B)Temperatura, R E: relación empírica, E S: espectrofotometría, T P: titulación potenciométrica, E D, extracción con disolventes, NR: No reportado.

Tabla 1.4. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis ($\log * \beta_1$) del europio

$\log * \beta_1$	MEDIO	$I^{(A)}$, M	$T^{(B)}$, K	$[Eu^{3+}]$, M	Método	Referencia
-6.34 ± 0.05	NaClO ₄	5	303	3.3×10^{-7}	E D	Solache-Ríos et al., 1990
-6.31 ± 0.07	NaCl	4	303	3.3×10^{-7}	E D	Jiménez-Reyes y Solache-Ríos, 1994
-7.18 ± 0.21	NaCl	3	303	3.3×10^{-7}	E D	Ramírez-Bernal, 1994
-7.54 ± 0.04	NaCl	2	303	3.3×10^{-7}	E D	Solache-Ríos y Jiménez-Reyes, 1995
-8.12 ± 0.02	NaClO ₄	1	298	NR	T P	Nair et al., 1982
-8.1 ± 0.40	NaClO ₄	1	298	Trazas	E D	Lundqvist, 1982
-7.31 ± 0.20	NaCl	0.7	294	Trazas	T P	Caceci y Choppin, 1983a
-8.06 ± 0.07	NaClO ₄ / HClO ₄	0.7	298	0.002 0.01	E S T P	Klungness y Byrne, 2000
-9.69	NaCl	0.3	298	0.004 0.009	T P	Frolova et al., 1966
-4.8 ± 0.10	LiClO ₄	0.1	298	10^{-7}	E D	Guillaumont et al., 1971
-8.03 ± 0.03	NaCl + NaClO ₄	0.05	298	5×10^{-3}	T P	Usherenko y Shorik, 1972
-3.3 ± 0.1	Solución Buffer de acetato	0.1	303	$\leq 10^{-6}$	E D	Mohapatra y Khopkar, 1989
-2.8 ± 0.05	HCl + KCl	0.005	288	Trazas	E P	Marin y Kikindai, 1969
-8.89	Eu ₂ (SO ₄) ₃	≥ 0.001	298	≥ 0.001	T P	Moeller, 1946
-6.68	HCl + EuCl ₃	5×10^{-4}		$< 5 \times 10^{-4}$	C	M'Halla et al., 1988
-8.7 ± 0.25	Eu(ClO ₄) ₃	4×10^{-4}	298	4×10^{-4}	C	Schmidt, et al., 1978
-7.8	N R	0	298	N R	R E	Baes y Mesmer, 1976

^(A)Fuerza iónica, ^(B)Temperatura, R E: relación empírica, E S: espectrofotometría, T P: titulación potenciométrica, E D, extracción con disolventes, E P: electroforesis en papel, C: conductimetría, N R: No reportado.

Tabla 1.5. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis ($\log * \beta_1$) del erbio

$\log * \beta_1$	MEDIO	$I^{(A)}$, M	$T^{(B)}$, K	$[Er^{3+}]$, M	Método	Referencia
-9.0	NaClO ₄	3	298	NR	T P	Burkov et al., 1975
<-8.7	LiClO ₄	3		NR	NR	Amaya et al., 1973
-6.3	NaClO ₄	1	294.5	0.1	D pM _s	Kragten y Decnop, 1983
-7.82 ± 0.05	NaClO ₄ / HClO ₄	0.7	298	0.002 0.01	E S T P	Klungness y Byrne, 2000
-8.26	NaClO ₄ Ba(OH) ₂	0.3 0.02		0.004 0.009	T P	Frolova et al., 1966
-5.5	HClO ₄ / LiClO ₄	0.1	298	10 ⁻⁷	E D	Guillaumont et al., 1971
-7.85	NR	0	NR	NR	R E	Baes y Mesmer, 1976

^(A)Fuerza iónica, ^(B)Temperatura, R E: relación empírica, DpMs: diagramas de logaritmo inverso de la concentración del metal disuelto. E S: espectrofotometría, T P: titulación potenciométrica, E D, extracción con disolventes, NR: No reportado.

Tabla 1.6. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis ($\log * \beta_1$) del lutecio

$\log * \beta_1$	MEDIO	$I^{(A)}$, M	$T^{(B)}$, K	$[Lu^{3+}]$, M	Método	Referencia
-7.57 ± 0.05	NaClO ₄ / HClO ₄	0.7	298	0.002 0.01	E S T P	Klungness y Byrne, 2000
-8.10	NaClO ₄ Ba(OH) ₂	0.3 0.02	298	0.004 0.009	T P	Frolova et al., 1966
-8.17	NR	0.3	298	NR	R E	Smith y Martell, 1976
-3.5 ± 0.1	LiClO ₄	0.1	298	10^{-7}	E D	Guillaumont et al., 1971
-7.66 ± 0.03	NaCl/ NaClO ₄	0.05	298	5×10^{-3}	T P	Usherenko y Shorik, 1972
-3.10 ± 0.1	buffer de acetato	0.01	303	$\leq 10^{-6}$	E D	Mohapatra y Khopkar, 1989
-6.67 ± 0.1	NR	0.01	298	NR	T P	Khopkar, 1989
<-9.0	HCl/Lu ³⁺	1.5×10^{-3}	298	2.5×10^{-3}	C	M'Halla et al., 1988
-7.6	NR	0	298	NR	R E	Baes y Mesmer, 1976

^(A)Fuerza iónica, ^(B)Temperatura, R E: relación empírica, E S: espectrofotometría, T P: titulación potenciométrica, E D, extracción con disolventes, C: conductimetría. NR: No reportado.

I. 2. 2 Antecedentes

De acuerdo con los datos de las tablas 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, la hidrólisis del La, Pr, Eu, Er y Lu se ha estudiado por diferentes métodos como: conductimetría, electroforesis en papel, espectrofotometría, calculados con una relación empírica, potenciometría y extracción con disolventes; estos dos últimos son los que más se han utilizado. Los valores de $\log^*\beta_1$ obtenidos por el método de extracción con disolventes son demasiados altos comparados con los obtenidos por potenciometría y en algunos casos por cinco órdenes de magnitud.

El intervalo de fuerza iónica en los que se ha estudiado la hidrólisis es en general entre 0 y 3 M, con excepción del europio para el cual se han reportado valores hasta 5 M. Otro de los parámetros es la temperatura, la cual se ha considerado, en la mayoría de los casos constante, a 298 K y en pocos casos a 303 K.

Pocos son los investigadores que han trabajado con 5 elementos o más en el estudio de la hidrólisis de los lantánidos, como Frolova en 1966, Guillaumont en 1971, Baes y Mesmer en 1976 y Klugness y Byrne en el 2000, ya que los demás estudios se han realizado en algunos casos con 3 elementos o en otros con un solo elemento de forma independiente y las condiciones experimentales en cada estudio son diferentes.

Las constantes de hidrólisis de un mismo elemento presentan valores muy diversos principalmente debido al amplio intervalo de fuerza iónica en el que fueron determinados pero también en algunos casos a un escaso control de las condiciones experimentales en particular, el CO₂ del ambiente. La mayoría de los valores reportados son únicos por lo que es difícil su comparación y no es posible tener una idea clara del comportamiento hidrolítico de cada elemento.

A continuación se mencionan los trabajos que se han realizado a la misma fuerza iónica para los lantánidos considerados en este estudio. El dato que aparece después de los valores de las constantes de hidrólisis, es la desviación estándar. En la tabla 1.2 se observa que hay dos valores de la primera constante de hidrólisis para el lantano, reportados a la fuerza iónica 3 M, el realizado experimentalmente por Amaya en 1973 de -10.04 y el reportado por Biederman y Ciavatta en 1961 de -9.9 ; estos valores son similares aunque fueron obtenidos de manera distinta. Los valores de las constantes de hidrólisis obtenidos a fuerza iónica 0.1 M obtenidos por Kraus en 1955 de -8.3 en el cual no se informa el medio ni el método utilizados, el de Wheelwright en 1953 de -8.4 obtenido por el método potenciométrico y el de Guillaumont en 1971 de -7.4 obtenido por el método de extracción

con disolventes, los valores de Kraus y de Wheelwright son similares, no así el de Guillaumont, que es diferente en casi un orden de magnitud. Con respecto a la fuerza iónica 0.05 M Moeller en 1946 obtuvo el valor de -8.12 por titulación potenciométrica, Usherenko en 1972 reportó el valor de -9.1 obtenido también por titulación potenciométrica. la diferencia es de un orden de magnitud.

En la tabla 1.3 se observa una gran diversidad de los valores reportados para la primera constante de hidrólisis del praseodimio, y sólo hay dos pares de datos que podamos comparar. El primero es el de fuerza iónica 3 M reportados por: Tobias y Garret en 1956 de -8.5 determinado por el método potenciométrico y el de Burkov en 1982 de -9.56 ± 0.03 determinado por titulación potenciométrica, la diferencia es de aproximadamente un orden de magnitud. Esta diferencia se puede atribuir a que Burkov, trabajó a una concentración de praseodimio entre 0.2 y 0.8 M y no menciona si consideró la presencia de complejos polinucleares. El otro par es el reportado por López et al. en 1997; ellos realizaron los estudios en fuerza iónica 2 M y es el primer estudio que se tiene en la literatura donde se trabajó con dos métodos distintos con el mismo elemento. Los valores que obtuvieron fueron de -7.69 ± 0.27 obtenido por el método de extracción con disolventes y de -7.68 ± 0.07 por el método potenciométrico, estos valores son muy similares.

La tabla 1.4 muestra los valores de las constantes de hidrólisis para el europio, que es de los lantánidos considerados en este estudio el que cuenta con mayor información, pero sólo hay dos pares de valores que se pueden comparar. El primer par es el determinado por el método potenciométrico a fuerza iónica 1 M, reportado por Nair en 1982 y el valor determinado fue de -8.12 ± 0.02 y el de Lundqvist en 1982 de -8.1 ± 0.40 obtenido por el método de extracción con disolventes, los valores son similares, pero la desviación estándar del valor obtenido por Lundqvist es muy grande. El otro par de resultados son determinados por titulación potenciométrica en fuerza iónica 0.7 M reportados por Caceci y Choppin, en 1983 con un valor de -7.31 ± 0.2 y por el de Klungness y Byrne en el 2000 de -8.06 ± 0.07 , este valor, fue el promedio de los obtenidos por espectrofotometría y titulación potenciométrica. Como se puede apreciar hay una diferencia de más de media orden de magnitud.

En la tabla 1.5, se observan pocos valores de la primera constante de hidrólisis para el erbio, sólo los valores determinados en fuerza iónica 3M se pueden comparar y son los determinados por el método potenciométrico por Burkov en 1975 de <-9.0 y el de Amaya et al., en 1973 <-8.7 se observa que están en el mismo orden de magnitud.

En la tabla 1.6 también se observan pocos valores de la primera constante de hidrólisis para el lutecio y sólo hay dos pares de fuerza iónica que se pueden comparar, el primer par es de 0.3 M determinados por Frolova en 1966 de -8.10 , por titulación potenciométrica y el de Smith y Martell en 1976 de -8.17 calculado a partir de una relación empírica, podemos observar que los valores son semejantes.

El otro par es el determinado en fuerza iónica 0.01 M, los valores de la primera constante de hidrólisis para el lutecio fueron determinados por Mohapatra en 1989 de -3.10 ± 0.1 con el método de extracción con disolventes y por Khopkar en 1989 de -6.67 ± 0.1 obtenido con el método potenciométrico, no es posible comparar dichos valores, porque hay una diferencia de casi 3 ordenes de magnitud entre ellos.

Idealmente debería existir un método experimental que permitiera identificar a cada uno de los productos de hidrólisis en solución, y determinar su concentración, su fórmula química y quizá su estructura. Esto podría ser posible si sólo fueran uno o dos los productos simples de hidrólisis formados en un sistema, pero no lo es dado el gran número de especies y la complejidad de los equilibrios, que típicamente se encuentran. Incluso el intervalo de pH en el cual se forman los productos de hidrólisis solubles, se limita por la precipitación de los hidróxidos del catión. Por lo que es necesario determinar primero, la curva de solubilidad de los lantánidos (en este trabajo con un método radioquímico), para delimitar la zona no saturada y la saturada y así conocer el pC_H de inicio de precipitación.

La potencimetría y la extracción con disolventes son los métodos que más se han utilizado para la determinación de la primera constante de hidrólisis de los lantánidos. En este trabajo se utilizará por primera vez el método que emplea el polinomio de solubilidad para determinar el producto de solubilidad y la primera constante de hidrólisis. A continuación se mencionan los fundamentos de estos métodos.

1.2.2.1 Método potenciométrico

Uno de los métodos más estudiados para la determinación de las constantes de hidrólisis, por su precisión, sencillez y facilidad de aplicación es el potenciométrico. En la actualidad los equipos disponibles en el mercado son bastante precisos y la existencia de programas de cómputo, para el análisis de datos experimentales, permite una gran confiabilidad de los resultados.

La pH metría es una rama de la potenciometría y se efectúa mediante la adición paulatina de una solución de un ácido o de una base, de concentración conocida, a otra en la que se encuentra, una base o un ácido, con la cual se llevan a cabo una o más reacciones se siguen a través de los cambios de la concentración de los iones hidronio en el sistema. Se requieren entonces mediciones directas y relativamente exactas de la concentración de esos iones, los cuales toman parte de las reacciones y esas medidas pueden llevarse a cabo, por ejemplo con electrodos de vidrio y calomel conectados a un potenciómetro. Los datos así obtenidos permiten obtener una gráfica con los valores del pC_H (logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrónico) como una función del volumen de la solución adicionada, denominada curva de titulación.

Muchos métodos tradicionales, para el cálculo de constantes de equilibrio, sólo consideran la existencia de un equilibrio químico en solución. En algunos casos esta aproximación no representa de manera adecuada las condiciones reales del sistema químico. Así que se ha creado una serie de programas de cómputo, útiles para el cálculo de las constantes de equilibrio en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes. Dentro de esa serie, se tiene al programa de cómputo SUPERQUAD, el cual fue creado por Gans, Sabatini y Vacca en 1985, escrito en lenguaje FORTRAN. Mediante ese programa se refinan los valores de las constantes de equilibrio, de datos obtenidos por titulación potenciométrica. Se basa en la aplicación reiterada del método de mínimos cuadrados a las diferencias que se generan entre los potenciales experimentales de la celda y los calculados por el propio programa. Para alcanzar el mínimo de estas diferencias se aplica el algoritmo de Marquardt (Gans, 1985). Sin embargo, la gran cantidad de especies químicas presentes en las disoluciones hace difícil el estudio, más aún, si se forman especies insolubles. Ante esta última consideración este programa se encuentra limitado ya que su algoritmo no considera la formación de dichas especies, por lo que es necesario determinar el pC_H de inicio de precipitación en las curvas de valoración.

Los datos que deben alimentarse al programa son los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante, los datos de pC_H de la zona no saturada y un modelo químico. Este incluye la estequiometría y los valores de las constantes globales de formación estimadas, de cada una de las especies presentes durante la valoración. El modelo químico se propone con base en estudios reportados en la literatura, en la intuición química y con el apoyo de algunos otros métodos instrumentales de análisis. En el archivo de salida del programa SUPERQUAD se obtienen los valores refinados y un análisis estadístico de los datos. Los parámetros

estadísticos que ayudan en la elección del mejor modelo son σ y χ^2 . Donde σ es la raíz cuadrada de la suma ponderada de los residuales al cuadrado entre el número de puntos de la valoración. χ^2 este parámetro estadístico es difícil de interpretar; sin embargo, su valor también depende de los datos alimentados en el programa y está relacionado con la aleatoriedad de los valores experimentales (Gans, 1985).

El sistema de trabajo consiste en la titulación de una solución del lantánido de una concentración conocida con hidróxido de sodio. Los valores de pH obtenidos, se corrigen a valores de pC_H , y se procesan gráfica o numéricamente para obtener valores de la estequiometría de las especies y de sus constantes de equilibrio de formación.

El método puede ser usado para estudiar el equilibrio de protonación de ligantes que, en la forma protonada y no protonada, son suficientemente solubles y que no se descomponen durante la titulación.

Otra manera de tratar los datos de la titulación potenciométrica es con el método gráfico del número promedio de ligandos el cual se describirá a continuación.

1.2.2.2. Método gráfico, número promedio de ligandos (\bar{n}).

Una herramienta muy útil y práctica en la determinación de especies presentes en solución acuosa, es el cálculo de \bar{n} . Es éste un método gráfico que permite obtener constantes de hidrólisis mediante un ajuste entre las curvas calculadas con las obtenidas experimentalmente, además proporciona información directa y confiable acerca de la formación de especies, las cuales pueden ser polinucleares o monoméricas.

Bjerrum (Ringbom, 1963) define el concepto de número promedio de ligandos (\bar{n}) mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (11)$$

donde C_L y C_M representan las concentraciones totales del ligando y del metal, y $[L]$ es la concentración del ligando libre. Debe enfatizarse el hecho de que en este trabajo sólo se consideraron especies mononucleares y que \bar{n} depende solamente de la concentración del ligando y no de la concentración total del componente $[M]$. Baes y Mesmer (1976) definieron el número promedio de ligandos para hidroxocomplejos con las siguientes ecuaciones:

$$\bar{n} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + j[\text{Ln}(\text{OH})_j]}{[\text{Ln}] + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + [\text{Ln}(\text{OH})_j^{3-j}]} \quad (12)$$

introduciendo los términos $[\text{H}^+]$ y $*\beta_1$ en la ecuación (12), tenemos que:

$$\bar{n} = \frac{[\text{H}^+] * \beta_1 + 2[\text{H}^+]^2 * \beta_2 + \dots + j[\text{H}^+]^j * \beta_j}{1 + [\text{H}^+] * \beta_1 + [\text{H}^+]^2 * \beta_2 + \dots + [\text{H}^+]^j * \beta_j} \quad (13)$$

generalizando la ecuación tenemos:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^n j * \beta_j [\text{H}^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^n [\beta_j] [\text{H}^+]^j} \quad (14)$$

donde $[\text{H}^+]$ es la única variable independiente que determina el número promedio de ligandos; con esta función se determinan las constantes de hidrólisis a partir del siguiente procedimiento. Se grafica \bar{n} (ecuación 14) como una función del pC_H y se ajusta a otra curva del número promedio de ligandos obtenida de manera experimental. Este ajuste se realiza hasta que se sobreponen ambas curvas y esto se logra cambiando de manera iterativa el valor de las constantes de hidrólisis de la ecuación 14, y de manera estadística utilizando como parámetro $\sum (\bar{n}_{\text{calc}} - \bar{n}_{\text{exp}})^2$ que para este trabajo se denominó como $U_{\bar{n}}$.

Sin embargo, surge la pregunta sobre cómo decidir si las especies presentes en solución son mononucleares y/o polinucleares. La forma habitual de responder a esta pregunta consiste en representar \bar{n} como una función de la concentración del ligando, para diferentes valores de la concentración del metal C_M . Si se forman sólo complejos mononucleares, una variación de la concentración total del metal no produce un desplazamiento de la curva. Por otro lado, si se forman complejos polinucleares se produce un desplazamiento en la curva y cuanto más concentrada sea la solución, mayor será la fracción de especies polinucleares. Por lo que al llegar a cierta dilución se alcanza el muro mononuclear, lo que significa que si C_M sigue disminuyendo, la curva permanecerá constante pues se habrá alcanzado el estado mononuclear en el que \bar{n} es independiente de C_M . Este estudio no se realizó ya que se encontró en la literatura que a las concentraciones de $4 \times 10^{-5}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$ y $1.9 \times 10^{-4}\text{M}$ de europio no hay variación en las curvas por lo que sólo se encuentran especies mononucleares (Nair, 1982).

1.2.2.3. Extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo.

El método de extracción con disolventes, para la determinación de las constantes de hidrólisis en presencia del ácido diglicólico como ligando competitivo se ha utilizado en varias ocasiones (Caceci, 1983a, Choppin, 1991; Jiménez-Reyes, 1994; López-González, 1997).

A continuación se darán los conceptos primordiales y se incluirán las reacciones del ion lutecio con los iones hidroxilo y diglicolato.

La extracción del lutecio a la fase orgánica, en medio ácido, se puede lograr con un extractante tal como el TOPO, por medio del siguiente equilibrio:



Con:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Lu}^{3+}][\text{Cl}^-]^3[\overline{\text{TOPO}}]^3} \quad (16)$$

Donde $[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]$, $[\text{Lu}^{3+}]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\overline{\text{TOPO}}]$ representan las concentraciones del solvato del lutecio extraído en la fase orgánica, la concentración del lutecio, de los iones cloruro en la fase acuosa y del extractante, respectivamente. El coeficiente de distribución en medio ácido puede definirse por:

$$D_0 = \frac{[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Lu}^{3+}]} = K_{\text{ext}} [\text{Cl}^-]^3 [\overline{\text{TOPO}}]^3 \quad (17)$$

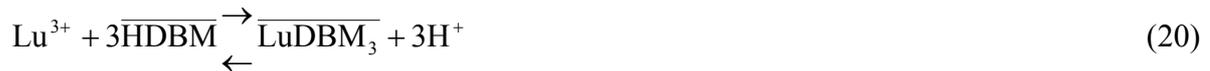
Cuando se adiciona un ligante competitivo, como los iones diglicolato (DG^{2-}), se modifica el coeficiente de distribución. De acuerdo con Grenthe et al., 1963, $\text{Lu}(\text{DG})^+$ en el medio ácido es la especie más predominante y entonces, la ecuación para el coeficiente de distribución es:

$$D_1 = \frac{[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Lu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Lu,DG}}[\text{DG}^{2-}])} = \frac{D_0}{1 + \beta_{\text{Lu,DG}}[\text{DG}^{2-}]} \quad (18)$$

Una gráfica $1/D_1$ contra $[\text{DG}^{2-}]$, permite calcular la constante de estabilidad del complejo diglicolato del lutecio ($\beta_{\text{Lu,DG}}$), por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{Lu,DG}}{D_0} [DG^{2-}] \quad (19)$$

En medio neutro o básico, el HDBM resulta un extractante adecuado para el lutecio. La extracción se puede representar mediante un equilibrio del tipo:



Con:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{LuDBM_3}][H^+]^3}{[Lu^{3+}][\overline{HDBM}]^3} \quad (21)$$

Donde $[\overline{LuDBM_3}]$, $[\overline{HDBM}]$, $[Lu^{3+}]$ y $[H^+]$, representan las concentraciones del lutecio y del extractante en la fase orgánica y la concentración del lutecio e iones hidronio en la acuosa, respectivamente. El coeficiente de distribución, puede definirse por:

$$D = \frac{[\overline{LuDBM_3}]}{[Lu^{3+}]} = \frac{K_{ext}[\overline{HDBM}]^3}{[H^+]^3} \quad (22)$$

Los productos de hidrólisis, que pueden estar presentes en medio neutro o básico, modifican el coeficiente de distribución al igual que los iones diglicolato. Entonces el coeficiente de distribución puede escribirse en forma análoga a la ecuación (18) como:

$$D_2 = \frac{[\overline{LuDBM_3}]}{[Lu^{3+}](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_{Lu,DG}[DG^{2-}])} \quad (23)$$

donde:

$$\beta_1 = \frac{K_w}{* \beta_1} \quad (24)$$

Y de una manera similar a la ecuación (19) se tiene que:

$$\frac{1}{D_2} = \frac{1}{D_3} + \frac{\beta'_{Lu,DG}}{D_3} [DG^{2-}] \quad (25)$$

Donde D_3 representa el coeficiente de distribución del lutecio, en ausencia de iones diglicolato, el cual se define de la siguiente manera:

$$D_3 = \frac{[\text{LuDBM}_3]}{[\text{Lu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Lu}}[\text{OH}^-])} \quad (26)$$

y $\beta'_{\text{Lu,DG}}$ representa una constante de estabilidad condicional que es igual a:

$$\beta'_{\text{Lu,DG}} = \frac{\beta_{\text{Lu,DG}}}{1 + \beta_{\text{Lu}}[\text{OH}^-]} \quad (27)$$

Si el pC_H es constante, el denominador de la ecuación (27) es también una constante. Además, la constante de estabilidad condicional, $\beta'_{\text{Lu,DG}}$ puede ser evaluada de la ecuación (25) al graficar $1/D_2$ contra $[\text{DG}^{2-}]$.

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (27), β_1 , puede ser calculada como sigue:

$$\beta_{\text{Lu}} = \frac{\beta_{\text{Lu,DG}} - 1}{\beta'_{\text{Lu,DG}}[\text{OH}^-]} \quad (28)$$

1.2.4 Trabajos realizados con dos métodos.

Recientemente se comenzó a trabajar con dos métodos para comparar resultados. Por ejemplo López-González et al (1996), reportaron para la primera constante de hidrólisis del praseodimio, en un medio 2M de NaCl por potenciometría, un valor de -7.69 ± 0.07 y por extracción con disolventes de -6.74 ± 0.19 , los valores son muy distintos, y ellos mencionan que los experimentos con extracción con disolventes, no se realizaron en atmósfera inerte ni se burbujeó nitrógeno en las soluciones, caso contrario con el potenciométrico. Ellos proponen como hipótesis, que en el método por extracción con disolventes, existen especies interferentes, tales como los iones carbonato obtenidos por reacción con el CO_2 del ambiente. En ese mismo trabajo se determinaron, mediante el método potenciométrico, las constantes de estabilidad de los carbonatos de praseodimio y las de disociación del ácido carbónico, en 2 M de NaCl, a 303 K. A partir del conjunto de datos, en ese trabajo se propuso un modelo matemático donde se incluye la presencia de los complejos con los iones carbonato:

$$\beta_{1,\text{OH}} = \frac{\beta_{1,\text{L}} - 1 - \beta_{1,\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] - \beta_{2,\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]^2 - \beta_{1,2\text{OH}} [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]} \quad (29)$$

Donde β_{1,CO_3} y β_{2,CO_3} son la primera y segunda constante de estabilidad de los complejos carbonato y $[\text{CO}_3^{2-}]$ es la concentración de los iones carbonato.

Con ese modelo, los valores obtenidos por ambos métodos coincidieron en -7.69, valor de la primera constante de hidrólisis de praseodimio, en las condiciones del trabajo mencionado

Ramírez-García (1998) empleó esas mismas técnicas para la determinación de la primera constante de hidrólisis del lutecio en un medio 1M de NaCl. En el método de extracción con disolventes se evitó la influencia de los iones carbonato, ya que todas las soluciones se prepararon en una caja de guantes, en atmósfera inerte. Los resultados fueron diferentes por uno y otro método. En este trabajo se descarta la posibilidad de que se formen complejos carbonatados, ya que se trabajó en atmósfera inerte.

En ambas investigaciones, no se tomó en cuenta la precipitación del praseodimio y del lutecio en forma de hidróxido.

1.3. Constante del producto de solubilidad.

Uno de los principales problemas para determinar las constantes de hidrólisis de los lantánidos es conocer el intervalo de pH sobre el cual los productos de hidrólisis son solubles (Baes y Mesmer, 1976). Programas de cómputo útiles para el cálculo de las constantes de equilibrio en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes como SUPERQUAD (Gans et al, 1985) no consideran la formación de especies insolubles. Por consiguiente, la formación del precipitado debe determinarse a lo largo del intervalo de pC_H de la titulación.

Se han realizado estudios para determinar la solubilidad y las constantes del producto de solubilidad de dichos elementos en diversos medios como iones fluoruro (Menon, 1981; Itoh,1984) carbonato (Firsching, 1986), fosfato (Firsching, 1991; Firsching, 1993), arsenato (Firsching, 1992) y óxidos e hidróxidos(Kragten, 1978, 1979, 1980) entre otros, pero la información reportada no es suficiente ya que faltan más datos sobre la influencia de parámetros tales como la temperatura, la fuerza iónica, etc.

I.3.1. Antecedentes del producto de solubilidad.

Menon (1981) realizó una investigación sobre la solubilidad y el producto de solubilidad del europio en medio de iones fluoruro, en la cual empleó los métodos: radioquímico, conductimétrico y potenciométrico. Los valores obtenidos por las tres técnicas fueron diferentes y él infirió que las medidas de solubilidad realizadas por potenciometría y conductimetría pudieron haber sido afectadas por la presencia de algún ión externo, mientras que el método radioquímico, que se basa en la medida de la concentración total del ion europio y que no toma en cuenta a cualquier otro ion presente, es el más confiable de los tres.

Hisako Itoh (1984) determinó potenciométricamente los productos de solubilidad de los fluoruros de las tierras raras utilizando un electrodo selectivo para fluoruros, a 25°C. En este estudio se observa que, con excepción del praseodimio, la mayoría de los valores de $\log K_{ps}$ disminuyen casi linealmente al incrementar el número atómico de los lantánidos.

Henry Firsching et al., realizaron estudios sobre los productos de solubilidad de las tierras raras en presencia de iones carbonato (1986), iones fosfato (1991), iones fosfato en agua de mar (1993) e iones arsenato (1992). En el trabajo realizado con las tierras raras en presencia de iones carbonato, la solubilidad molar fue calculada con los productos de solubilidad y se graficó con respecto al número atómico. En esa gráfica aparecen dos valores máximos y los autores coincidieron que el primero, correspondiente al lantano, representa el comportamiento característico de solubilidad de los cationes ligeros de las tierras raras. El segundo máximo correspondió al erbio, cuyo comportamiento fue inesperado y para explicarlo, realizaron estudios de difracción de rayos X del carbonato de erbio y del carbonato de holmio con el propósito de compararlos. Encontraron que ambas estructuras cristalinas son muy similares y el comportamiento del erbio se mantuvo inexplicable.

Firsching encontró en los estudios de los fosfatos de las tierras raras que el comportamiento de la solubilidad a lo largo de la serie, es muy distinto del de los carbonatos (Firsching, 1986), particularmente el de los fosfatos el Gd, Tb y Dy. En la investigación de los carbonatos, el erbio es el que se comporta de manera diferente de lo esperado. Comparando los estudios de los fosfatos (Firsching 1991 y 1993) se observa que la solubilidad es mayor en agua de mar que en agua corriente. Los estudios posteriormente realizados con los arsenatos de las tierras raras (1992) demostraron que éstos son ligeramente más solubles que los fosfatos.

Las tablas 1.7, 1.8, 1.9, 1.10 y 1.11, presentan los valores de \log^*K_{ps} y $\log K_{ps}$ del La, Pr, Eu, Er y Lu respectivamente. Tal como se puede observar en dichas tablas, hay una gran diversidad de valores y no en todos los casos se encontró información acerca del medio, temperatura, método y fuerza iónica en los que fueron determinados.

El primer estudio realizado para determinar la constante del producto de solubilidad para el La fue dado a conocer en 1927, el de Lu en 1938 y los de Pr, Eu, y Er en 1944. A partir de estas fechas, diversos investigadores continuaron haciendo estudios en este campo; la mayoría de ellos en las décadas de los 50s a los 80s con excepción del trabajo realizado por Yun et al. en 2001.

Entre los métodos utilizados se encuentran: la precipitación, la medición de la fuerza electromotriz, las relaciones empíricas, el método gráfico a través de diagramas pM_s-pC_H y el más utilizado ha sido el de titulación potenciométrica. Con este último se han determinado generalmente las constantes del producto de solubilidad con sólidos recién precipitados pero también con sólidos viejos, como los utilizados por Buchenko et al. en 1970, con un tiempo de envejecimiento de 24 horas para el lantano, y los empleados por Akselrud y Akhrameeva en 1962 con un tiempo de 100 y 150 días, para el lutecio. Sadolin en 1927 trabajó con los 2 tipos de sólidos para determinar el producto de solubilidad del lantano y concluyó que con los sólidos frescos, el valor del producto de solubilidad es más alto que con los sólidos viejos, en los que las partículas son más grandes.

Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987) realizaron estudios donde aplicaron los diagramas pM_s-pC_H para calcular el producto de solubilidad y las constantes de hidrólisis del Ce, Sm, Gd, Yb, Er, Nd y La en medio de fuerza iónica 1M de $NaClO_4$ y a 294.5 K. Ellos utilizaron precipitados recién preparados y espectrofotometría para las determinaciones cuantitativas.

Tabla 1.7. Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) del lantano.

$\log K_{ps}$	$\log *K_{ps}$	MEDIO, T	MÉTODO	REFERENCIAS
	20.3	I = 3.0	Relación empírica.	Baes y Mesmer, 1976
	22.8	I = 1.0M; NaClO ₄ ; 294.5K	Diagramas pM _s -pC _H	Kragten y Decnop, 1987
-19.19	22.8	I = 0.38 M NaNO ₃	Precipitado fresco.	Ziv y Shestakova, 1965
	23.5 23.2	I = 0.1; 298K	Precipitación	Melocke y Vratny, 1959
	20.3	I = 0.05	Relación empírica.	Baes y Mesmer, 1976
	23.2	I = 0.05; sulfato; 298K	Determinación de pH, pp. fresco	Moeller y Vogel, 1951
	20.0	I = 0.01	Determinación de pH, pp. viejo (24 h).	Buchenko et al., 1970
	20.3	I = 0	Relación empírica	Baes y Mesmer, 1976
	22.8	I = 0; sulfato	Determinación de pH, pp. viejo (24 h).	Buchenko et al., 1970
-22.6	19.4	No reportado	No reportado	Mironov y Odnosevtev, 1957
	20.5	No reportado	No reportado	Ermolenko, 1962
-18.92 -20.96	23.1	NR	Precipitado fresco Precipitado viejo	Sadolin, 1927
-21.04		298K	Digestión, precipitado viejo.	Kolthof y Elmquist, 1931
-18.36		298K	Titulación, precipitado fresco.	Oka, 1938
-19.0		298K	Titulación, precipitado fresco.	Moeller y Kremers, 1944
-20.0		298K	Estimación	Latimer, 1938
-20.1		293K	No reportado	Orhanovic et al., 1966
-21.5		298K	Titulación potenciométrica	Akselrud y Ermolenko, 1962
-20.46		298K	Titulación potenciométrica	Spivakovskii et al., 1959
-19.0		298K	Titulación potenciométrica	Buckley y Hartley, 1944

Tabla 1.8 Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) del praseodimio.

$\log K_{ps}$	MEDIO, T	MÉTODO	REFERENCIAS
-18.17	298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Vogel, 1951
-19.57	298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Kremers, 1944
-22.3	293K	No reportado	Orhanovic et al., 1966
-19.6	298K	Titulación potenciométrica.	Burkley y Hartley, 1944

Tabla 1.9. Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) del europio.

$\log K_{ps}$	$\log *K_{ps}$	MEDIO, T	MÉTODO	REFERENCIAS
-25.45		I = 0.1 M; NaClO ₄	No reportado	Bernkopf, 2001
-25.3 ± 0.4		I = 1 X 10 ⁻³ M	No reportado	Yun et al., 2001
-24.5	17.5	I = 0	No reportado	Baes y Mesmer, 1976
-25.5 ± 0.4		I = 0	No reportado	Smith y Martell, 1976
-23.05		298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Vogel, 1951
-21.46		298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Kremers, 1944
-21.5		298K	Titulación potenciométrica.	Burkley y Hartley, 1944
-26.54		298K	No reportado	Akselrud y Spivakovskii, 1959

Tabla 1.10. Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) del erbio.

$\log K_{ps}$	$\log *K_{ps}$	MEDIO, T	MÉTODO	REFERENCIAS
	18	I = 1M NaClO ₄ ; 294.5K	Diagramas pM_s - pC_H	Kragten y Decnop, 1983
	15.0	I = 0	Relación empírica	Baes y Mesmer, 1976
-26.71		I = 0	No reportado	Kovalenko y et al., 1966
-23.39		No reportado	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Vogel, 1951
-22.89		No reportado	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Kremers, 1944
-23.9		293K	No reportado	Akselrud y Ermolenko, 1962

Tabla 1.11. Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) del lutecio.

$\log K_{ps}$	MEDIO, T	MÉTODO	REFERENCIAS
-26.65	I = 0; 298K	Precipitado. (100 días)	Akselrud y Akhrameeva, 1962
-26.99	I = 0; 298K	Precipitado. (150 días)	Akselrud y Akhrameeva, 1962
-23.72	298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Vogel, 1951
-23.6	298K	Titulación potenciométrica, precipitado fresco.	Moeller y Kremers, 1944
-26	298K	Estimación	Latimer, 1938
-25.3	293K	No reportado	Akselrud y Ermolenko, 1962
-26.85	293K	Voltametría	Kovalenko et al., 1968

1.3.2 Diagramas pLn-pC_H

La hidrólisis de los lantánidos se representa mediante la siguiente reacción:



De acuerdo con la ecuación general de equilibrio (33) la constante de estabilidad general $*\beta_j$, se define de la siguiente manera:

$$*\beta_j = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_j^{(3-j)+}][\text{H}^+]^j}{[\text{Ln}^{3+}]} \quad (34)$$

Además, la formación de una especie insoluble característica de estos elementos (Baes y Mesmer, 1976), permite que se establezca el equilibrio de solubilidad siguiente:



La constante del producto de solubilidad $*K_{ps}$, es definida por la siguiente expresión:

$$*K_{ps} = \frac{[\text{Ln}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \quad (36)$$

La solubilidad (Laitinen y Harris, 1975) es la concentración total del lantánido en una solución saturada y se representa con la siguiente ecuación:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}} \equiv \sum_{j=0}^n \left[\text{Ln}(\text{OH})_j^{(3-j)+} \right] \quad (37)$$

Considerando $*\beta_j$ y $*K_{ps}$ se obtiene el polinomio de solubilidad siguiente:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}} = *K_{ps} [\text{H}^+]^3 + *K_{ps} * \beta_1 [\text{H}^+]^2 + *K_{ps} * \beta_2 [\text{H}^+] + *K_{ps} * \beta_3 \dots \quad (38)$$

Por lo tanto hay dos posibilidades en las soluciones de los lantánidos.

Primero, cuando $[\text{Ln}]_{\text{total}} < S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}}$, se tiene una zona no saturada, en la cual no se logra la precipitación.

Segundo, cuando $[\text{Ln}]_{\text{total}} \geq S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}}$, se encuentra una zona saturada, en la cual se lleva a cabo la precipitación.

Por lo anterior la concentración de equilibrio del lantánido en solución es:

$$pLn = -\log[Ln] = \begin{cases} -\log[Ln]_{total} & \text{si } \frac{S_{Ln(OH)_{3(s)}}}{[Ln]_{total}} > 1 \\ -\log S_{Ln(OH)_{3(s)}} & \text{si } \frac{S_{Ln(OH)_{3(s)}}}{[Ln]_{total}} \leq 1 \end{cases} \quad (39)$$

Los valores de pLn pueden ser graficados como una función de pC_H en una hoja de cálculo elaborada en Excel (Office 97) y ajustarse con otra curva de pLn *versus* pC_H obtenida de manera experimental, el mejor ajuste se logra cuando se sobreponen ambas curvas la cual se logra cambiando de manera iterativa los valores del producto de solubilidad y de las constantes de hidrólisis hasta que el parámetro $\sum (pLn_{cal} - pLn_{exp})^2$, el cual se definió como U_{pLn}, sea lo más bajo. La fuerza iónica y la temperatura, deben ser constantes.

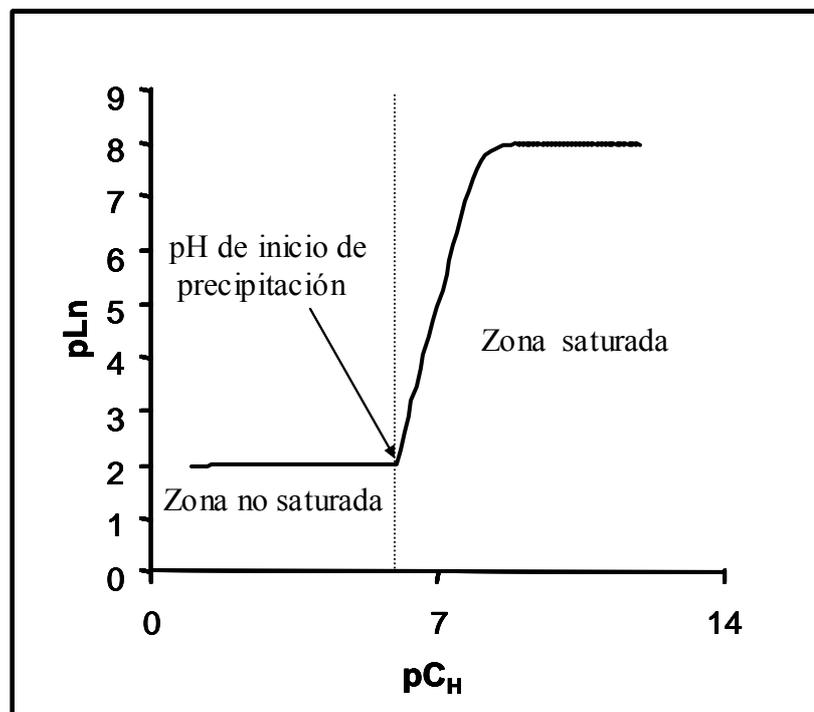


Figura 1.1 Diagrama general pLn – pC_H.

Tal como se puede observar en la figura 1.1, el valor de pC_H que limita a la zona no saturada y la saturada de la solución, indica el inicio de precipitación. Esto es importante, porque ese punto puede ser utilizado como el límite del intervalo de pC_H con que se alimenta al programa de cómputo SUPERQUAD, para determinar las constantes de hidrólisis, ya que, como se ha dicho, ese programa no considera la formación de especies insolubles.

CAPITULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y se empleó agua desionizada para preparar las soluciones y para enjuagar el material de laboratorio; además en particular, recién hervida para las soluciones de hidróxido de sodio.

2.1 Soluciones estándar de lantano, praseodimio, europio, erbio y lutecio

Se utilizó La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Eu_2O_3 , Er_2O_3 y Lu_2O_3 , la mayoría de ellos son higroscópicos y absorben CO_2 del medio, por lo que antes de utilizarlos se calcinaron a 1073, 1063, 893, 993 y 988 K, respectivamente (Ryabchikov, 1970). Los óxidos se trataron con ácido nítrico, o clorhídrico, la solución se llevó a sequedad y se lavó 3 veces con una mezcla 1:1 agua/acetona, posteriormente una cantidad de cada sólido se disolvió en una solución 10^{-3} M de ácido nítrico las cuales se irradiaron en el reactor nuclear. Otra porción de cada sólido se disolvieron en una solución 10^{-3} M de HCl, para ser utilizadas en los estudios potenciométricos. La concentración de los lantánidos utilizada en las irradiaciones neutrónicas fue en el intervalo de 1.45×10^{-5} a 6.60×10^{-5} M.

2.2 Valoración de las soluciones estándar de los lantánidos

Se tomó una alícuota de la solución estándar y se aforó a 50 ml con agua desionizada, luego se adicionaron 3 gotas de piridina, se ajustó el pC_H a 7.2 con NH_4OH y se adicionaron 3 gotas de anaranjado de xilenol como indicador. Se tituló con una solución 0.025 M de EDTA hasta observar el cambio del color violeta al anaranjado (Charlot, G. 1974; Fritz J. S. 1958). Cabe mencionar que el pC_H se ajustó a 7.2 durante la titulación.

2.3 Preparación y valoración de la solución de NaOH

Se preparó una solución al 50 % de hidróxido de sodio, la cual se centrifugó para precipitar al carbonato de sodio que está presente como impureza. Se tomó una alícuota para preparar una solución 2.5×10^{-3} M aproximadamente a una fuerza iónica 1 M de NaCl y

0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO₄. Posteriormente se pesaron varias muestras de ftalato ácido de potasio, y se disolvieron con 20 ml de una solución de 1M de NaCl, además se adicionaron 3 gotas de fenolftaleína que se utilizó como indicador. La concentración del hidróxido de sodio fue determinada por titulación con ftalato ácido de potasio, hasta observar el cambio de incoloro a violeta.

2.4 Cálculo de la constante de disociación del agua (K_w) a 303 K

Siendo el K_w una función de la temperatura, éste se calculó a 303 K (Snoeyink, 1990) con la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{w,303K} = \ln K_{w,298K} + \frac{\Delta H_0}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{303} \right] \quad (40)$$

donde:

$$\Delta H_0 = 13.36 \text{ Kcal}$$

$$R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ Kcal/K mol}$$

$$K_{w,298K} = 1.88 \times 10^{-14}$$

Este último valor fue tomado de la literatura (Baes y Mesmer, 1976) para un medio de fuerza iónica 1M de NaCl. Las constantes se calcularon de manera similar para las fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7M de NaClO₄ (Snoeyink, 1990; Baes y Mesmer, 1976).

2.5 Obtención e identificación de ¹⁴⁰La, ¹⁴²Pr, ^{152m1}Eu, ¹⁷¹Er y ¹⁷⁷Lu

Los isótopos ¹⁴⁰La, ¹⁴²Pr, ^{152m1}Eu, ¹⁷¹Er y ¹⁷⁷Lu se obtuvieron de irradiar las soluciones nítricas de esos elementos. La concentración de estas soluciones fue aproximadamente 6.6 X 10⁻⁵ M. Las muestras se irradiaron en un reactor nuclear TRIGA MARK III durante 5 minutos, 1 hora, 2 minutos, 2 minutos y 2 horas, respectivamente, con neutrones térmicos de flujo aproximado de 1 X 10¹³ cm⁻²s⁻¹. Estos isótopos se identificaron por medio de sus espectros de radiación gamma obtenidos con un detector de Ge Hiperpuro (EG&G ORTEC, 2012-19200). Ninguna radiación interferente fue observada y los valores de las vidas medias (40.3 h, 19 h, 9.2 h, 7.52 h y 6.64 d respectivamente) se verificaron (Lederer C. M. 1978). La radiactividad de los isótopos fue medida con un detector de Na(Tl) acoplado a un analizador monocanal (Picker Spectroscaler), para la obtención de los diagramas pLn-pC_H.

2.6 Calibración del electrodo para las valoraciones potenciométricas

En los medios de alta fuerza iónica, el pH experimental no es igual al logaritmo inverso de la concentración de iones hidronio tal como en soluciones diluidas. Es por eso que se tuvo que hacer una corrección de ese valor en los medios de 0.1 y 0.7 M de NaClO₄ y 1M de NaCl.

La relación entre el pH experimental y el pC_H se determinó para ambos tituladores automáticos: Tacussel Radiometer TTP2, ΔpH = 0.001, equipado con un electrodo de referencia Radiometer XR100, con un electrodo de vidrio AgCl/Ag Radiometer XG200 y con una bureta EBX3 ± 0.01 ml y el titulador TIM 900 provisto con un electrodo combinado marca radiometer pH2401-8 y una bureta automática ABU 93. El primero de ellos se utilizó para las titulaciones y el segundo para determinar la solubilidad de los lantánidos con los diagramas pLn-pC_H, respectivamente. Se prepararon soluciones acuosas 1.2 X 10⁻², 1.2 X 10⁻³ y 3.7 X 10⁻⁴ M de NaOH y 1 X 10⁻², 4 X 10⁻³ y 1 X 10⁻³ M de HCl en medios de fuerza iónica 0.1 y 0.7 M de NaClO₄ y 10⁻¹, 10⁻² y 10⁻³ M de HCl y 2.75 X 10⁻⁴, y 8.15 X 10⁻⁴ M de NaOH, para el medio 1M de NaCl. Para el cálculo de la concentración del NaOH se empleó el K_w para cada fuerza iónica (sección 2.4). Los experimentos se realizaron a 303 K ± 0.1, la temperatura fue controlada por un baño de agua circulante marca Cole Parmer, Polystat y durante las mediciones se mantuvo una atmósfera de nitrógeno en la celda potenciométrica de doble pared. Posteriormente el pH se midió tres veces en cada una de las soluciones el mismo día y durante 3 días. Los datos obtenidos se promediaron y se trazó una gráfica que permitió relacionar el logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrogeno (pC_H) con el pH experimental. Las medidas del pH en las soluciones de fuerza iónica 0.02 M NaClO₄ fueron consideradas como idénticas a los valores del pC_H.

2.7 Construcción del diagrama pLn - pC_H

Los diagramas pLn *versus* pC_H (logaritmo inverso de la concentración de lantánido en solución *versus* logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrógeno) se obtuvieron como sigue: se agregaron 50 μl de una solución 0.04 M de LnCl₃ y 200 μl de la solución de lantánido irradiada en el reactor nuclear, a 20 ml de una solución 1 X 10⁻³ M de HCl en medio 1 M de NaCl, a 303 K y la mezcla se agitó durante 10 minutos. El valor del pH fue registrado. Se tomaron 1.3 ml de la solución, los cuales se centrifugaron 2 minutos, a 16 000

revoluciones por minuto con un equipo Hermle labnet, type Z323 y 1 ml del sobrenadante se utilizó para las medidas de radiactividad. El volumen tomado se devolvió a la celda de titulación y entonces un volumen conocido de una solución de NaOH fue agregado y después de 5 minutos se tomó otro volumen de alícuota. El proceso de tomar 1.3 ml, centrifugar, medir la radiactividad y pC_H y adicionar la solución de NaOH se repitió hasta llegar a pC_H 9 donde todavía se observan resultados reproducibles. Resulta pertinente aclarar que la fase sólida no es visible en las condiciones del presente trabajo y que el manejo de los tubos que lo contienen debe ser muy cuidadoso. Las medidas de radiactividad fueron corregidas teniendo en cuenta la vida media de los lantánidos y el tiempo de decaimiento desde la primera medida. Los valores de pLn se calcularon tomando en cuenta la dilución debida a la adición paulatina de líquido, a la solución.

El logaritmo inverso de la concentración del lantánido en la solución, para cada punto era calculado según la ecuación siguiente:

$$pLn_{exp} = -\log \frac{Ln_0}{V_t} \frac{R}{R_0} \quad (41)$$

Donde:

Ln_0 es la cantidad inicial del lantánido, en mMol,

V_t es el volumen inicial más el volumen agregado de solución de NaOH,

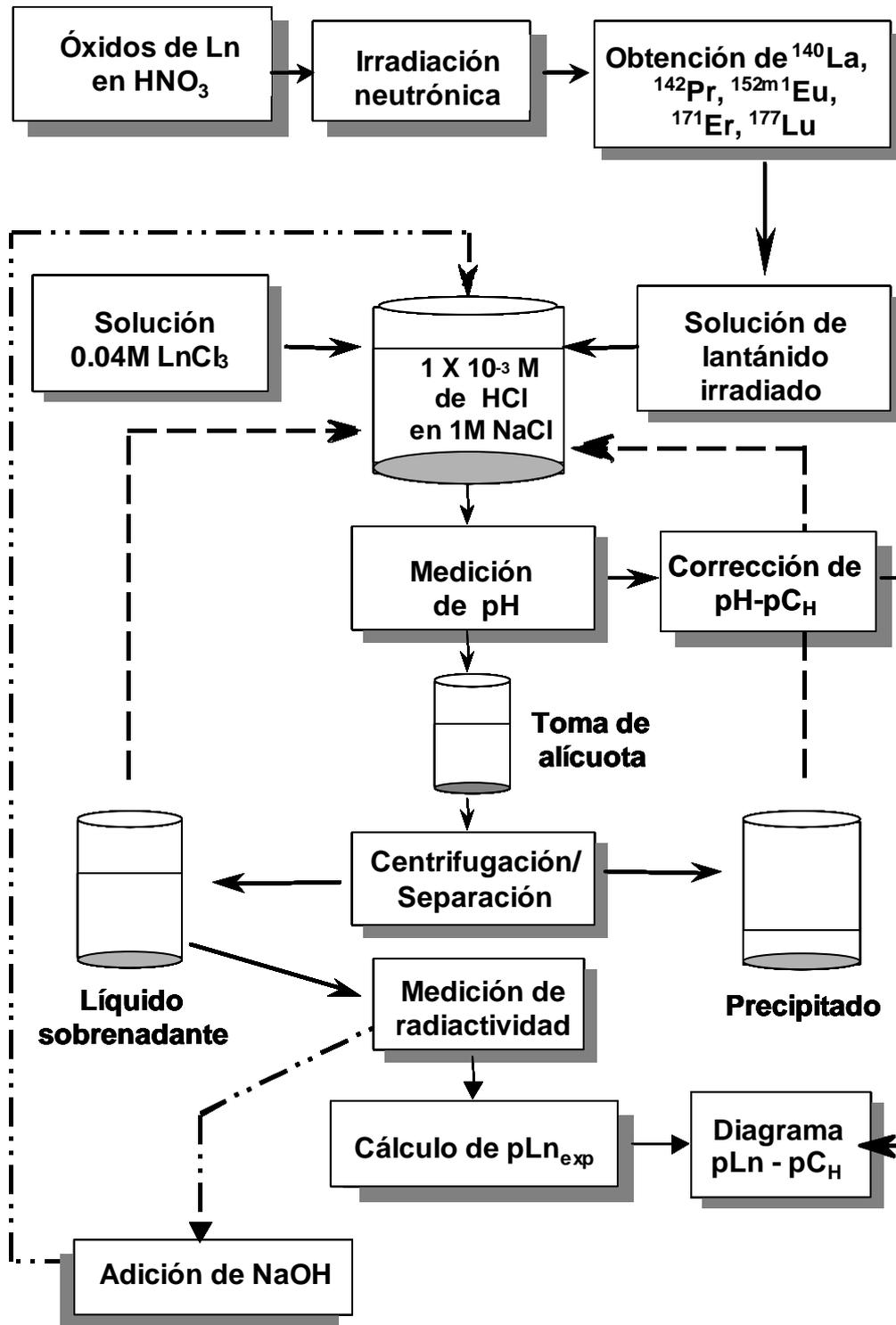
R es la radiactividad medida en cada punto experimental, corregida al tiempo inicial, y

R_0 es la radiactividad inicial.

Posteriormente se trazó una grafica con cada valor de pLn_{exp} como una función del pC_H para construir la curva de solubilidad.

La figura 2.1 muestra el diagrama de flujo correspondiente.

Fig 2.1 Diagrama de flujo de la construcción del diagrama $pLn_{exp} - pC_H$.



2.8 Titulación potenciométrica

Las concentraciones de las soluciones, utilizadas para la determinación de constantes de hidrólisis, fueron 9.5×10^{-5} M para el europio y 2.2×10^{-3} , 2×10^{-3} y 2.4×10^{-3} M para el hidróxido de sodio para las fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO_4 respectivamente. Para la fuerza iónica 1M de NaCl fue de entre 6.96×10^{-5} y 1.04×10^{-4} M para los lantánidos y de 2.43×10^{-3} a 2.67×10^{-3} M para el hidróxido de sodio. El volumen inicial en la celda de titulación fue 20 ml y el valor del pC_H inicial fue 3. La solución inicial se agitó durante 10 minutos antes de que la titulación potenciométrica empezara y un flujo de nitrógeno se mantuvo sobre la solución durante los experimentos. El tiempo límite de espera entre cada adición de la solución titulante fue de 15 minutos.

Los datos utilizados para el cálculo de la primera constante de hidrólisis estuvieron delimitados, al inicio, por la neutralización del medio ácido inicial, en exceso, y al final, de acuerdo con el diagrama pLn versus pC_H , justo antes del inicio de la zona de saturación. Los datos de esos intervalos fueron tratados con dos métodos para obtener las constantes de equilibrio, el primero con el programa de cómputo SUPERQUAD (Gans, 1985) y el segundo con el método gráfico del número promedio de ligandos (\bar{n}). La figura 2.2 muestra el diagrama de flujo del método potenciométrico.

2.8.1 Procesamiento de los datos

2.8.1.1 Determinación de las constantes de hidrólisis con el programa de cómputo SUPERQUAD

Los datos que se alimentaron al programa de cómputo SUPERQUAD fueron: Los volúmenes y las concentraciones del titulado y el titulante; los valores de pC_H , calculados a partir de pH medidos y la calibración del equipo (en la sección de resultados se muestra el intervalo de pC_H utilizado para cada elemento), así como un modelo químico. Este incluyó solamente a la primera especie de hidrólisis por considerarse la más abundante de las solubles. Debido a que el programa SUPERQUAD no incluye en su algoritmo la formación de especies insolubles, sólo se consideraron los datos de la zona de no saturación.

A partir de los datos obtenidos experimentalmente de las constantes de estabilidad y de la constante del producto de solubilidad se obtuvo el diagrama de distribución de especies químicas correspondiente a las fracciones molares como una función del pC_H . Esto se realizó

con el programa de cómputo Medusa (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), el cual realiza los ajustes necesarios para la obtención de dichos diagramas, tomando en cuenta las reacciones químicas y las constantes de estabilidad en los complejos formados (Puigdomenech, 1999)

2.8.1.2. Determinación de las constantes de hidrólisis con el método del número promedio de ligandos.

Los datos que se necesitan para determinar el valor experimental de \bar{n} y que provienen de las valoraciones potenciométricas son: valores de pC_H del intervalo de la zona no saturada, volumen y concentración de la muestra, volumen y concentración del titulante. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$\bar{n} = \frac{\left(\frac{V_{\text{agregado}} * [OH^-]}{V_{\text{inicial}} + V_{\text{agregado}}} \right) - 10^{-K_w + pC_H} + 10^{-pC_H}}{\left(\frac{[Ln] * V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inicial}} + V_{\text{agregado}}} \right)} \quad (42)$$

Donde:

V_{agregado} = Volumen agregado de hidróxido de sodio.

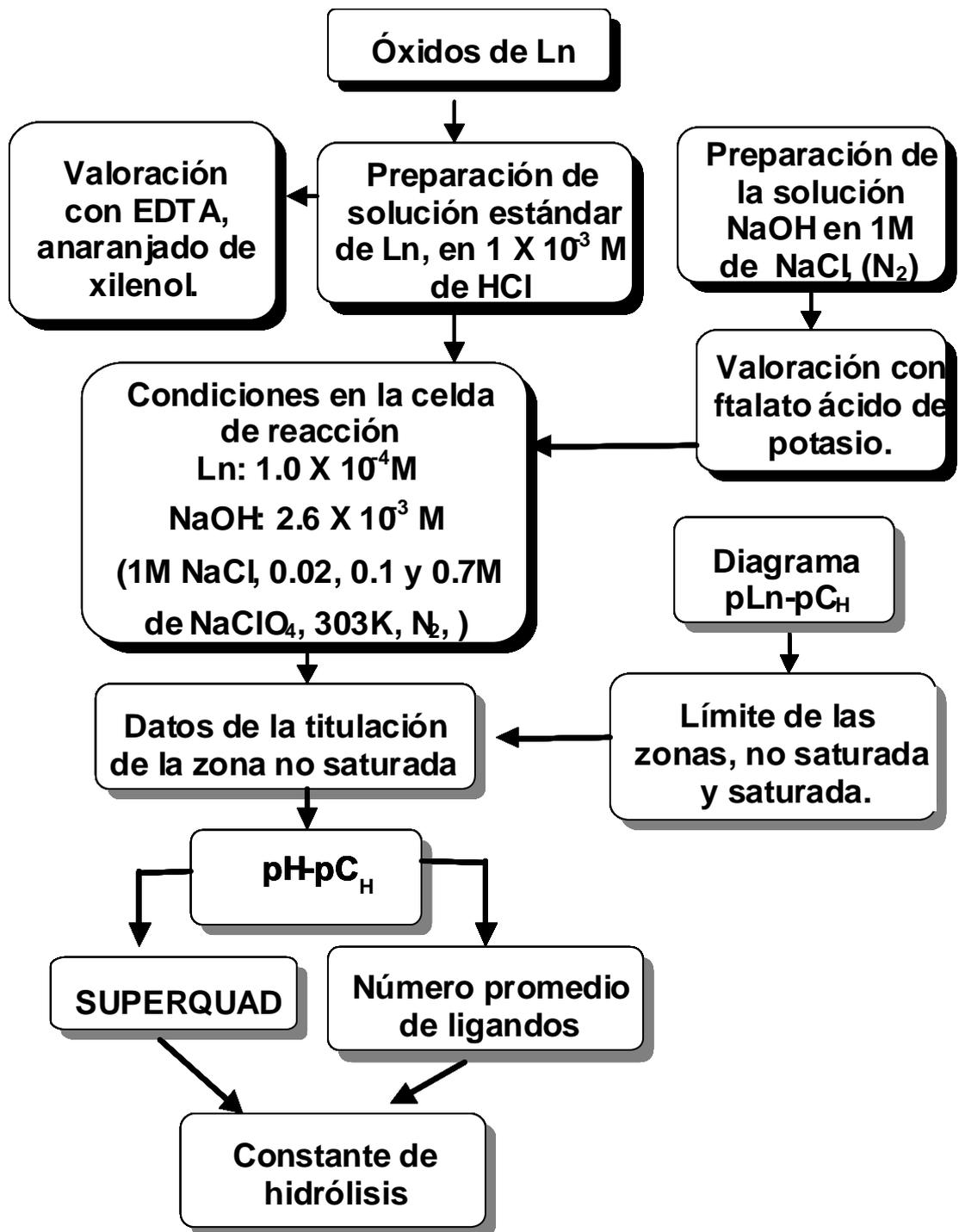
V_{inicial} = Volumen inicial del titulado

$[OH^-]$ = Concentración del hidróxido de sodio

$[Ln]$ = Concentración total del metal.

El número promedio de ligandos calculado experimentalmente en cada punto de la zona no saturada fue graficado como una función del pC_H . Esas curvas, se ajustaron con otras obtenidas por un cálculo que tiene en cuenta a la ecuación 14 para encontrar los valores que mejor ajustaron de las constantes de hidrólisis.

Fig. 2.2. Diagrama de flujo del método potenciométrico



2.9. Determinación por el método de extracción con disolventes de la constante de estabilidad del $\text{Lu}(\text{OH})^{2+}$

El dibenzoilmetano (HDBM) se purificó por sublimación al vacío con un baño de aceite a 373 K. Se usó agua desionizada hervida para preparar las soluciones. Los frascos que contuvieron a las fases orgánica y acuosa, durante la extracción, se trataron como es descrito en la literatura (Caceci, 1938b), para minimizar la adsorción del lutecio. Con este propósito, los frascos de vidrio se sumergieron por lo menos durante 24 horas en una solución al 5% en trimetilclorosilano $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl})$ y al 5 % en hexametildisilazano $((\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3)$, en tolueno anhidro. La reacción propuesta (Caceci, 1983b) indica que el vidrio cambia sus radicales hidroxilo por radicales metilo y de esa manera se hace hidrófobo.

Los experimentos de extracción con disolventes del lutecio se hicieron a partir de soluciones acuosas 1M de NaCl y TES (ácido sulfónico N-tris[hidroximetil] metilo-2-aminoetano, cuyo $\text{pK}_a = 7.4$), el cual se agregó como buffer. El pC_H de las soluciones se ajustó a 7.12. Las fases orgánicas y acuosas fueron equilibradas previamente a las extracciones del lutecio. Para esto, ambas fases se agitaron juntas hasta que el pC_H de la fase acuosa no cambió. Las soluciones de todos los experimentos se manipularon siempre en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno y los frascos se sellaron en las mismas condiciones para evitar la presencia de CO_2 .

5 ml de la solución de 1M de NaCl, un volumen igual de la fase orgánica y 50 μl de la solución radiactiva de lutecio se usaron para las extracciones. La concentración del lutecio en cada experimento era de $6.6 \times 10^{-7} \text{ M}$ y estuvo marcado con ^{177}Lu . Los frascos se colocaron dentro de un baño de agua a temperatura controlada ($303 \pm 0.1 \text{ K}$) y con agitación (Cole Palmer, Polystat). Se experimentó con tiempos de agitación de 5, 10, 15, 30 y 45 minutos y 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 20 horas. El tiempo de agitación requerido para lograr el equilibrio entre las fases fue de por lo menos 2 horas, porque los experimentos no eran reproducibles con tiempos de agitación más cortos; para los experimentos subsecuentes se escogió un tiempo de 2.5 horas. Después de agitar, las muestras se centrifugaron durante 5 minutos, entonces se tomaron 4 ml de cada fase y se midió la radiactividad del ^{177}Lu . El coeficiente de distribución del lutecio, D , fue calculado mediante la radiactividad en la fase orgánica dividida entre la de la fase acuosa. La radiactividad total fue medida con 50 μl de la solución irradiada, adicionado a 4 ml de una solución 1 M de ácido clorhídrico. Para medir la radiactividad

restante, adsorbida sobre las paredes de los frascos de vidrio, estos se enjuagaron con 4 ml de una solución 1M de ácido clorhídrico y se midió la radiactividad.

Un potenciómetro (Orión) con un electrodo combinado (vidrio-AgCl/Ag) se utilizó para las medidas del pH en las fases acuosas. Este equipo fue calibrado tal como se describió antes.

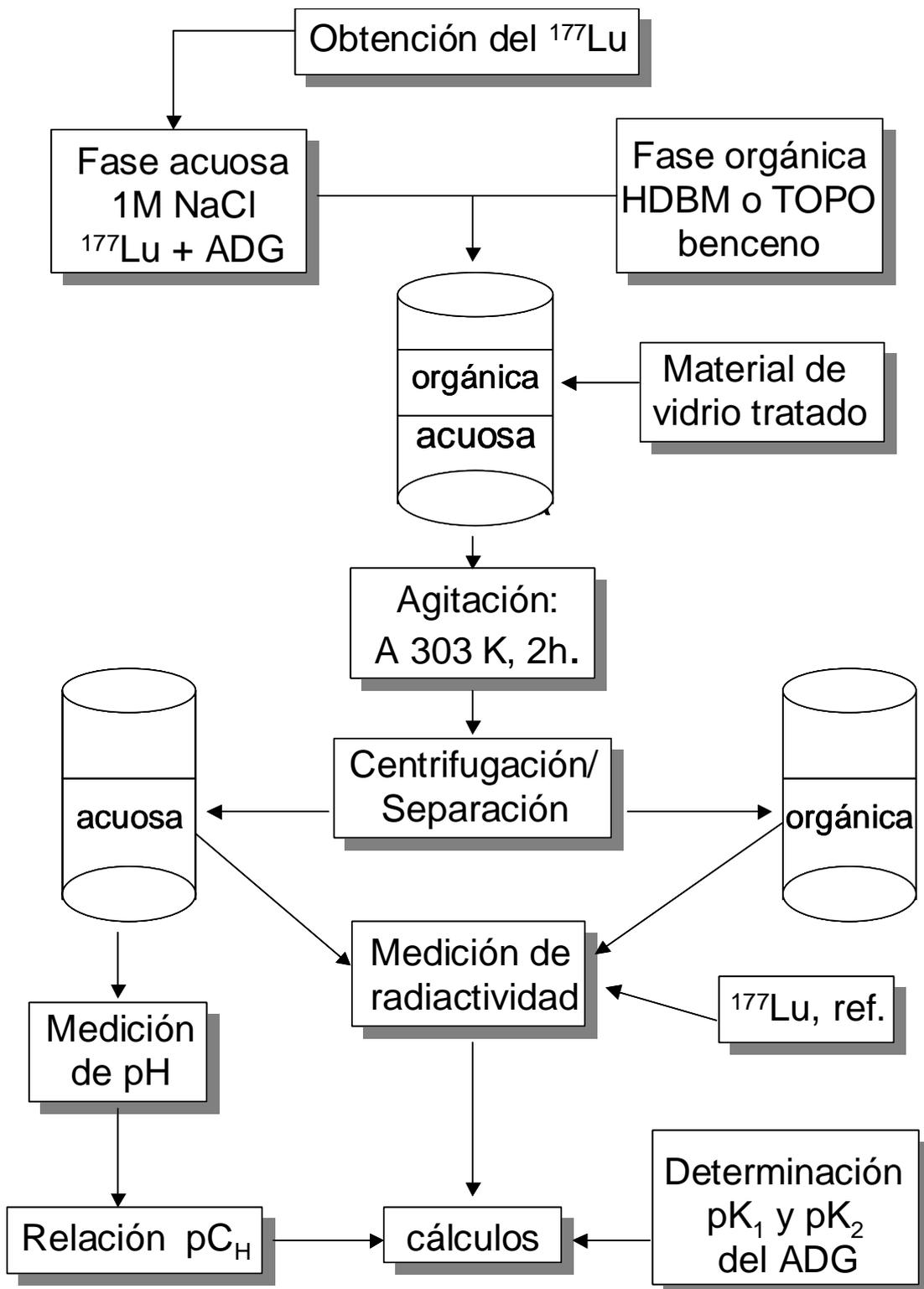
Los experimentos de extracción con disolventes del lutecio, para determinar la primera constante de hidrólisis, se hicieron en medio ácido (pC_H de 3.20) y básico (pC_H de 7.12). Todas las soluciones acuosas estaban libres de CO_2 y se manejaron en una atmósfera de nitrógeno. Las fases acuosas estaban compuestas como está descrito arriba, más el volumen requerido (algunos μ l) de la solución de ácido diglicólico (ADG), para cada concentración. Las fases orgánicas fueron 5 ml de una solución de HDBM, el cual extrae al lutecio en medios neutros y alcalinos y óxido tri-n-octil fosfina (TOPO), el cual lo extrae en medios ácidos, ambos en benceno. Las concentraciones de ADG, HDBM, TOPO y TES usadas en cada lote de experimentos se muestran en la tabla 2.1. Los frascos, conteniendo las fases orgánica y acuosa se agitaron entonces durante 2 horas a 303 K. La separación de las fases y las mediciones se hicieron tal como fue descrito anteriormente.

Tabla 2.1. Concentraciones de las soluciones para medir la primera constante de hidrólisis por el método de extracción con disolventes en 1 M NaCl, 303K.

MEDIO	pC_H	[ADG], M	[HDBM], M	[TOPO], M
Ácido	3.20	2×10^{-3}	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-2}
Básico	*7.12	2.5×10^{-4}	1.8×10^{-2}	-

(*) solución amortiguada con 0.01M TES (ácido N-tris[hidroximetil] metil 2- aminoetano sulfónico)

Fig 2.3 Diagrama de flujo del método de extracción con disolventes.



CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Calibración de los electrodos de los tituladores automáticos

La figura 3.1 muestra una de las rectas de calibración promedio del pC_H como una función del pH. En la tabla 3.1 se muestran las ecuaciones de las rectas obtenidas con el equipo Tacussel TTP2 para la fuerza iónica 0.1 y 0.7 M de $NaClO_4$ y para la fuerza iónica 1M de $NaCl$ a 303K. También para esta ultima fuerza iónica se calibró el equipo TIM 900 y el pH-metro Orion. Las medidas del pH en las soluciones de fuerza iónica 0.02 M $NaClO_4$ fueron consideradas como idénticas a los valores del pC_H . En esa misma tabla se encuentran los valores de la constante de disociación del agua utilizados en este trabajo de investigación, excepto el de fuerza iónica 0.02M, que fue: -13.84 (Baes y Mesmer, 1976).

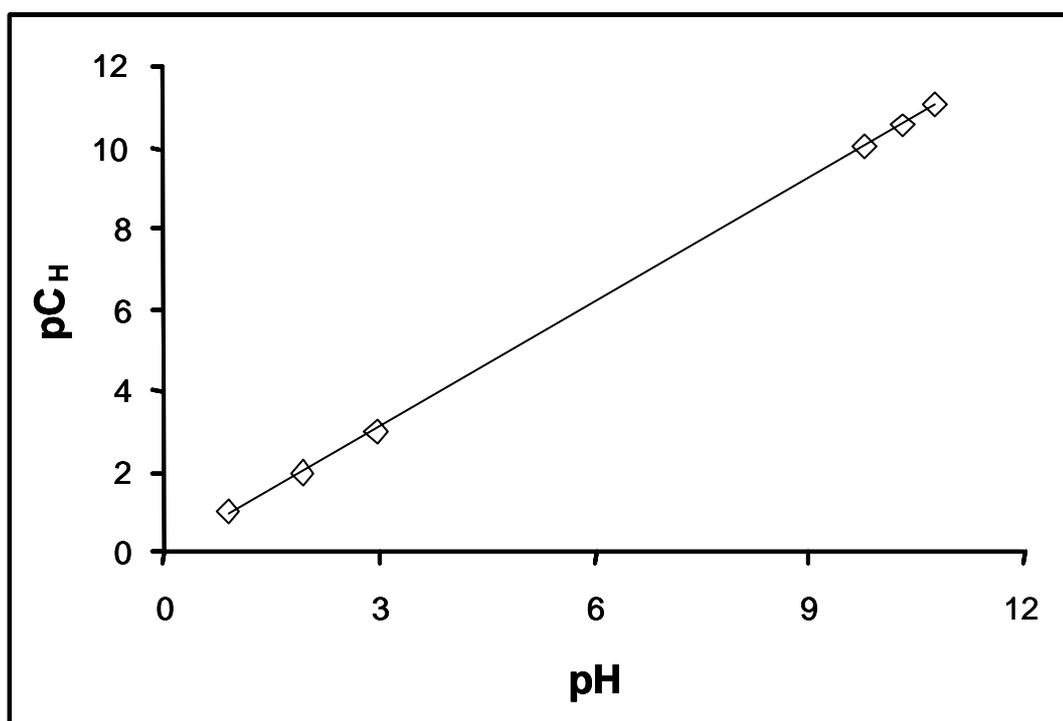


Figura 3.1 Recta típica de pC_H como una función del pH, en el medio 1M de $NaCl$, a 303 K.

Tabla 3.1. Ecuaciones de las rectas de calibración de las medidas potenciométricas y valores de la constante de disociación del agua, a 303 K.

Fuerza iónica	Ecuación de la recta	Equipo	log K_w
0.1 M NaClO ₄	$pC_H = 1.002pH + 0.012$ (r = 0.9999)	Tacussel TTP2	-13.62
0.7 M de NaClO ₄	$pC_H = 1.03pH + 0.0322$ (r = 0.9998)	Tacussel TTP2	-13.56
1 M de NaCl	$pC_H = 1.024pH + 0.004$ (r = 0.9979)	Tacussel TTP2	-13.56
1M de NaCl	$pC_H = 1.016pH + 0.012$ (r = 0.9996)	TIM 900	-13.56
1M de NaCl	$pC_H = 1.018pH + 0.033$ (r = 0.9985)	Orion	-13.56

Todos los valores de pC_H fueron calculados, mediante estas ecuaciones.

3.2. Producto de solubilidad del europio en los medios de fuerza iónica 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO₄ (Ramírez-García et al., 2003a).

En las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, se muestran los diagramas pEu versus pC_H tanto los datos experimentales como los mejores ajustes de las curvas de solubilidad obtenidas con el polinomio de solubilidad (ecuación 39), en los medios 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO₄ respectivamente, a 303 K. Las medidas de la radiactividad del europio se realizaron hasta que el número de cuentas por minuto fuera por lo menos de 1000 (ver sección 2.7) ya que con valores más pequeños los resultados experimentales no eran reproducibles. En esas curvas de solubilidad se observa que la frontera entre las zonas no saturada y la saturada, el cambio de pEu se presenta de manera suave, y no abrupta como se había observado antes (Yun, 2002). Esto se debe a que empieza la formación del monohidroxocomplejo del lantánido, soluble, simultáneamente con la formación de la especie insoluble. Debido a esto no fue fácil determinar el pC_H de inicio de la precipitación, directamente de los diagramas pEu versus pC_H , entonces éste se determinó mediante el ajuste del polinomio de solubilidad, el cual se representa con líneas continuas en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4. Además con este procedimiento se determinaron las constantes del producto de solubilidad y los valores de las primeras constantes de hidrólisis. El ajuste se realizó con varios modelos químicos en los cuales se consideró las especies químicas $Eu(OH)^{2+}$, $Eu(OH)_2^+$, $Eu(OH)_3$ y la especie insoluble $Eu(OH)_{3(s)}$.

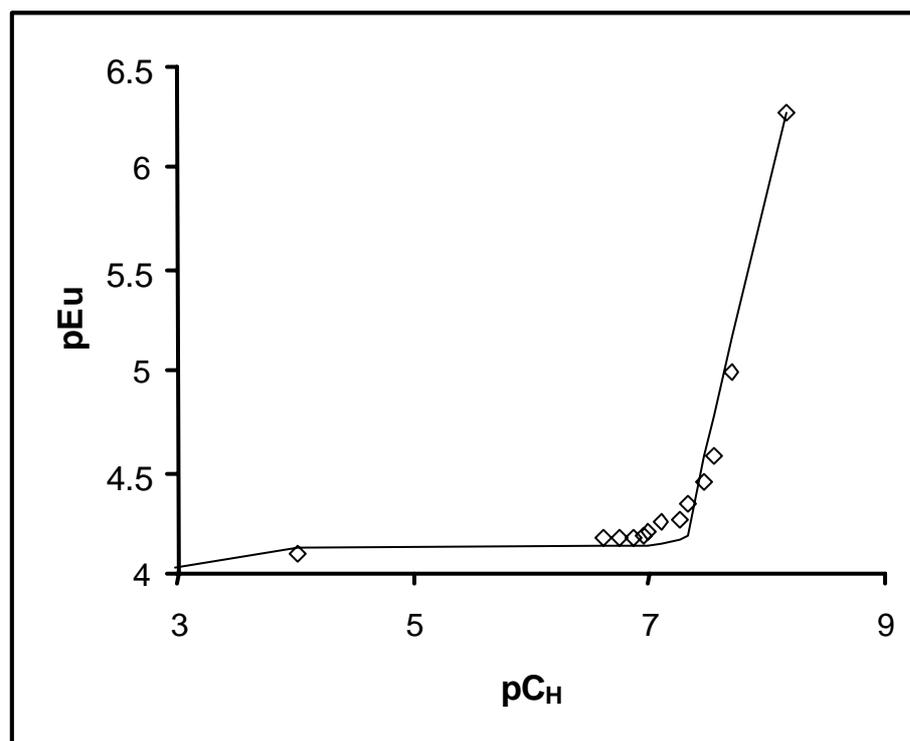


Figura 3.2. Diagrama pEu-p_{CH} en el medio de 0.02 M de NaClO₄ a 303 K. ◇ Datos experimentales. — Ajuste con el polinomio de solubilidad ($U_{pLn} = 0.202$)

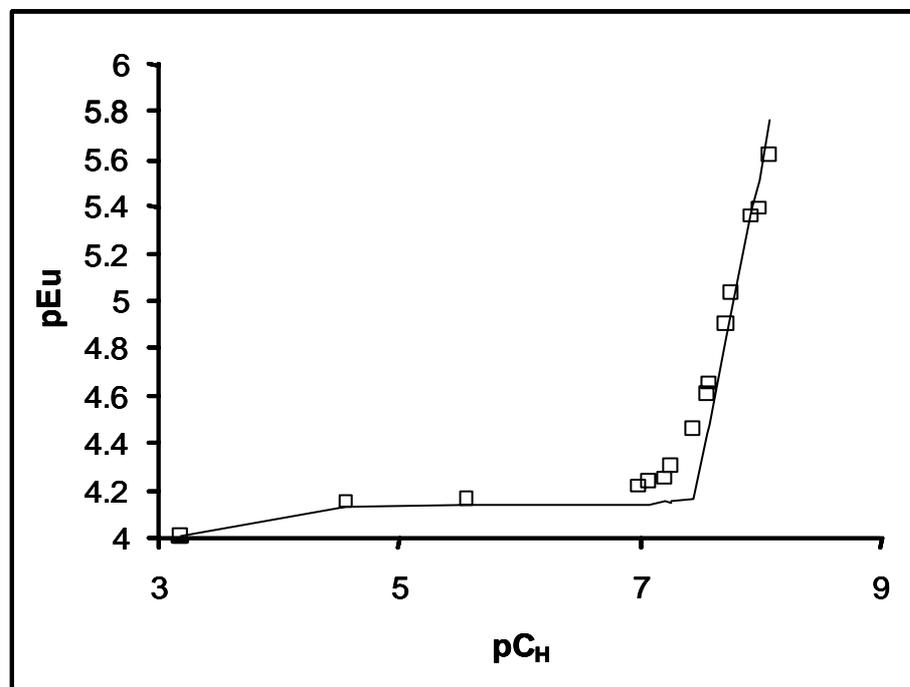


Figura 3.3. Diagrama pEu-p_{CH} en el medio de 0.1 M de NaClO₄ a 303 K. □ Datos experimentales. — Ajuste con el polinomio de solubilidad ($U_{pLn} = 0.239$)

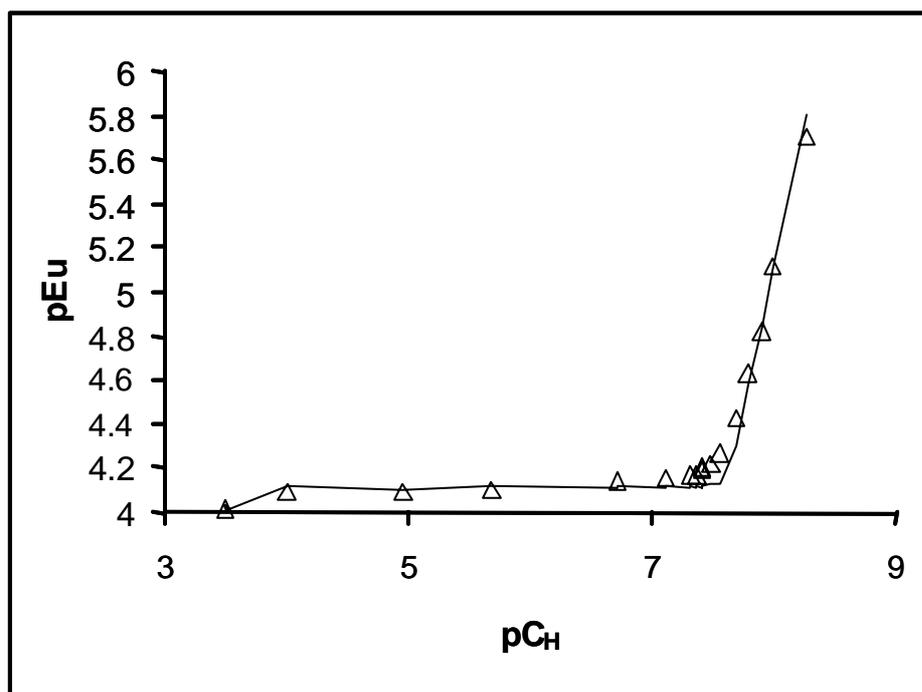


Figura 3.4. Diagrama pEu -pC_H en el medio de 0.7 M de NaClO₄ a 303 K. Δ Datos experimentales. — Ajuste con el polinomio de solubilidad (UpLn = 0.085)

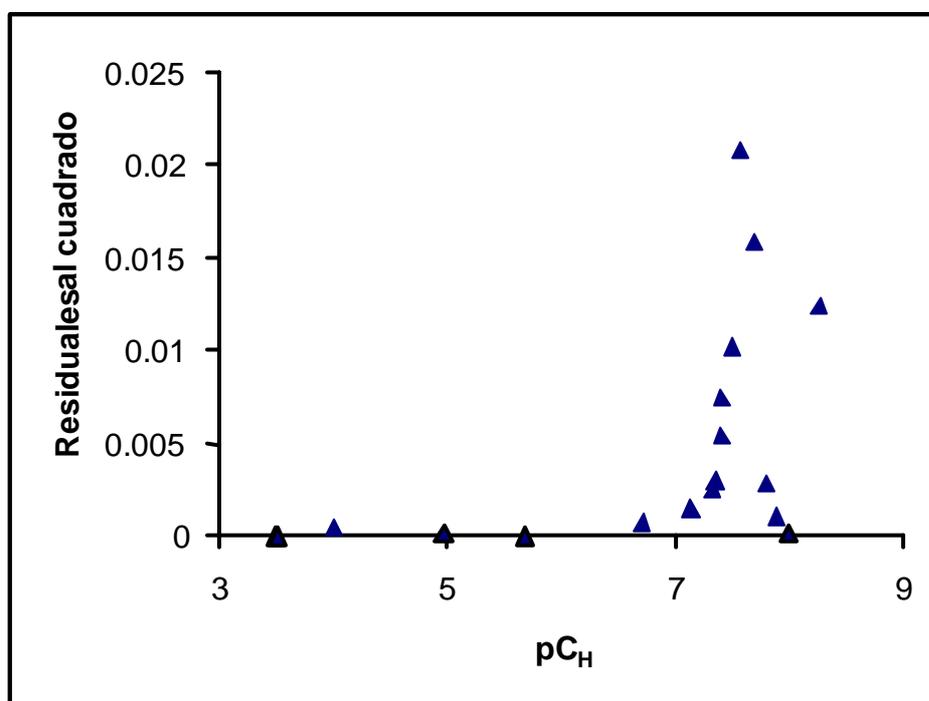


Figura 3.5. Gráfica de los residuales al cuadrado en función del pC_H, correspondiente a los experimentos realizados con europio en 0.7 M de NaClO₄.

El mejor ajuste se logró al considerar el modelo químico que incluye a la especie soluble $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ y la especie insoluble $\text{Eu}(\text{OH})_{3(s)}$ y se consideró cuando U_{pLn} dio el valor más bajo. En este estudio el U_{pLn} más bajo fue 0.085.

La figura 3.5 muestra la gráfica de los residuales al cuadrado ($pLn_{cal} - pLn_{exp}$) en función del pC_H , correspondiente al ajuste realizado en el medio 0.7 M de NaClO_4 .

En la tabla 3.2 se dan los intervalos de pC_H y de pEu donde se encontraron las zonas no saturada y la saturada en el presente trabajo. Tal como se puede apreciar en esta tabla, conforme aumenta la fuerza iónica aumenta el pC_H frontera entre esas zonas las cuales fueron considerados como el pC_H de inicio de precipitación: 7.25, 7.43 y 7.56, para las fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO_4 , respectivamente.

Tabla 3.2. Intervalos de pC_H y pEu de las zonas no saturada y la saturada.

Fuerza iónica I, M	Zona no saturada		Zona saturada	
	pC_H	pEu	pC_H	pEu
0.02	3.0 – 7.23	4.02 – 4.17	7.25 – 8.17	4.17 – 6.27
0.1	3.2 – 7.43	4.02 – 4.27	7.43 – 8.08	4.27 – 5.62
0.7	3.5 – 7.56	4.02 – 4.43	7.56 – 8.27	4.43 – 5.70

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de \log^*K_{ps} y $\log^*\beta_1$, obtenidos con el ajuste del polinomio de solubilidad a los datos experimentales (figuras 3.2, 3.3 y 3.4). Los valores de $\log K_{ps}$ se obtuvieron a partir de la ley de Hess. Además se muestra la suma de los residuales al cuadrado (U_{pLn}) para cada caso. Con respecto a la solubilidad (cuyo cálculo en detalle se encuentra en el apéndice 1), este parámetro se incrementa con la fuerza iónica, desde 7.66×10^{-7} M ($I=0.02$) hasta alcanzar un valor máximo de 1.92×10^{-6} M cuando $I=0.7$ M. Harris (1991) ha atribuido este comportamiento al entorno iónico el cual atenúa la atracción entre los iones en la solución y trae como resultado una disminución de la tendencia a asociarse entre ellos por lo que incrementa la solubilidad. En la literatura se encontraron algunos valores de la solubilidad del europio a fuerza iónica 0.1 M, en diferentes medios. Moeller y Kremers (1944) determinaron en medio de nitrato un valor de 0.8×10^{-6} M, y en medio de sulfato 1×10^{-6} M; estos valores son menores que el determinado en este trabajo que es 1.29×10^{-6} M pero a su

vez este último es menor que el obtenido en un medio de acetato de 2.5×10^{-6} M. Esta diferencia se debe básicamente a la naturaleza del anión.

Tabla 3.3. Valores del producto de solubilidad (\log^*K_{ps}), primera constante de hidrólisis ($\log^*\beta_1$), la solubilidad (s) de la especie $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ y la suma de los residuales al cuadrado (U_{pLn}) obtenidos a varias fuerzas iónicas

Fuerza Iónica I, M	Método Gráfico, Polinomio de Solubilidad			Ley de Hess	s, M
	\log^*K_{ps}	$\log^*\beta_1$	U_{pLn}	$\log K_{ps}$	
0.02	17.54	-7.67	0.202	-23.98	0.76×10^{-6}
0.1	18.03	-7.84	0.239	-22.83	1.29×10^{-6}
0.7	18.63	-8.14	0.085	-22.05	1.92×10^{-6}

Tabla 3.4 Valores de \log^*K_{ps} y $\log K_{ps}$ de la literatura y los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones experimentales por el método potenciométrico.

I, M	Medio	[Eu], 10^{-4} M	$\log K_{ps}$	\log^*K_{ps}	Referencia
0.02	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-24.18 ± 0.38	17.34 ± 0.38	
0.1	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-23.37 ± 0.01	17.49 ± 0.01	Jiménez-Reyes, 2003
0.7	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-22.12 ± 0.05	18.56 ± 0.05	
0.02	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-23.98	17.54	
0.1	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-22.83	18.03	Este trabajo
0.7	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	1.0	-22.05	18.63	

En la tabla 3.4 se presentan los valores del producto de solubilidad obtenido en un trabajo previo y los obtenidos en el presente trabajo, en las mismas condiciones experimentales. El tratamiento de los datos experimentales para determinar los productos de solubilidad fueron diferentes. Jiménez-Reyes (2003) calculó el $*K_{ps}$ con la ecuación 36, utilizando sólo un punto de la curva de solubilidad, correspondiente al límite de las zonas no saturada y saturada; el cual fue determinado a partir del producto de ionización (k_i) a lo largo de un intervalo de pC_H . En este trabajo los $*K_{ps}$ fueron calculados tomando en cuenta todos los puntos de la curva de solubilidad y la formación de la primera constante de hidrólisis, utilizando el polinomio de solubilidad (ecuaciones, 38 y 39).

Los valores obtenidos a las fuerzas iónica 0.02 y 0.7 M en ambos trabajos son iguales considerando la desviación estándar, no así para la fuerza iónica 0.1 M donde la diferencia es media orden de magnitud. Con la excepción de esta última fuerza iónica, podemos confirmar que en los valores de $*K_{ps}$ son reproducibles por uno y otro método.

3.3 Determinación de la primera constante de hidrólisis de europio en el medio de $NaClO_4$ en fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M por el método potenciométrico

(Ramírez-García et al., 2003a).

En la literatura, el método potenciométrico es de los más utilizados para determinar la primera constante de hidrólisis de los lantánidos. Sin embargo, no se encontró un reporte donde se estudie la reproducibilidad de los valores obtenidos por este método. Con la finalidad de comprobar la reproducibilidad, se determinaron las primeras constantes de hidrólisis del europio en medios de fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7M de $NaClO_4$. En el presente trabajo esa comparación se realizó en un titulador automático Tacussel TTP2 y con otro titulador automático, TIM 900.

En la figura 3.6 se muestra una curva típica de titulación y en la figura 3.7 se encuentra el intervalo de pC_H utilizado para alimentar el programa de cómputo SUPERQUAD, el cual fue seleccionado como sigue: el punto inicial se tomó inmediatamente después de la neutralización del ácido y esto se conoce a partir de la primera inflexión que se obtiene de la primera derivada (línea continua, en la figura 3.6), y el punto final fue seleccionado a partir de la curva de solubilidad, donde se encuentra el pC_H de inicio de precipitación (tabla 3.2). Los intervalos de pC_H utilizados para los cálculos fueron: 6.35 – 7.23 para 0.02 M, 6.40 – 7.43 para 0.1M y 6.37 – 7.56 para 0.7M $NaClO_4$.

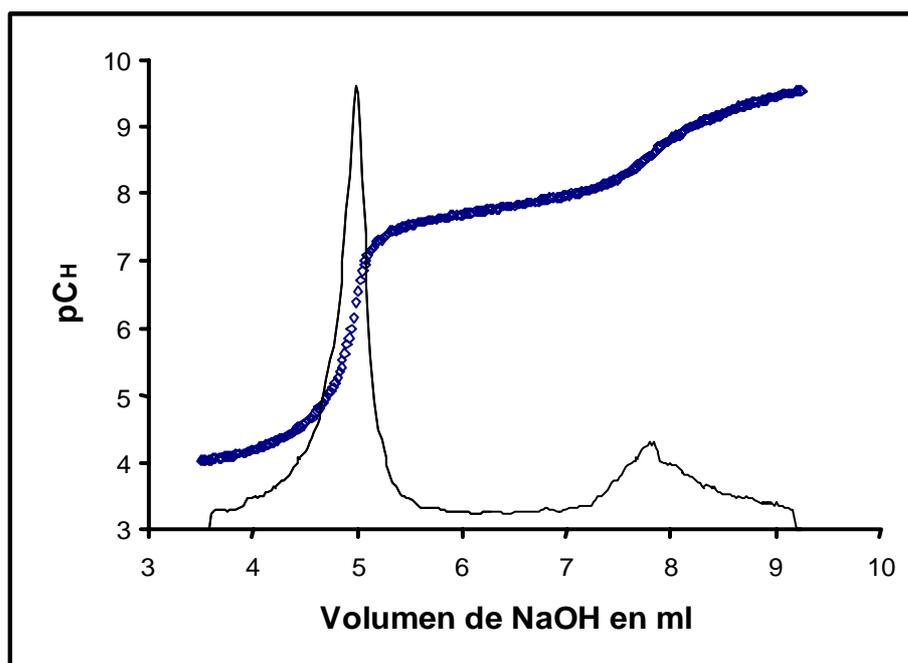


Figura 3.6 \diamond Curva típica de titulación a una fuerza iónica de 0.7M de NaClO_4 .

— Primera derivada. $[\text{Eu}]_{\text{inicial}} = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{NaOH}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

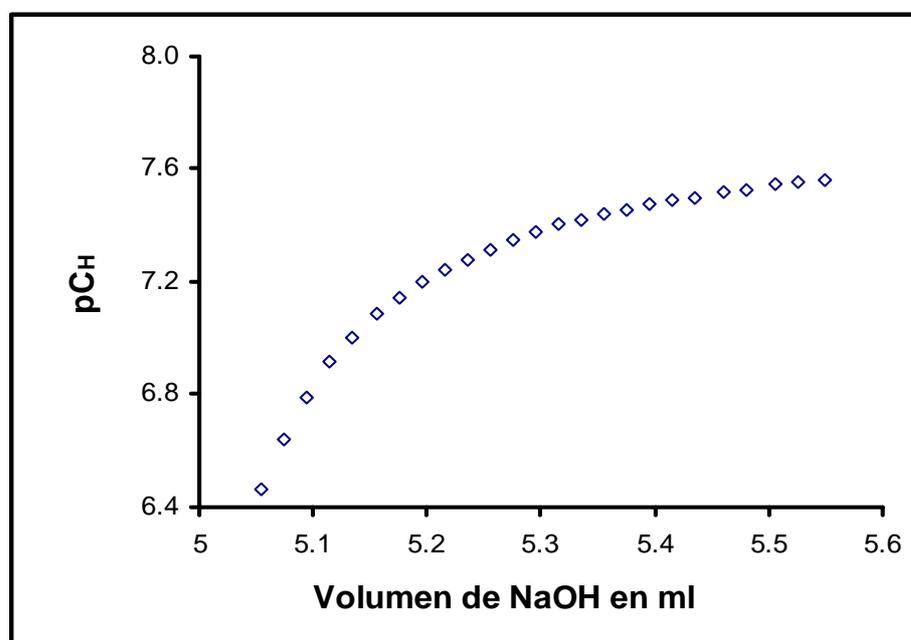


Figura 3.7 Intervalo de datos utilizado para los cálculos de la primera constante de hidrólisis del europio, los cuales fueron tomados de la curva de titulación (figura 3.6).

La tabla 3.5 muestra los valores de la primera constante de hidrólisis del europio, determinados con el programa de cómputo SUPERQUAD, al igual que el intervalo de pC_H , el número de experimentos, el número de puntos utilizados, y los datos estadísticos (σ y χ^2). Se propuso varios modelos químicos donde se intentó calcular la segunda y tercera constante de hidrólisis, sin embargo los parámetros estadísticos resultantes de SUPERQUAD no fueron aceptables.

Tabla 3.5. Valores de $\log^*\beta_1$ determinados con el programa de cómputo SUPERQUAD en medio de $NaClO_4$ a 303 K en diversas fuerzas iónicas.

I, M	Intervalo de pC_H	No. de puntos	No. de Experimentos	$\log^*\beta_1$	σ	χ^2
0.02	6.35 – 7.23	91	5	-7.63 ± 0.02	1.8	50
0.1	6.40 – 7.43	60	4	-7.91 ± 0.02	1.6	22
0.7	6.37 – 7.56	111	5	-8.14 ± 0.02	1.3	41

Tabla 3.6. Datos de las constantes de hidrólisis del europio tomados de la literatura y los obtenidos en este trabajo, ambos determinados con el método potenciométrico.

$\log^*\beta_1$	Intervalo pC_H	Medio	T, K	Equipo	Referencia
-8.10 ± 0.09 (8)	6.69 – 7.58	0.7 M $NaClO_4$ / $HClO_4$			
-7.90 ± 0.06 (6)	6.45 – 7.28	0.1 M $NaClO_4$ / $HClO_4$	303	TIM 900	Jiménez-Reyes 2003
-7.60 ± 0.10 (7)	6.4 – 7.2	0.02 M $NaClO_4$ / $HClO_4$			
-8.14 ± 0.02 (5)	6.37 – 7.54	0.7 M $NaClO_4$ / $HClO_4$			
-7.91 ± 0.02 (4)	6.4 – 7.43	0.1 M $NaClO_4$ / $HClO_4$	303	Tacussel TTP2	Este trabajo
-7.63 ± 0.02 (5)	6.4 – 7.23	0.02 M $NaClO_4$ / $HClO_4$			

El número de experimentos está incluido en el paréntesis.

En la tabla 3.6 se encuentran los valores obtenidos para la primera constante de hidrólisis del europio, los tomados de la literatura y los de este trabajo. Cabe mencionar que los valores que se presentan en esta tabla, fueron todos determinados con el programa de cómputo SUPERQUAD. Como se puede observar los valores de las constantes de hidrólisis en las diferentes fuerzas iónicas son iguales considerando la desviación estándar. Con base en estos resultados, se confirma la reproducibilidad de las constantes de hidrólisis en diferentes equipos, por el método potenciométrico.

En la tabla 3.7 se hace una comparación de los valores de $\log^*\beta_1$, determinados con el polinomio de solubilidad y los obtenidos con el programa de cómputo SUPERQUAD.

Tabla 3.7 Comparación de los valores de $\log^*\beta_1$, obtenidos con los diversos métodos.

Fuerza iónica I, M	Polinomio de solubilidad	Programa de Cómputo SUPERQUAD
0.02	-7.67	-7.63 ± 0.02
0.1	-7.84	-7.91 ± 0.02
0.7	-8.14	-8.14 ± 0.02

Como se puede apreciar la diferencia entre el valor obtenido con el polinomio de solubilidad y con el programa de cómputo SUPERQUAD es mínima.

El valor de $\log^*\beta_1$ a fuerza iónica 0.7 M de $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$, (Tabla 3.7) se puede comparar con el de -8.06 ± 0.07 reportado por Klungness en el 2000, el cual es similar, dentro de la desviación estándar. En las fuerzas iónicas de 0.02 y 0.1M de NaClO_4 , no se encontraron datos determinados en las condiciones experimentales de este trabajo.

En las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se muestran los diagramas de distribución que se construyeron con el programa de cómputo MEDUSA y con base en las constantes de hidrólisis, del producto de solubilidad y de la constante de disociación del agua en el medio y fuerzas iónicas empleadas.

Es interesante señalar que el pC_H de inicio de presipitación indica el máximo de la fracción de la especie $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$.

Cabe señalar que el pC_H para el cual se alcanza el 1% de $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ aumenta con la fuerza iónica, ya que para la fuerza iónica 0.02 M es de 5.65 y para fuerza iónica 0.1M es de 5.95 y finalmente para la fuerza iónica 0.7M es de 6.15.

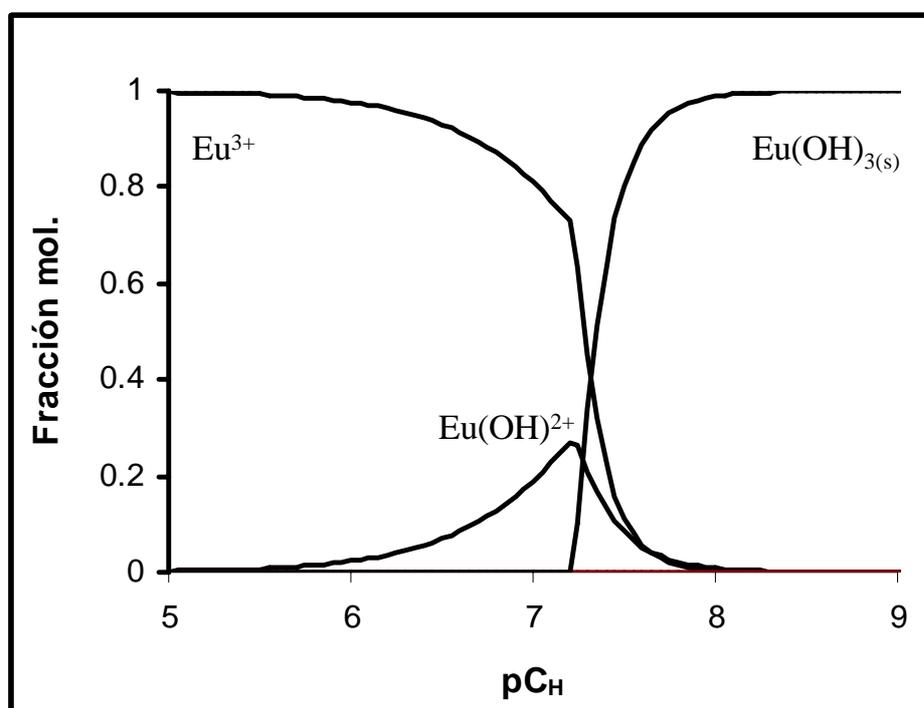


Figura 3.8. Diagramas de distribución de las especies del europio a la fuerza iónica 0.02M de NaClO_4 , a 303K.

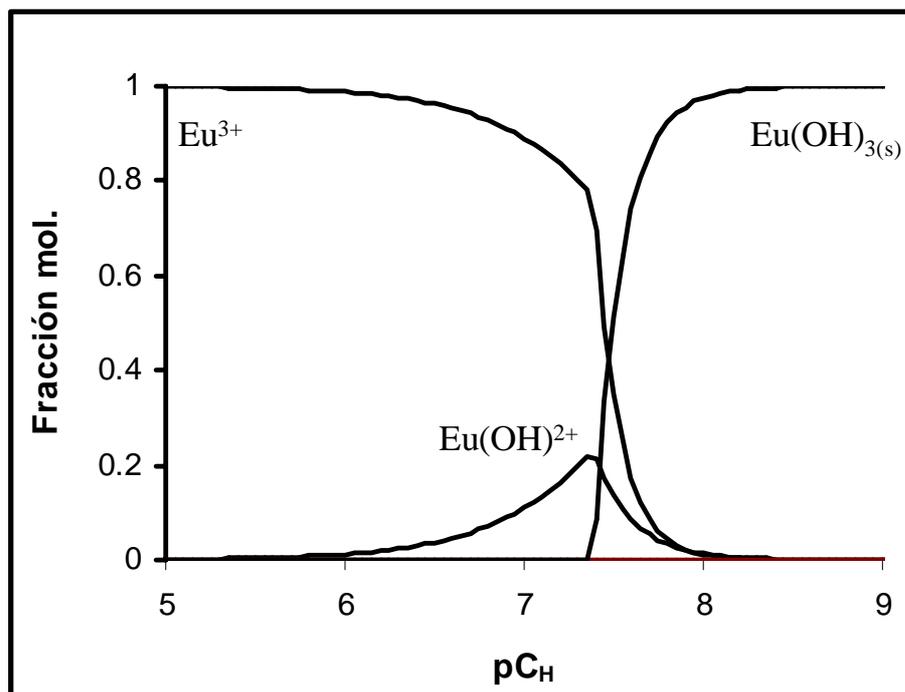


Figura 3.9. Diagramas de distribución de las especies del europio a la fuerza iónica 0.1M de NaClO₄, a 303K

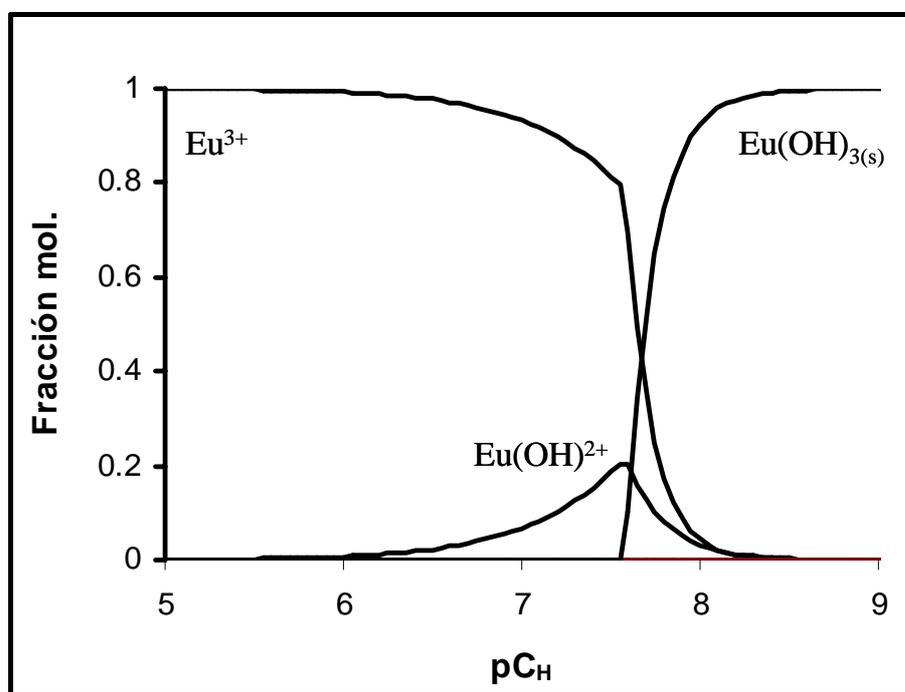


Figura 3.10. Diagramas de distribución de las especies del europio a la fuerza iónica 0.7M de NaClO₄, a 303K

3.4 Determinación de la constante del producto de solubilidad de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaCl. (Ramírez-García et al., 2003b)

La figura 3.11 muestra los diagramas de solubilidad pL_n - pC_H para La, Pr, Eu, Er y Lu, determinado experimentalmente en un medio de 1M de NaCl a 303K. En estas figuras también se muestran las curvas ajustadas a los puntos experimentales y que fueron calculadas con las ecuaciones (38 y39).

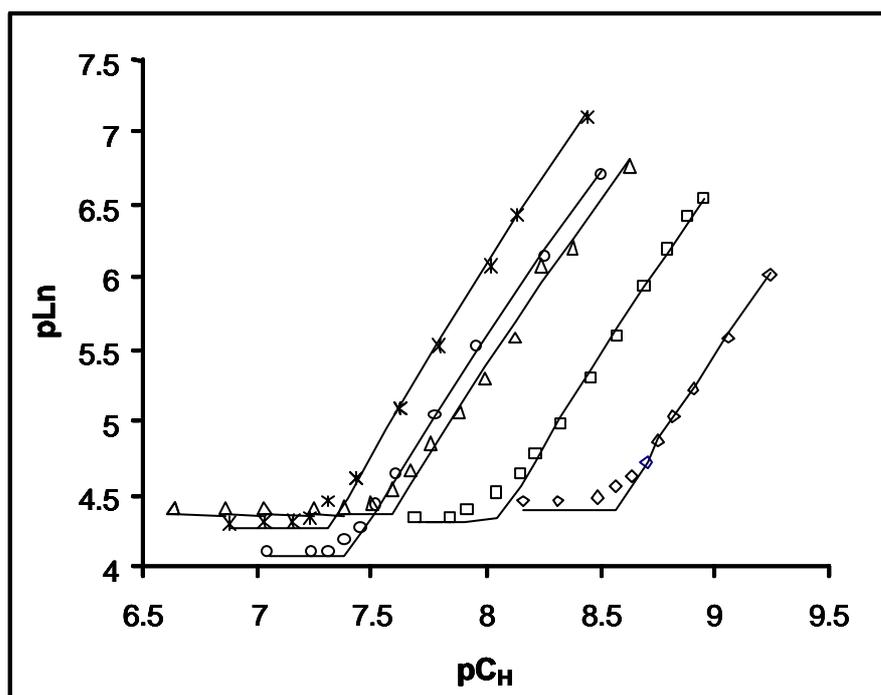


Figura 3.11. Diagramas pL_n - pC_H de \diamond La, \square Pr, \triangle Eu, \circ Er y $*$ Lu en fuerza iónica 1M de NaCl a 303 K. Las curvas con línea continua se obtuvieron por la ecuación del polinomio de solubilidad (ecuaciones, 38 y39).

La tabla 3.8 presenta los valores de pC_H y pL_n donde se observan las zonas no saturada y saturada. De acuerdo con esos datos, conforme aumenta el número atómico disminuye el pC_H de precipitación. Este comportamiento puede ser atribuido a las propiedades ácido-base de los elementos.

Los términos acidez y basicidad han sido definidos por diferentes autores, Moeller en 1945 empleó el término “basicidad” aplicado a los elementos metálicos y sus compuestos para explicar una variedad de fenómenos, entre ellos la magnitud con la que las sales de un metal se hidrolizan en soluciones acuosas. Todos estos fenómenos involucran directamente o indirectamente a las atracciones relativas de los iones metálicos por los electrones o los

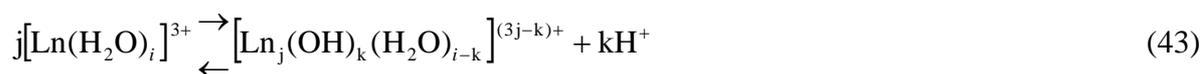
aniones y se manifiestan en el comportamiento ácido-base, todo esto basado en la definición de Usanovich. (Moeller y Kremers, 1945; Huheey, 2001). Con base a estas consideraciones, Moeller y Kremers (1945) concluyeron que la basicidad disminuye de la siguiente manera: La, Ce(III), Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Tabla 3.8. Valores de pC_H y pLn , donde se encuentran la zona no saturada y la saturada

Elemento	ZONA NO SATURADA		ZONA SATURADA	
	pC_H	pLn	pC_H	pLn
La	2.46 – 8.47	3.97 – 4.39	8.47 – 9.23	4.39 – 6.02
Pr	2.53 – 8.05	3.97 – 4.32	8.05 – 8.95	4.32 – 6.54
Eu	2.54 – 7.58	4.02 – 4.37	7.58 – 8.62	4.37 – 6.77
Er	3.43 – 7.38	4.00 – 4.07	7.38 – 8.51	4.07 – 6.71
Lu	2.53 – 7.22	3.93 – 4.27	7.22 – 8.44	4.27 – 7.10

Por otro lado, la acidez y la basicidad de los cationes se ha relacionado con el tamaño y la magnitud de la carga (Huheey, 2001). Se ha comprobado que las relaciones carga-tamaño grandes para los cationes dan un incremento en la energía de hidratación. Estrechamente relacionada con la hidratación y de hecho, inseparable de ellas, está el fenómeno de la hidrólisis. En general se habla de hidratación si no sucede una reacción más allá de la coordinación de las moléculas de agua con el catión.

En el caso de las reacciones de hidrólisis, la acidez del catión (relación carga-tamaño) es tan grande que causa la ruptura de los enlaces H—O con ionización del hidrato y producción de iones hidronio (Huheey, 2001) en soluciones muy diluidas. A valores de pH mayores de 6, los lantánidos se hidrolizan y pueden formar especies mononucleares y polinucleares dependiendo de la concentración con la que se trabaje, la reacción es compleja y se puede representar de la siguiente manera (Bünzli, 1998):



Los cationes que hidrolizan más fácilmente son los de menor tamaño o con una carga alta o ambos, esto es que aumenta con la densidad de la carga catiónica z^2/r . De manera sencilla, este comportamiento se puede explicar debido a la influencia de la carga positiva del ion metálico para polarizar suficientemente las moléculas del agua y liberar a los protones. (Rizkalla y Choppin, 1994).

En la tabla 3.9 se observa que los valores de solubilidad y del producto de solubilidad disminuyen con el radio iónico y la primera constante de hidrólisis aumenta al aumentar la relación z^2/r . Entre mayor sea esta relación, se favorece la hidrólisis, y en el caso de los lantánidos, el lutecio hidroliza más fácilmente por ser el de mayor densidad z^2/r y por lo tanto su pH de precipitación es el menor que para los otros elementos que son de mayor tamaño. La determinación de pH de precipitación, la solubilidad y el producto de solubilidad se pueden utilizar en la medida relativa de las propiedades ácido-base de dichos elementos. El cálculo de la solubilidad se presenta en el apéndice 1.

Tabla 3.9. Resultados que se obtuvieron de \log^*K_{ps} y $\log^*\beta_1$ por el método gráfico, en el cual se utilizó el polinomio de solubilidad, junto con el radio iónico, la relación carga-tamaño y el pC_H de inicio de precipitación.

Ln^{3+}	Radio iónico N C: 9	z^2/r N C :9	pC_H Precipitación	Método gráfico, polinomio de solubilidad			Ley de Hess	$s, 10^{-6}M$
				\log^*K_{ps}	$\log^*\beta_1$	U	$\log K_{ps}$	
La	1.216	7.40	8.47	21.15	-8.86	0.048	-19.53	7.78
Pr	1.179	7.63	8.05	19.75	-8.53	0.073	-20.92	3.40
Eu	1.120	8.04	7.58	18.44	-8.31	0.068	-22.24	1.52
Er	1.062	8.48	7.38	18.06	-8.10	0.044	-22.62	1.26
Lu	1.032	8.72	7.22	17.63	-8.05	0.073	-23.05	0.96

El $\log K_{ps}$ obtenido en este trabajo para el lantano es muy similar a los valores informados por Moeller y Kremers (1944) y Buckley (1944) y está dentro del orden de magnitud de los de Zid (1965), Moeller (1951) y Sadolin (1927) (ver tabla 1.7), aunque éstos fueron obtenidos a diferente temperatura y fuerza iónica. Por el contrario, el valor reportado por Kragten y Decnop-Weever (1987), determinado en fuerza iónica 1M de $NaClO_4$ a 294.5 K, es mayor casi en un orden de magnitud. En cuanto al $\log K_{ps}$ del erbio está dentro del orden de magnitud de los valores reportados por Moeller y Kremers (1944) y de Buckley (1944). El \log^*K_{ps} es semejante al reportado por Kragten y Decnop-Weever (1983) (ver tabla 10). El $\log K_{ps}$ para el lutecio es similar al reportado por Moeller y Kremers (1944). Los valores de $\log K_{ps}$ para praseodimio y europio obtenidos en este trabajo son diferentes a los encontrados en la literatura (Tablas 1.8 y 1.9 respectivamente).

Los valores de $\log K_{ps}$ y de $\log^* K_{ps}$ obtenidos en este trabajo junto con aquellos reportados por Moeller y Vogel (1951) y Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987) se trazaron como una función del inverso del radio iónico como se muestra en las figuras 3.12 y 3.13, respectivamente. Estos radios fueron tomados de la tabla 1.1 para un número de coordinación igual a 9.

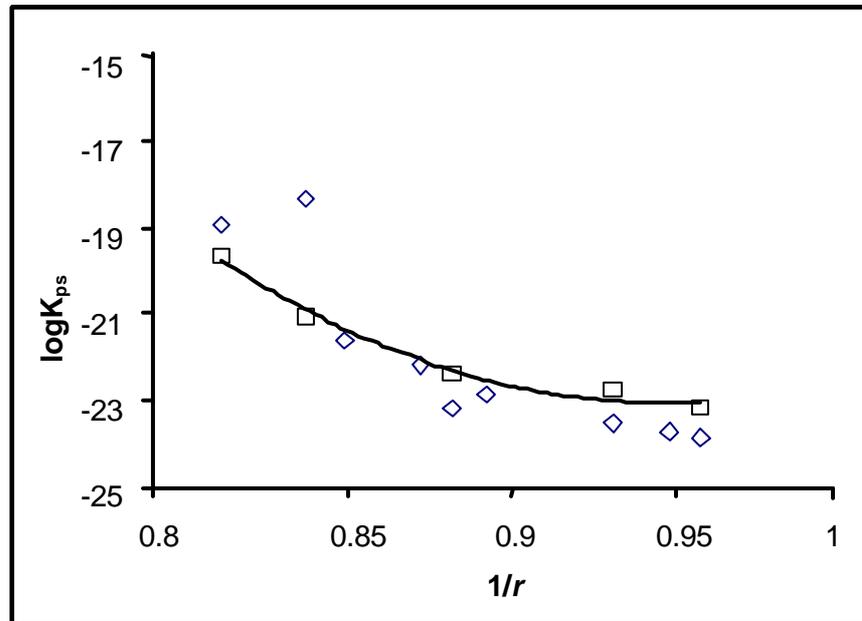


Figura 3.12. $\log K_{ps}$ como una función del inverso del radio iónico. \diamond Moeller-Vogel (1951) y \square este trabajo.

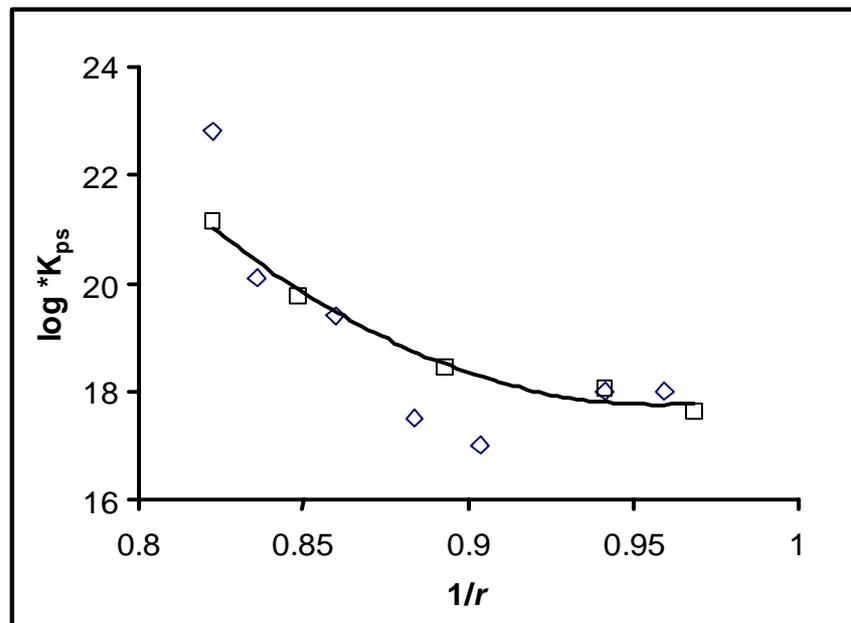


Figura 3.13. $\log^* K_{ps}$ como una función del inverso del radio iónico. \diamond Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987), \square este trabajo.

Esas figuras muestran que los valores pueden ajustarse con una ecuación polinómica de segundo grado, aunque algunos de ellos son diferentes. Moeller y Vogel (1951) determinaron un valor inesperado para el caso del praseodimio (Figura 3.12) y lo atribuyeron a las impurezas de las muestras utilizadas para la experimentación. En general, los valores de Moeller y Vogel son similares a los encontrados en este trabajo a pesar de la diferencia del medio, fuerza iónica y temperatura. Los estudios realizados por Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987) se realizaron en la misma fuerza iónica que la de este trabajo aunque en diferente medio (NaClO₄) y temperatura (298 K). Los únicos elementos en común en ambos trabajos, fueron lantano y erbio. El valor obtenido para el lantano es diferente en casi un orden de magnitud del reportado por Kragten y Decnop-Weever (1987) mientras que los valores para el erbio son similares.

Las ecuaciones polinómicas que se obtuvieron con los resultados experimentales de este trabajo fueron:

$$\log K_{ps} = 179.17*(1/r)^2 - 343.19*(1/r) + 141.42 \quad (r = 0.992) \quad (44)$$

$$\log *K_{ps} = 179.52*(1/r)^2 - 343.79*(1/r) + 182.35 \quad (r = 0.992) \quad (45)$$

Donde $1/r$ es el inverso del radio iónico de los lantánidos en estado trivalente y número de coordinación 9.

En la tabla 3.10 se presentan los valores de $\log K_{ps}$ calculados para los lantánidos, obtenidos con la ecuación 44.

Tabla 3.10. Valores de $\log K_{ps}$ para los lantánidos trivalentes calculados en este trabajo (ecuación 44) y los de la literatura

Ln ³⁺	$\log K_{ps}$	Fuerza iónica y temperatura	Referencia
Ce	-21.20	I=0, 298 K	Akselrud y Spivakovskii, 1959
	-24.20	I = 0	Miranov y Odnosevtsev, 1957
	-23.0	298 K	Bondareva y Stromberg, 1955
	-20.2	298 K	Oka, 1938
	-19.8	298 K	Moeller, 1944
	-20.27	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo

Tabla 3.10. (Continuación)

Ln ³⁺	logKps	Fuerza iónica y temperatura	Referencia
Nd	-25.3	I = 0, 298 K	Buchenko, et al., 1970
	-23.92	I = 0, 293 K	Azhipa et al., 1967
	-23.9	293 K	Orhanovic, 1966
	-23.89	I = 0, 298 K	Akselrud, 1963
	-23.06	298 K	Tobias, 1956
	-21.49	298 K	Moeller, 1951
	-20.7	298 K	Moeller, 1944
	-21.20	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Pm	-34		Starik, 1958
	-21.67	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Gd	-27.5		Pokric y Branica, 1967
	-26.89	I = 0, 298 K	Akselrud, 1963
	-26.95	I = 0, 293 K	Kovalenko, 1962
	-22.74	298 K	Moelller, 1951
	-21.7	298 K	Moeller, 1944
	-22.39	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Tb	-25.8 (50 días)	I = 0, 298 K	Akselrud, 1961
	-26.3 (150 días)		
	-22.57	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Dy	-27.5	I = 0, 298 K	Pokric y Branica, 1967
	-25.0	I = 0, 293 K	Kovalenko et al., 1966
	-23.6	293 K	Orhanovic et al. 1966
	-27.90	293 K	Kovalenko, 1964
	-22.71	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Ho	-25.7 (50 días)	I = 0, 298 K	Akselrud, 1961
	-26.6 (150 días)		
	-22.81	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Tm	-23.5	293 K	Moeller, 1944
	-22.91	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo
Yb	-25.06	I = 0, 293 K	Azhipa, 1967
	-28.4		Pokric, 1967
	-25.1	293 K	Orhanovic, 1966
	-23.6	298 K	Moeller, 1951
	-23.5	298 K	Moeller, 1944
	-22.92	I = 1 M , NaCl, 303 K	Este trabajo

En pocos casos se encontró una coincidencia del medio y la fuerza iónica con el producto de solubilidad calculado en el presente trabajo. Además, la gran diversidad de valores reportados y el hecho de que no en todos los casos se den las coincidencias experimentales hacen difícil una comparación de los valores.

Para el cerio, el valor calculado de -20.27 es cercano al reportado por Oka en 1938. Para neodimio el valor de -21.20 sólo se puede comparar con el calculado por Moeller de -21.49 en 1951, aunque, hay una diferencia casi de media orden de magnitud. En el caso del prometio no hay suficientes datos para realizar una comparación y el único valor reportado por Starik en 1958 que es de -34 , es muy bajo comparado con el obtenido en este trabajo de -21.67 . Para gadolinio el valor calculado en este estudio de -22.39 esta dentro del orden de magnitud con el reportado por Moeller de -22.74 en 1951. El producto de solubilidad para el terbio no se puede comparar con los de la literatura ya que son valores pequeños porque fueron calculados con precipitados viejos, de 50 y 150 días (Akselrud, 1961). Para el disprosio, los valores de la literatura son muy pequeños y el más cercano es el de Orhanovic en 1966 de -23.6 que es diferente en casi una unidad de magnitud del -22.71 obtenido en este trabajo. Para el holmio, al igual que el terbio, los valores de la literatura fueron obtenidos a partir de precipitados viejos de 50 y 150 días y la diferencia entre el valor calculado en este trabajo es casi 3 órdenes de magnitud. Para el tulio sólo hay reportado un valor y es el de -23.5 calculado por Moeller en 1944, sin embargo, es media orden de magnitud diferente al calculado de -22.91 para este trabajo. Por último, el valor calculado del terbio por Moeller en 1944 y 1951, de -23.6 y -23.5 respectivamente, la diferencia es más de media orden de magnitud.

De una manera general puede decirse que las diferencias en las medidas del producto de solubilidad pueden atribuirse a la fuerza iónica, temperatura y principalmente a los tiempos de añejamiento de los sólidos, el cual no siempre se encuentra especificado en la literatura.

3.5 Determinación de la primera constante de hidrólisis de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaCl. (Ramírez-García et al., 2003b)

En la figura 3.14 se muestran las curvas típicas de las titulaciones del La, Pr, Eu, Er y Lu, valoradas con soluciones de hidróxido de sodio.

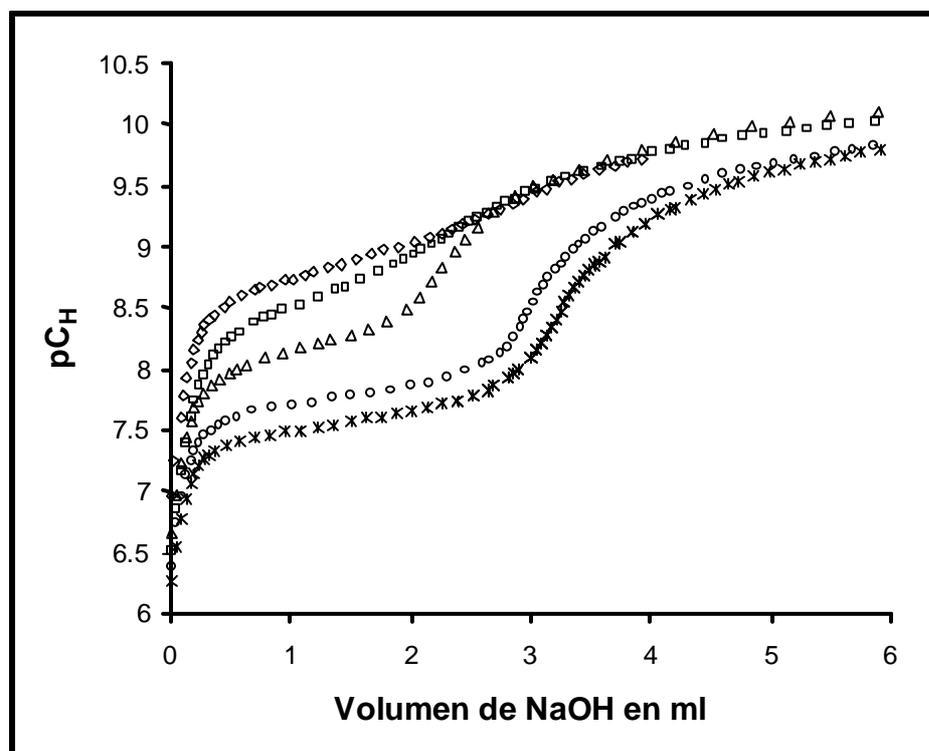


Figura 3.14 Curvas típicas de titulación del ◇lantano, □praseodimio, △europio, ○erbio y *lutecio en medio de fuerza iónica 1M de NaCl. $[\text{NaOH}] = 2.64 \times 10^{-3}$, 2.61×10^{-3} , 2.67×10^{-3} , 2.59×10^{-3} y 2.57×10^{-3} M respectivamente.

Los datos de las valoraciones de la zona no saturada se utilizaron para determinar la primera constante de hidrólisis, los datos se trataron de dos maneras, con el programa de computo SUPERQUAD y con el método gráfico utilizando el número promedio de ligandos (ecuación 14).

La figura 3.15 muestra las curvas de \bar{n} como una función del pC_H para La, Pr, Eu, Er y Lu. De acuerdo al estudio realizado por Nair en 1982, se utilizó la concentración de 1×10^{-4} M de los lantánidos para trabajar dentro de la zona mononuclear. En la figura se observa como se ajustan las curvas calculadas, representadas por la línea continua, a las obtenidas experimentalmente.

En la tabla 3.11 se presentan los valores del $\log^*\beta_1$ obtenidos con el programa de cómputo SUPERQUAD y con el número promedio de ligandos. La suma de los residuales U_n más baja para este trabajo fue de .00034 para el europio.

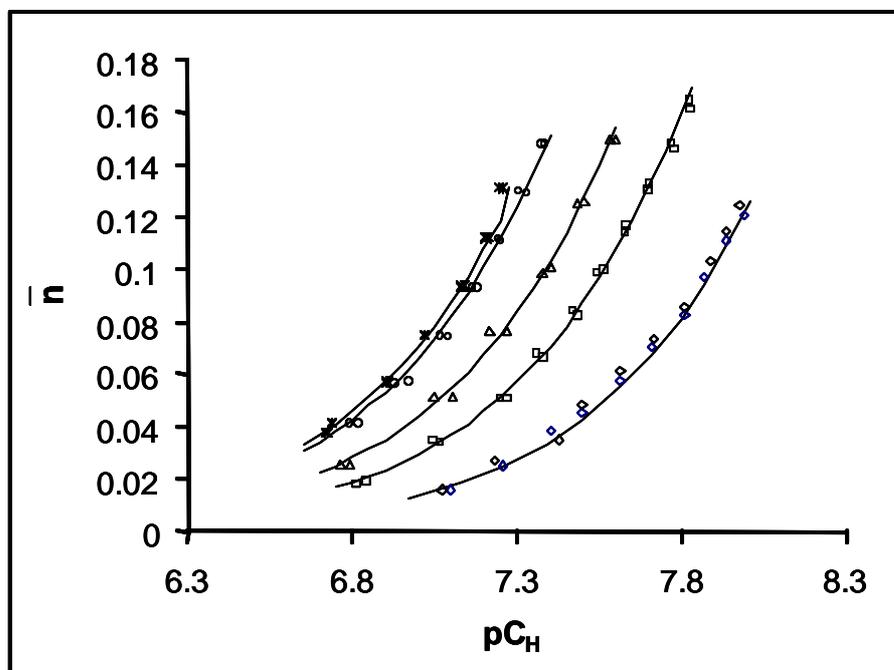


Figura 3.15 El número promedio de ligandos como una función del pC_H para \diamond La, \square Pr, \triangle Eu, \circ Er y $*$ Lu en un medio de fuerza iónica 1M de NaCl a 303K.

Tabla 3.11.- Valores de $\log^*\beta_1$ determinados con un método gráfico y con el programa de cómputo SUPERQUAD en medio de fuerza iónica 1M de NaCl a 303K.

Ln^{3+}	No. de puntos.	Método gráfico del número promedio de ligandos		Programa de cómputo SUPERQUAD		
		$\log^*\beta_1$	U_n	$\log^*\beta_1$	σ	χ^2
La	31	-8.86 ± 0.05	$0.00069 \pm 6 \times 10^{-5}$	-8.87 ± 0.03	1.5	14
Pr	42	-8.52 ± 0.01	$0.00058 \pm 4 \times 10^{-5}$	-8.58 ± 0.02	1.2	36
Eu	21	-8.34 ± 0.02	$0.00034 \pm 6 \times 10^{-5}$	-8.35 ± 0.03	1.6	20
Er	21	-8.16 ± 0.02	$0.00082 \pm 8 \times 10^{-5}$	-8.18 ± 0.03	1.1	13
Lu	28	-8.12 ± 0.01	$0.00058 \pm 3 \times 10^{-5}$	-8.12 ± 0.02	1.0	11

No es fácil comparar las constantes de hidrólisis determinadas en este trabajo con aquellos reportados en la literatura, debido a que se realizaron en diferentes condiciones experimentales. El valor para el lantano (-8.86) está en el mismo orden de magnitud del reportado por Kragten y Decnop-Weever(1987) (-8.6) en fuerza iónica 1M de NaClO₄ a 294.5 K. Para el praseodimio el valor (-8.55) es similar a aquellos reportados por R. Tobias y A. Garrett(1956) (-8.5), Ciavata et al. (1989) (-8.74) y G. D. Klungness y R. H. Byrne(2000) (-8.62) en 0.7 M NaClO₄ de fuerza iónica. Con respecto al valor encontrado para europio (-8.33), éste es similar al reportado por Nair et al. (1982) (-8.12) y Lundqvist(1982) (-8.1), las cuales fueron determinadas en la misma fuerza iónica pero en diferentes medios y temperaturas. La primera constante de hidrólisis para el erbio (-8.14) es similar al valor calculado por Frolova et al. (1966) (-8.26) en 0.3M de NaCl a 298 K. Finalmente, el valor para el lutecio (-8.09) es similar a aquellos reportados por Frolova et al. (1966) (-8.10, 8.02) y por Smith y Martell (1976) (-8.17), éste último, calculado con una relación empírica.

3.6 Determinación de la primera constante de hidrólisis del lutecio en 1M de NaCl a 303K por el método de extracción con disolventes

El sistema de extracción con disolventes utilizado en este trabajo consistió en utilizar como fase acuosa una solución NaCl a fuerza iónica 1M, en presencia de un agente competitivo (DG²⁻) y como fase orgánica una solución de HDBM (8.0 X 10⁻⁵ M en medio ácido y 1.8 X 10⁻² M en medio básico) y de TOPO (1.6 X 10⁻² M en medio ácido) en benceno. La concentración de lutecio que se utilizó fue de 6.6 X 10⁻⁷ M y estuvo marcado con ¹⁷⁷Lu. Este sistema se aplicó a la determinación de la primera constante de hidrólisis del lutecio en una atmósfera libre de CO₂. $\beta_{Lu,DG}$ y $\beta'_{Lu,DG}$ fueron determinadas mediante las ecuaciones siguientes:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{Lu,DG}}{D_0} [DG^{2-}] \quad (19)$$

$$\frac{1}{D_2} = \frac{1}{D_3} + \frac{\beta'_{Lu,DG}}{D_3} [DG^{2-}] \quad (25)$$

La $\beta_{\text{Lu,DG}}$ debe obtenerse en ausencia de hidrólisis (se escogieron valores de pC_H cercanos a 3); mientras que la constante de estabilidad condicional, $\beta'_{\text{Lu,DG}}$; se debe obtener en un medio tal que la primera especie de hidrólisis esté presente. La $\beta'_{\text{Lu,DG}}$ fue determinada, además, con valores de pC_H tales que la precipitación del lutecio no fuera apreciable. La figuras 3.17 y 3.18 muestran las gráficas típicas de $1/D$ versus $[\text{DG}^{2-}]$. La concentración del ión diglicolato en las soluciones fue calculada teniendo en cuenta la cantidad de ácido diglicólico agregado a la fase acuosa, el valor de las constantes de disociación a la fuerza iónica de trabajo y los pC_H medidos en la fase acuosa, después de la extracción, para cada lote de experimentos. Las constantes de la disociación de ácido diglicólico fueron determinadas previamente por titulación potenciométrica en un medio de fuerza iónica 1M de NaCl y a 303 K. Los valores obtenidos fueron $\text{pK}_1 = 2.53 \pm 0.01$ y $\text{pK}_2 = 3.74 \pm 0.01$. Ambos valores son similares a los encontrados en la literatura. (Grenthe, 1963).

Los valores para $\beta_{\text{Lu,DG}}$ y $\beta'_{\text{Lu,DG}}$ se muestran en la tabla 3.13. Es importante hacer notar que la cantidad de DG^{2-} usada como un ligando competitivo en la extracción de lutecio, en los medios ácidos y básicos, debe ser suficiente para formar a la especie LuDG^+ .

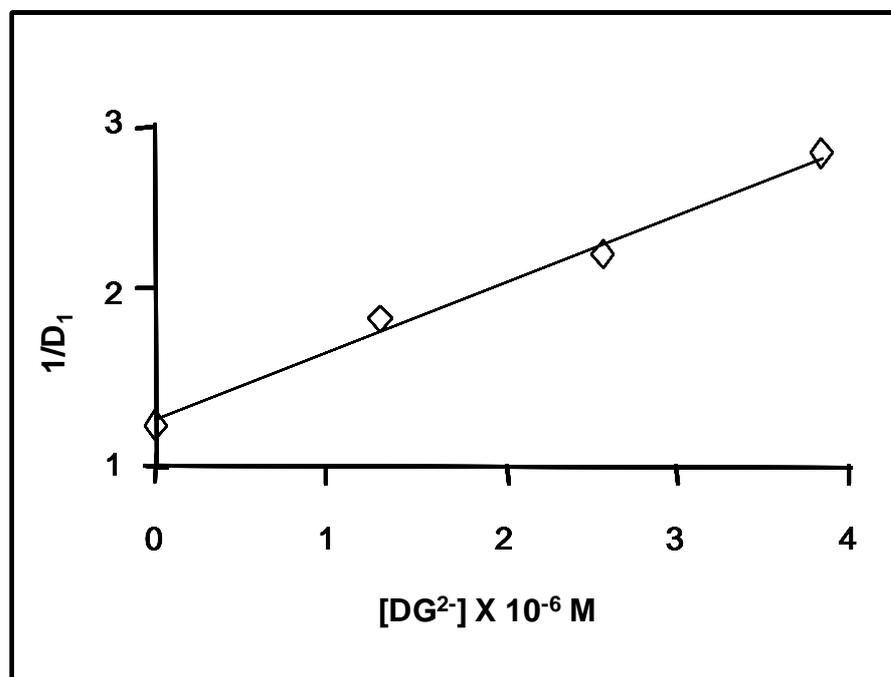


Figura 3.17. $1/D_1$ como una función de la concentración de los iones diglicolato,

$$\text{pC}_\text{H} = 3.20$$

$$1/D_1 = 404481[\text{DG}^{2-}] + 1.2671$$

$$(r = 0.996)$$

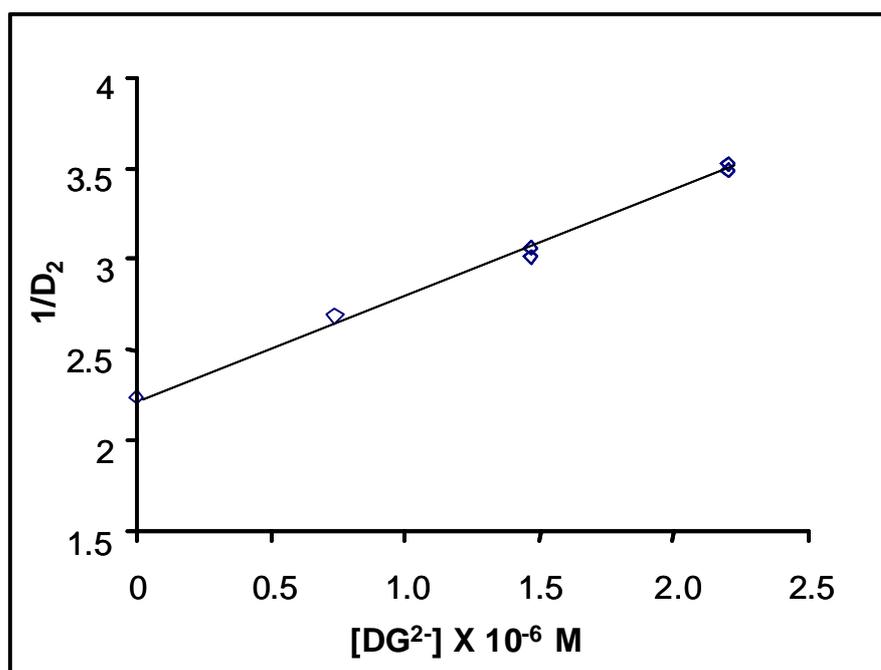


Figura 3.18. $1/D$ como una función de la concentración de los iones diglicolato,

$$pC_H = 7.12 \quad 1/D_2 = 589763[DG^{2-}] + 2.2135 \quad (r = 0.984)$$

El valor para $\beta_{Lu,DG}$ en 1M de NaCl a 303K es 3.2×10^5 , el cual puede compararse con un valor informado previamente (Grenthe, 1963) ($4.34 \pm 0.11 \times 10^5$) en medio 1M de NaClO₄, a 293 K. La diferencia puede explicarse por la temperatura y la naturaleza de los aniones. Por consiguiente, la identidad de la especie LuDG⁺ pudo ser confirmada. Los valores de $\beta'_{Lu,DG}$ eran más bajos que los de $\beta_{Lu,DG}$, tal y como era esperado por la hidrólisis en el medio.

Finalmente, la primera constante de hidrólisis del lutecio se calculó con la ecuación 28 como sigue:

$$\beta_1 = \frac{\beta_{Lu,DG} - 1}{\beta'_{Lu,DG} [OH^-]} \quad (28)$$

$$\log^* \beta_1 = \log \beta_1 - \log K_w \quad (46)$$

Tabla 3.13 pC_H , $\beta_{Lu,DG}$ y $\beta'_{Lu,DG}$ en cada lote de experimentos de la extracción con disolventes.

pC_H	[OH]	$\beta_{Lu,DG}$	$\log \beta_{Lu,DG}$	$\beta'_{Lu,DG}$	$\log \beta'_{Lu,DG}$
3.0		319217	5.50		
7.12	3.63×10^{-7}			251939	5.40

El $\log^* \beta_1$ obtenido con el método de extracción con disolventes, en un medio 1M de NaCl, a 303 K fue -7.93 ± 0.20 . Ese valor es mayor que los obtenidos por el método potenciométrico en 1M de NaCl (-8.12 ± 0.01) con el número promedio de ligandos, -8.12 ± 0.02 con el programa de cómputo SUPERQUAD y muy cercano con el obtenido por el polinomio de solubilidad (-8.05).

3.7. Comparación de los valores obtenidos de $\log^* \beta_1$ con los diferentes métodos

La tabla 3.14 permite comparar los valores de $\log^* \beta_1$, obtenidos con los diversos métodos. Tal como se observa, los valores son similares en todos los casos por lo que los hace confiables. En particular el método gráfico con el polinomio de solubilidad requiere de un algoritmo que permita calcular la desviación estándar para cada uno de los estimadores. Por lo que el promedio de $\log^* \beta_1$ para cada uno de los elementos se obtuvo al considerar los valores de $\log^* \beta_1$ obtenidos por el polinomio de solubilidad, el número promedio de ligandos y el programa de cómputo SUPERQUAD, sin considerar la desviación estándar de cada uno de ellos.

Para obtener el valor promedio del $\log^* \beta_1$ de lutecio, se consideró el valor obtenido por el método de extracción con disolventes aunque su desviación estándar es muy alta.

Tabla 3.14. Comparación de los valores de $\log^*\beta_1$, obtenidos con los diversos métodos.

Ln^{3+}	Polinomio de solubilidad	Número promedio de ligandos	Programa de cómputo SUPERQUAD	Extracción con disolventes	Promedio
La	-8.86	-8.86 ± 0.05	-8.87 ± 0.03		-8.86
Pr	-8.53	-8.52 ± 0.01	-8.58 ± 0.02		-8.54
Eu	-8.31	-8.34 ± 0.02	-8.35 ± 0.03		-8.33
Er	-8.10	-8.16 ± 0.02	-8.18 ± 0.03		-8.11
Lu	-8.05	-8.12 ± 0.01	-8.12 ± 0.02	-7.93 ± 0.20	-8.06

En las figuras 3.19 a la 3.23 se muestran los diagramas de distribución de especies de La, Pr, Eu, Er y Lu, en el sistema de estudio. Esos diagramas fueron construidos a partir de los valores promedio de la primera constante de hidrólisis (Tabla 3.14) las constantes del producto de solubilidad (Tabla 3.4) y la constante de ionización del agua a 303K en 1M de NaCl.

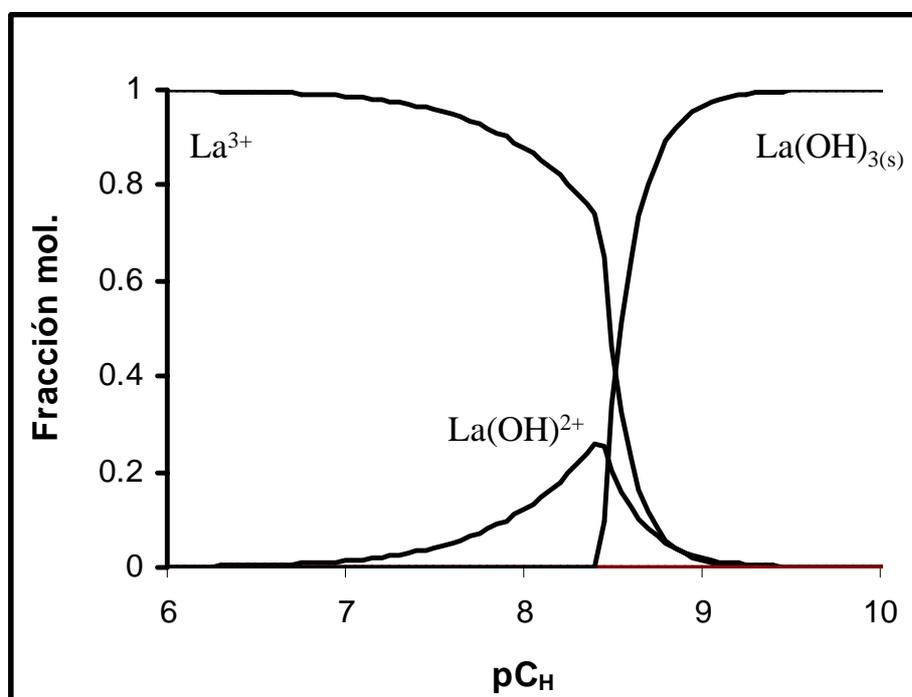


Figura 3.19. Diagrama de distribución de las especies químicas del lantano, en el medio 1M de NaCl, a 303K.

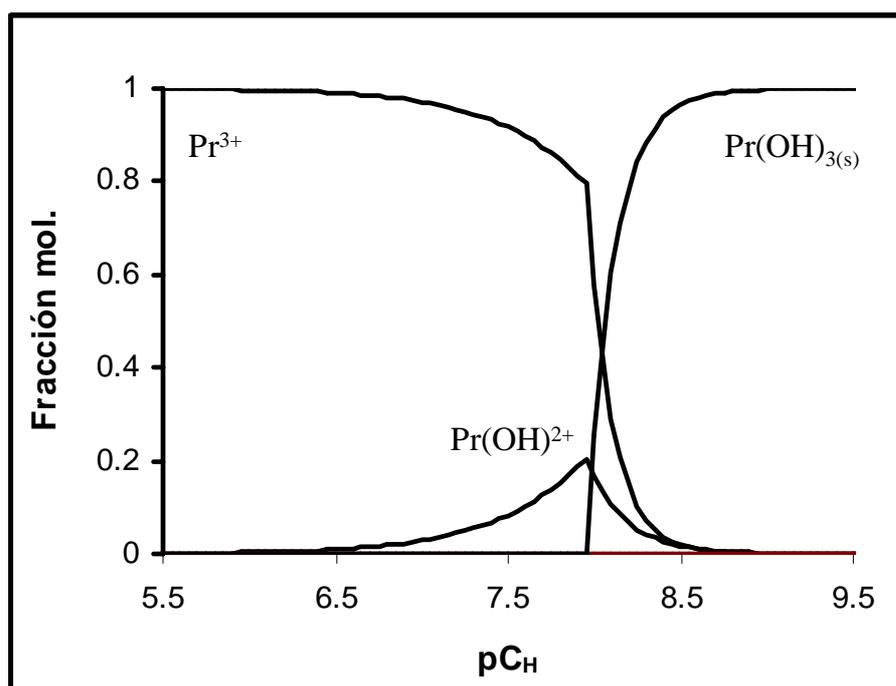


Figura 3.20. Diagrama de distribución de las especies químicas del praseodimio, en el medio 1M de NaCl, a 303K

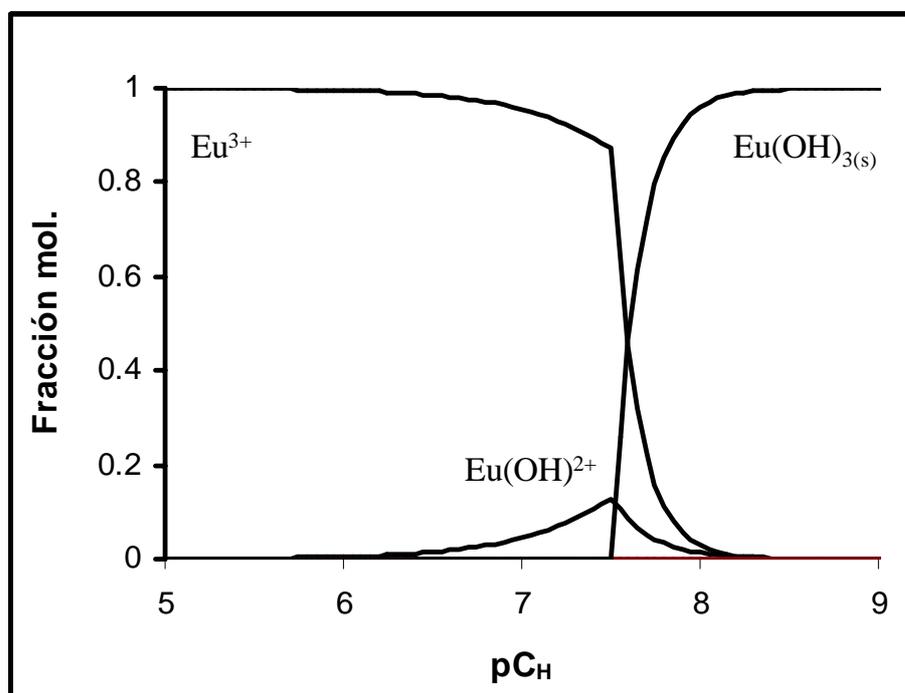


Figura 3.21. Diagramas de distribución de las especies químicas del europio en el medio 1M de NaCl a 303 K.

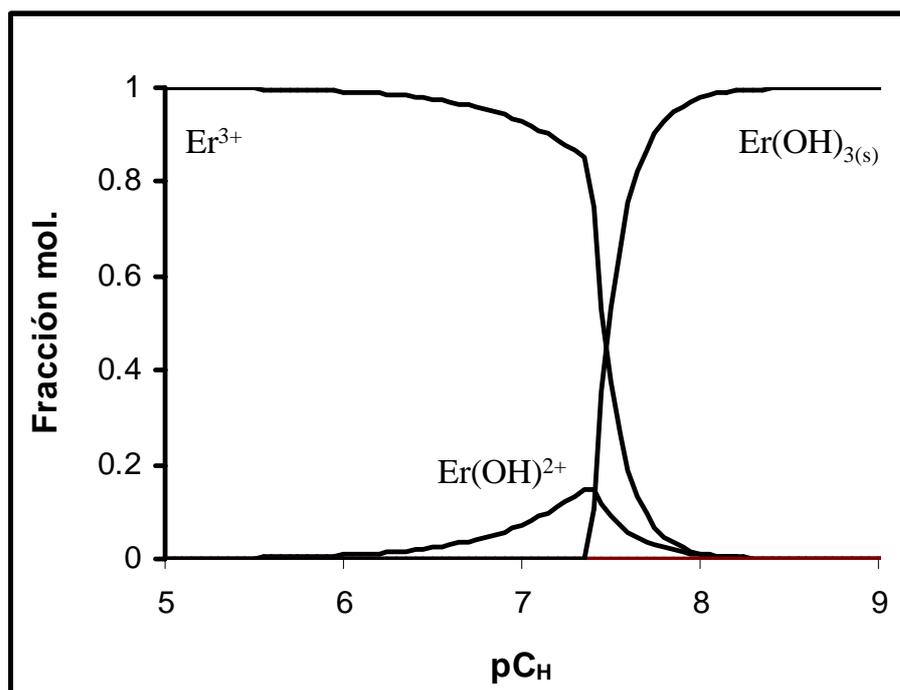


Figura 3.22. Diagrama de distribución de las especies químicas del erbio, en el medio 1M de NaCl, a 303K.

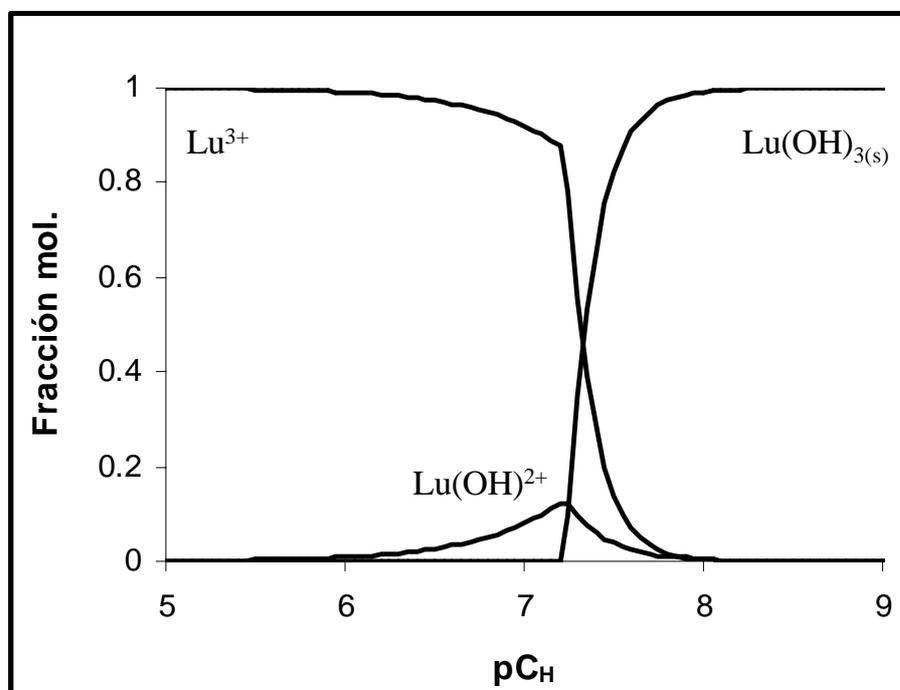


Figura 3.23. Diagrama de distribución de las especies químicas del lutecio, en el medio 1M de NaCl, a 303K.

En los diagramas de distribución de las figuras 3.19 a la 3.23, se observa que el pCH de inicio de presipitación, indica el máximo de la fracción de la especie $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ y que esta fracción es importante antes de la presipitación, sin llegar a predominar.

El pCH para el cual se alcanza el 1% de la fracción de la especie $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ disminuye con respecto a la relación z^2/r . Así, para el lantano decho pCH es de 6.9, para el praseodimio de 6.55, para el europio de 6.35, para el erbio de 6.15 y por último el de lutecio de 6.10. Esta tendencia es la misma que la obtenida para el pCH de presipitación (Tabla 3.9).

3.8. Comparación de los valores obtenidos de $\log^*\beta_1$ con los reportados por Klungness y Byrne, y Kragten y Decnop-Weever.

Klungness y Byrne (2000) determinaron la primera constante de hidrólisis $\log^*\beta_1$ para la serie de los lantánidos excepto el prometio y Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987), para el lantano, cerio, neodimio, samario, erbio e iterbio. Para compararlos, esos valores se graficaron como una función del número atómico, tal como se muestra en la figura 3.16. Se observa que los valores de Kragten y Decnop-Weever (1978, 1979, 1980, 1982, 1983, 1984, 1987) son mayores que el resto. En general, las diferencias de los datos de esa figura podrían atribuirse a las condiciones experimentales como la temperatura, medio y concentración del lantánido. Este último parámetro fue alto en algunos casos (Kragten, 1978,1979,1980, 1984) como para haber permitido la formación de especies polinucleares. Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los determinados por Klungness y Byrne (2000) en 0.7M NaClO_4 , 298 K.

Los valores experimentales de este trabajo se pueden ajustar con la siguiente ecuación polinómica (47).

$$\log^*\beta_1 = -36.81*(1/r) + 71.44*(1/r) + 42.69 \quad (r = 0.991) \quad (47)$$

donde $1/r$ es el número atómico del lantánido trivalente y número de coordinación de 9.

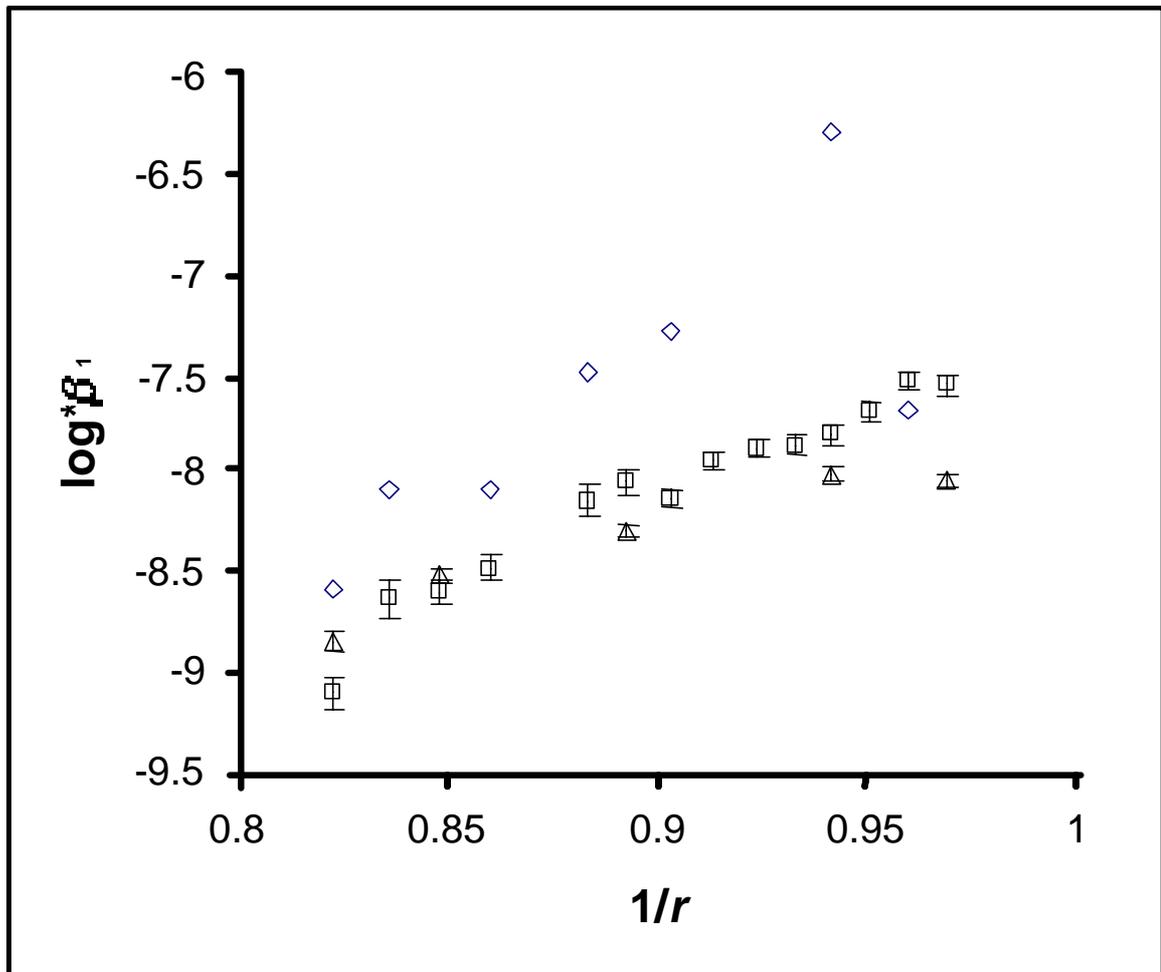


Figura 3.16 $\log^*\beta_1$ como una función del radio iónico. \diamond Kragten and Decnop-Weever(1978-1987), \square Klungness and Byrne(2000) y \triangle este trabajo.

En la tabla 3.12 se muestran los valores de $\log^*\beta_1$ calculados con la ecuación 47 y los de la literatura.

Tabla 3.12. Valores de $\log^*\beta_1$ calculados con la ecuación (47) y los de la literatura.

Elemento	$\log^*\beta_1$	Medio	T, K	Método	Referencia
Ce	-8.1	1M NaClO ₄	298	DpMs	Kragten, 1978
	-8.70	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
Nd	-8.96	3m NaClO ₄	333	TP	Ciavatta, 1989
	-9.4	3M NaClO ₄	298		Burkov et al, 1973
	-8.5	3M NaClO ₄	298	FEM	Tobias, 1956
	-8.48	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-8.43	0.3M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-7.0	0.1 LiClO ₄	298	ED	Guillaumont, 1973
Pm	-8.37	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-6.5	0.1 LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
Gd	-8.20	3M NaClO ₄	298		Amaya, 1973
	-8.34	3M NaClO ₄	298		Amaya, 1973 ^a
	-9.2	3M NaClO ₄	298		Nguen, 1974
	-8.20	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-8.35	0.3 M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-7.1	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
	-8.45	0.1 M NaClO ₄	298		Moutte, 1969
Tb	-6.15	1M NaClO ₄	298		Bilal, 1981
	-8.15	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-8.16	0.3M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-5.20	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
Dy	-8.23	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-8.11	0.3M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-5.6	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
Ho	-8.08	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-8.04	0.3M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-5.7	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
Tm	-8.05	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-7.95	0.3M NaClO ₄	298	TP	Frolova, 1966
	-4.4	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971

Tabla 3.12. (continuación).

Elemento	$\log^*\beta_1$	Medio	T, K	Método	Referencia
Yb	-8.6	3.M NaClO ₄	293		Burkov, 1982
	-8.04	1M NaCl	303	RE	Este trabajo
	-7.92	0.3M NaClO ₄	293	TP	Frolova, 1966
	-4.3	0.1M LiClO ₄		ED	Guillaumont, 1971
	-7.76	0.05M NaClO ₄	293	TP	Usherenko, 1972

DpMs: Diagramas de logaritmo inverso de la concentración del metal disuelto, RE; Relación empírica, TP: titulación potenciométrica, ED: Extracción con disolventes.

Los valores reportados en la literatura son muy diversos y fueron determinados en diferentes fuerzas iónicas y temperaturas, por lo que sólo se realizará una comparación entre los valores más cercanos a los obtenidos en este trabajo.

Para cerio, Kragten en 1978 obtuvo el valor de -8.1 en el medio 1M de NaClO₄, este valor es media orden de magnitud mayor que el calculado en este trabajo de -8.70. La mayoría de los trabajos reportados para neodimio y gadolinio fueron determinados en fuerza iónica 3M de NaClO₄ y uno lo fue a 0.3 M por lo que la comparación no pudo hacerse. En el caso del prometio no hay reportados muchos datos, sólo el de Guillaumont de -6.5 que es muy grande comparado con el de -8.37 calculado en este trabajo. Para terbio, disprosio, holmio tulio e iterbio los valores con lo que se pueden comparar son los determinados por Frolova en 1966 en lo que se observan diferencias de 0.1 a 0.2 unidades logarítmicas. También fueron determinados por Guillaumont (1971) pero los valores que reportó son muy grandes, particularmente en los casos de holmio, tulio e iterbio por casi 4 órdenes de magnitud. Esto se le puede atribuir al medio en el que se trabajó ya que en la mayoría de los estudios que se han realizado con el método de extracción con disolventes, han utilizado NaClO₄ y Guillaumont (1971) utilizó LiClO₄.

CONCLUSIONES

Los valores obtenidos en este trabajo de $\log^*\beta_1$ de europio en medio de NaClO_4 a fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7 M a 303 K son: -7.67 ± 0.02 , -7.91 ± 0.02 y -8.14 ± 0.02 respectivamente. Estos valores se compararon con los de la literatura, obtenidos en las mismas condiciones experimentales. Por lo que se comprobó la reproducibilidad de los valores obtenidos en ambos trabajos utilizando el método potenciométrico y diferente tratamiento de los datos.

Se construyeron los diagramas $p\text{Ln}$ versus pC_H , con los cuales se determinaron las fronteras de las zonas no saturada y la saturada, y por ende el pC_H de inicio de precipitación de La, Pr, Eu, Er y Lu que son de 8.47, 8.05, 7.58, 7.38 y 7.22 respectivamente, en el medio 1M de NaCl a 303 K. Gracias a la construcción de estos diagramas se pudo emplear por primera vez un método gráfico que utiliza al polinomio de solubilidad para determinar los valores del producto de solubilidad y de la primera constante de hidrólisis. Este método es una aportación novedosa de este trabajo de tesis en la investigación a la determinación de las constantes de hidrólisis de los lantánidos.

Los valores de la primera constante de hidrólisis de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaCl a 303K, determinados con el método potenciométrico y con el ajuste del polinomio de solubilidad a las curvas experimentales $p\text{Ln}$ versus pC_H son similares. Por lo que podemos confirmar la reproducibilidad de los valores por dos métodos, de acuerdo con las recomendaciones hechas por la IUPAC.

El sistema de extracción con disolventes con HDBM en presencia del ácido diglicólico como agente competitivo es adecuado para la determinación de la primera constante de hidrólisis del lutecio, si la experimentación se lleva a cabo en ausencia de iones carbonato, para evitar la interferencia de éstos en el proceso de hidrólisis. El valor de $\log^*\beta_1$ obtenido por este método (-7.93 ± 0.20) y los obtenidos por el programa SUPERQUAD (-8.12 ± 0.01), por el número promedio de ligandos (-8.12 ± 0.02) y por el polinomio de solubilidad (-8.05), determinados en la mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica, son parecidos entre ellos, tomando en cuenta los valores de las desviaciones estándar.

Se mostró que en el cálculo de la solubilidad para los lantánidos debe preferirse un tratamiento matemático que considere un modelo de dos equilibrios para obtener un mejor cálculo de solubilidad, ya que con el tratamiento simplificado se obtiene una aproximación subestimada de dicho cálculo.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

El presente trabajo estuvo enfocado sólo a cinco de los elementos del grupo, pero resulta interesante determinar los valores de las constantes de hidrólisis y del producto de solubilidad para el resto de los elementos de toda la serie en las mismas condiciones y también en distintos medios y fuerzas iónicas.

Otro aspecto de interés es incluir en el método gráfico del polinomio de solubilidad un algoritmo que calcule la desviación estándar de cada uno de los estimadores. Con el propósito de proporcionar datos estadísticos a los valores calculados.

Abundar en el comportamiento de la primera constante de hidrólisis de los lantánidos en los medios de perclorato y cloruro de sodio a la misma fuerza iónica y temperatura, ya que es interesante comprobar si los iones cloruro interfieren en la hidrólisis.

Con respecto al método de extracción con disolventes es necesario hacer un estudio para comprobar que el TES no forme especies químicas con el lantánido, ya que esto podría ser la causa de la desviación estándar tan grande, del valor de la constante de hidrólisis.

Es importante e interesante realizar un estudio a concentraciones altas para determinar las constantes de hidrólisis de especies polinucleares.

APÉNDICE 1

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD.

La mayoría de los cálculos referentes a la solubilidad, ignoran el gran número de aproximaciones que pueden estar involucradas (Rojas y Ramírez, 1992) y en general los cálculos se realizan con un tratamiento simplificado (Ayres, 1970; Keenan, 1969; Whittten, 1989; Moeller, 1944; Ramírez-García, 2003a) que parte de la hipótesis de la existencia de un solo equilibrio de solubilidad. Cuando existe más de uno es necesario utilizar un tratamiento que los incluya.

Para este trabajo se descartan los equilibrios con especies polinucleares, debido a que se trabajó a concentraciones suficientemente bajas (1×10^{-4} M) para evitar su formación.

La solubilidad de un hidróxido de lantánido en un disolvente es la concentración total del lantánido en una solución saturada (Laitinen y Harris, 1982; Rojas y Ramírez, 1992) y se representa con la siguiente ecuación:

$$s \equiv \sum_{i=0}^n \left[\text{Ln}(\text{OH})_i^{3-i} \right]_{(ac)} \quad \text{A1.1}$$

Habitualmente, $s = [\text{Ln}^{3+}]$ pero, teniendo en cuenta la formación de $\text{Ln}(\text{OH})_{(ac)}^{2+}$ y considerándolo como la única especie de hidrólisis soluble (ver tablas 3.5 y 3.6), se tiene que:

$$s = \left[\text{Ln}^{3+} \right]_{(ac)} + \left[\text{Ln}(\text{OH})^{2+} \right]_{(ac)} \quad \text{A1.2}$$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, la solubilidad para los lantánidos puede representarse mediante los siguientes equilibrios:

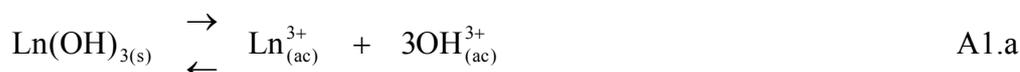




A continuación se presentan ambos casos, primeramente el simplificado (reacción A1.a) y luego el que indique la formación de $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ soluble (reacciones A1.a y b).

Caso 1: Cálculo de la solubilidad de los hidróxidos de los lantánidos a diferentes fuerzas iónicas al considerar solamente el equilibrio del producto de solubilidad

Este es un modelo que parte de la hipótesis de que sólo existe un equilibrio de solubilidad. Aquí se ocupará el de la reacción A1.a, que es el más comúnmente aceptado, aunque también podría ser utilizado el de la reacción A1.b.



inicio	n_0		
equilibrio	$n_0 - \nu s$	νs	$3\nu s$

Siendo n_0 la cantidad de sustancia inicial del trihidróxido de lantánido insoluble, ν el volumen de la solución en el equilibrio y s la solubilidad de dicho hidróxido.

De acuerdo con el equilibrio A1.a el K_{ps} se define de la siguiente manera:

$$K_{ps} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3 \quad \text{A1.3}$$

Por lo tanto, la solubilidad se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} \quad \text{A1.4}$$

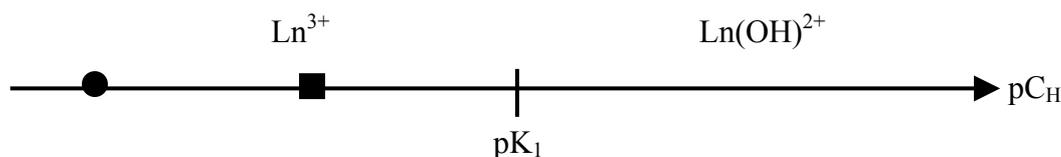
De acuerdo con la reacción A1.a, es posible calcular la concentración de OH^- en equilibrio, ya que ésta es igual a tres veces el valor de la solubilidad. Con esa concentración se obtiene el pC_{OH} y por ende el pC_{H} de saturación. El pC_{H} de neutralidad se obtiene al dividir el valor de pK_w (a la fuerza iónica en la que se trabajó) entre 2.

En la tabla A1.1 se muestra la solubilidad del europio en medios de fuerza iónica 0.02, 0.1 y 0.7 M de NaClO_4 , a 303K, calculada con la ecuación A1.4, la concentración de OH^- , el pC_{OH} , el pC_{H} de saturación, el pC_{H} de neutralidad (los valores de pK_w fueron tomados de la tabla 3.1) y el $\log^*\beta_1 \equiv pK_1$ (tabla 3.6).

Tabla A1.1. Solubilidad del europio en diferentes fuerzas iónicas
--

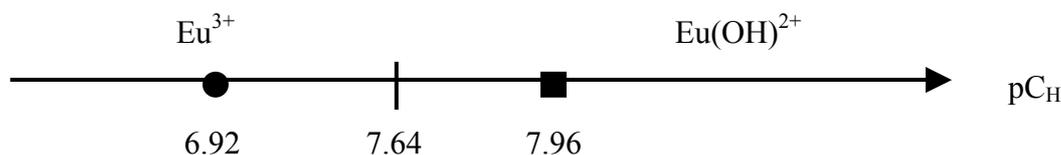
Fuerza iónica, M	Solubilidad, M	$[\text{OH}^-] = 3s$	pC_{OH}	$\text{pC}_{\text{H(sat)}}$	pC_{H} de neutralidad	pK_1
0.02	4.44×10^{-7}	1.33×10^{-6}	5.88	7.96	6.92	7.64
0.1	8.60×10^{-7}	2.58×10^{-6}	5.59	8.03	6.81	7.89
0.7	13.48×10^{-7}	4.04×10^{-6}	5.39	8.17	6.78	8.14

Este cálculo de solubilidad es valido cuando el valor del pC_{H} de saturación (■) está dentro del intervalo que forma el pC_{H} de neutralidad (●) y el valor de $\log^*\beta_1 \equiv \text{pK}_1$, tal como se ilustra en el diagrama de zonas de predominio.

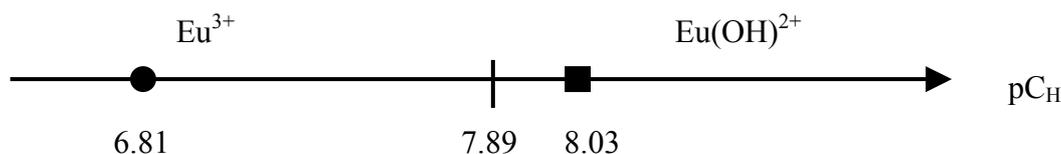


Los datos de la tabla A1.1 se ocuparon para trazar los diagramas de zonas de predominio para las fuerzas iónicas 0.02, 0.1 y 0.7M de NaClO_4 . Estos diagramas proporcionan la siguiente información:

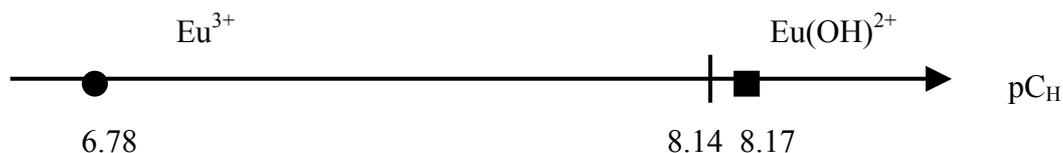
Fuerza iónica 0.02M



Fuerza iónica 0.1M



Fuerza iónica 0.7M



En los tres diagramas de zonas de predominio, en las distintas fuerzas iónicas, se observa que el pC_H de saturación no se encuentra en el intervalo que forman el pC_H de neutralidad y el $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$, sino fuera de éste; es decir, en una zona donde existe $Eu(OH)^{2+}$.

Este hecho manifiesta la importancia de considerar el equilibrio de formación del $Eu(OH)^{2+}$ en el cálculo de la solubilidad.

También se calcularon las solubilidades de La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio de fuerza iónica 1 M de NaCl con la ecuación A1.4, considerando el modelo de un solo equilibrio y los resultados se encuentran en la tabla A1.2. El pC_H de neutralidad fue de 6.78 para la fuerza iónica iónica 1M y los valores de $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$, fueron tomados de la tabla 3.14. Con los datos de la tabla A1.2 se trazaron los diagramas de zonas de predominio para cada uno de los elementos.

Tabla A1.2. Solubilidad del La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio de fuerza iónica 1M de NaCl.

Elemento	Solubilidad, M	$[OH^-] = 3s$	pC_{OH}	$pC_{H(sat)}$	pK_1
La	5.75×10^{-6}	17.3×10^{-6}	4.76	8.80	8.87
Pr	2.58×10^{-6}	7.74×10^{-6}	5.11	8.45	8.54
Eu	0.81×10^{-6}	2.43×10^{-6}	5.61	7.95	8.34
Er	0.97×10^{-6}	2.91×10^{-6}	5.54	8.02	8.16
Lu	0.76×10^{-6}	2.28×10^{-6}	5.64	7.92	8.11

Diagrama de zonas de predominio del lantano

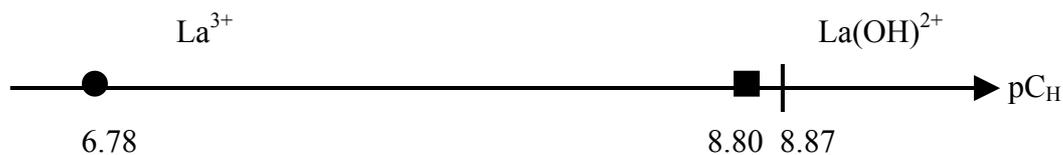


Diagrama de zonas de predominio del praseodimio

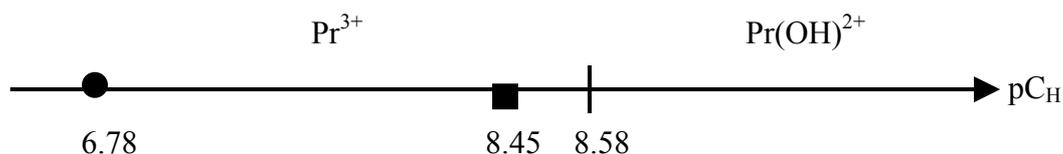


Diagrama de zonas de predominio del europio

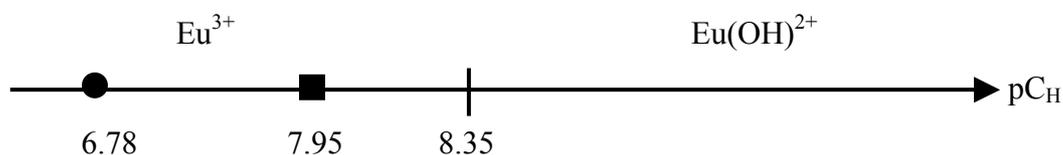


Diagrama de zonas de predominio del erbio

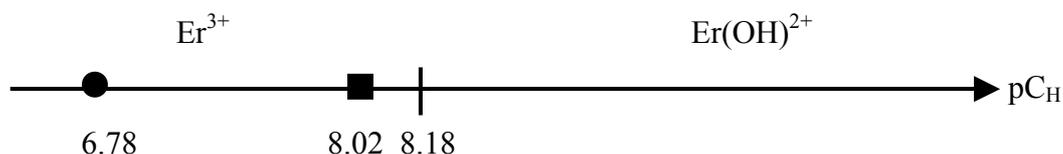
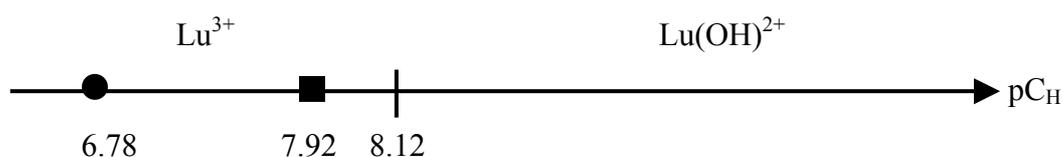


Diagrama de zonas de predominio del lutecio



En todos los diagramas de zonas precedentes ($I = 1M NaCl$), el pC_H de saturación se encuentra dentro del intervalo, que forman el pC_H de neutralidad y el $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$, por lo que en estos casos se cumple la hipótesis de que el Ln^{3+} es la especie más importante. Sin embargo ese pC_H de saturación en todos los casos se encuentra muy cercanos a los valores de $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$, con base en esto se propone un cálculo que considere la existencia de la especie $Ln(OH)^{2+}$.

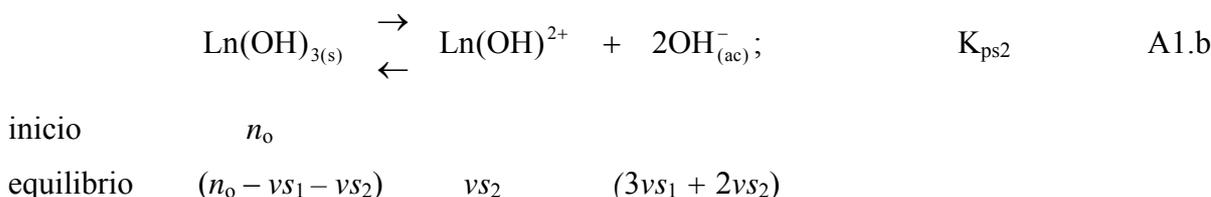
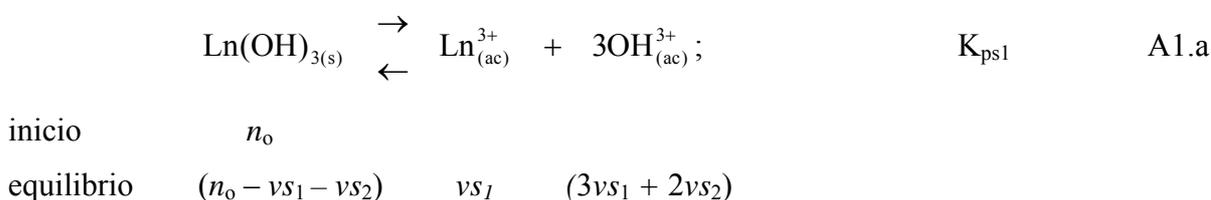
Caso 2: Cálculo de la solubilidad de los hidróxidos de los lantánidos a diferentes fuerzas iónicas al considerar los dos equilibrios de solubilidad.

El caso 2 es un modelo que considera los dos equilibrios de solubilidad, para este caso, ocuparemos los de las reacciones A1.a y A1.b.

La solubilidad para este modelo, está definida como la suma de las solubilidades obtenidas en el equilibrio A1.a (s_1) y en el equilibrio A1.b (s_2).

$$s = s_1 + s_2 \quad \text{A1.5}$$

Así, con ambos equilibrios de solubilidad, el estado de equilibrio termodinámico de la solución saturada puede expresarse de la siguiente forma:



Donde:

$$K_{ps1} = [\text{Ln}^{3+}]_{(ac)} [\text{OH}]_{(ac)}^3 = s_1 (3s_1 + 2s_2)^3 \quad \text{A1.6}$$

$$K_{ps2} = [\text{Ln(OH)}^{2+}]_{(ac)}^2 [\text{OH}]_{(ac)}^2 = s_2 (3s_1 + 2s_2)^2 \quad \text{A1.7}$$

Entonces se llega al siguiente sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$27s_1^4 + 54s_1s_2 + 36s_1^2s_2^2 + 8s_1s_2^3 = K_{ps1} \quad \text{A1.8}$$

$$9s_1^2s_2 + 12s_1s_2^2 + 4s_2^3 = K_{ps2} \quad \text{A1.9}$$

Para encontrar la solución a ese sistema de ecuaciones (A1.8 y A1.9) se utilizó el programa “Matemática” versión 4.1 y de las reacciones A1.a y A1.b, se deduce que la $[\text{OH}^-] = (3s_1 + 2s_2)$, con la cual se calcula el pC_{OH} y el pC_{H} de saturación.

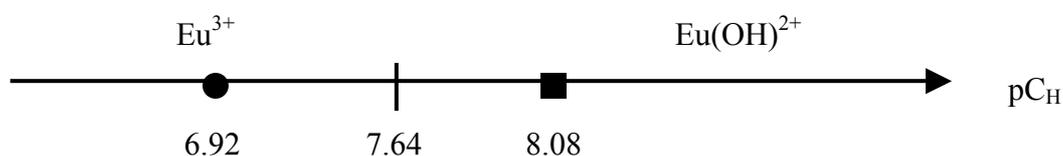
En la tabla A1.3, se muestran los resultados del cálculo de la solubilidad en el cual se considera el modelo de dos equilibrios (s_1 y s_2) para el europio en diferentes fuerzas iónicas, también se encuentra el pC_H de saturación y el $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$, tomados de la tabla 3.5.

Tabla A1.3 Solubilidad del europio en diferentes fuerzas iónicas en el medio de $NaClO_4$, considerando el modelo de dos equilibrios de solubilidad.

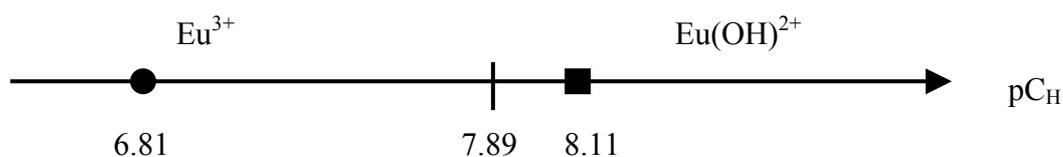
I, M	Solubilidad			$[OH^-] = 3s_1 + 2s_2$	pC_{OH}	$pC_{H(sat)}$	pK_1
	s_1	s_2	s				
0.02	2.01×10^{-7}	5.65×10^{-7}	7.66×10^{-7}	1.73×10^{-6}	5.76	8.08	7.64
0.1	5.0×10^{-7}	7.94×10^{-7}	1.29×10^{-6}	3.09×10^{-6}	5.51	8.11	7.89
0.7	8.59×10^{-7}	1.06×10^{-6}	1.92×10^{-6}	4.70×10^{-6}	5.33	8.23	8.14

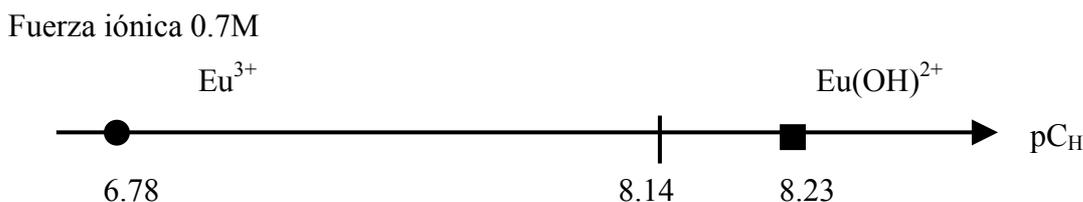
Como se observa en la tabla A1.3, la aportación de $Eu(OH)^{2+}$ en la solubilidad, es muy importante, ya que los valores de s_2 son mayores que los de s_1 , los cuales corresponden al equilibrio que considera sólo a Eu^{3+} . El pC_H de saturación sobrepasa pK_1 , tal como se observa en los diagramas de zonas de predominio, y esto es correcto ya que $Eu(OH)^{2+}$ es la especie que aporta más al valor de la solubilidad.

Fuerza iónica 0.02M



Fuerza iónica 0.1M





En la tabla A1.4 se muestra la solubilidad calculada considerando el modelo de dos equilibrios (s_1) y (s_2) para el La, Pr, Eu, Er y Lu en el medio 1M de NaClO_4 . El pC_H de saturación y los valores de $-\log^*\beta_1 \equiv pK_1$ fueron tomados de la tabla 3.14.

Tabla A1.4 Solubilidad de La, Pr, Eu, Er y Lu en fuerzas iónica 1M en el medio de NaCl, considerando el modelo de dos equilibrios de solubilidad

Ln	Solubilidad			$[\text{OH}] = 3s_1 + 2s_2$	pC_{OH}	$pC_{\text{H(sat)}}$	pK_1
	s_1	s_2	s				
La	3.97×10^{-6}	3.81×10^{-6}	7.78×10^{-6}	1.95×10^{-5}	4.71	8.85	8.87
Pr	1.86×10^{-6}	1.54×10^{-6}	3.40×10^{-6}	8.66×10^{-6}	5.06	8.50	8.58
Eu	9.25×10^{-7}	5.94×10^{-7}	1.52×10^{-6}	3.96×10^{-6}	5.40	8.16	8.35
Er	7.11×10^{-7}	5.50×10^{-7}	1.26×10^{-6}	3.23×10^{-6}	5.49	8.06	8.18
Lu	5.71×10^{-7}	3.92×10^{-7}	9.63×10^{-7}	2.50×10^{-6}	5.60	7.95	8.12

En la tabla A1.4 se muestran los valores de la solubilidad y se observa que la aportación de s_2 que considera a Ln(OH)^{2+} es importante ya que para el La y Pr son casi el 50 % del total y para el Eu, Er y Lu, disminuye ese porcentaje. De acuerdo con esos diagramas y los valores de la tabla A1.4, los valores de pC_H de saturación son similares a los de $-\log^*\beta_1 = pK_1$. Esto y los valores de s_2 implican que no debe despreciarse a la especie Ln(OH)^{2+} en el cálculo. A continuación se muestran los diagramas de zonas de predominio, trazados con los datos de la tabla A1.4.

Diagrama de zonas de predominio del lantano

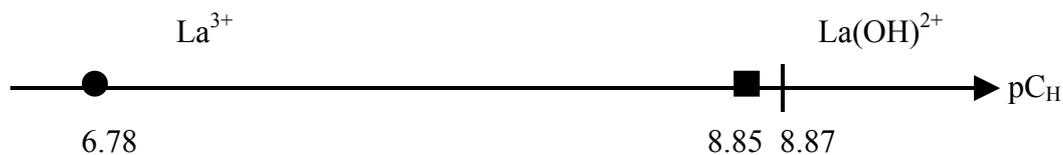


Diagrama de zonas de predominio del praseodimio

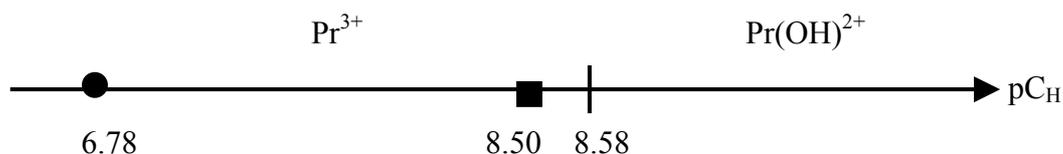


Diagrama de zonas de predominio del europio

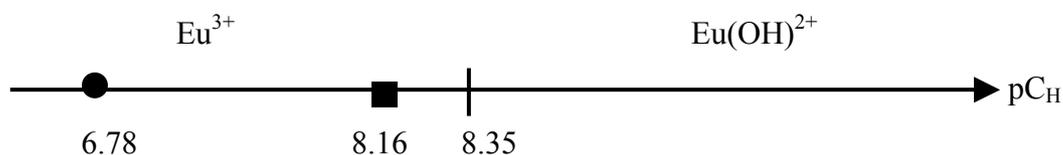


Diagrama de zonas de predominio del erbio

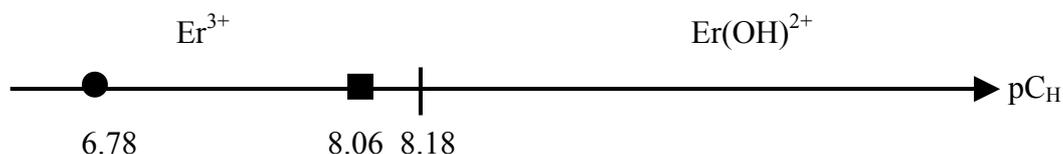
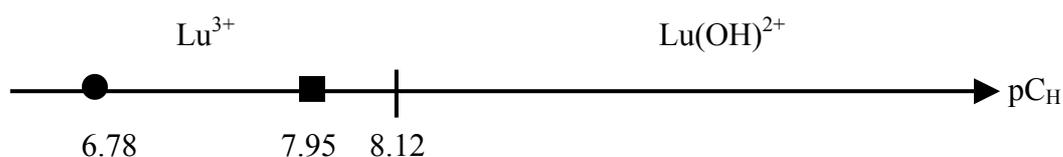


Diagrama de zonas de predominio del lutecio



Tal como se puede observar en los diagramas de zonas de predominio tanto para el europio a diferentes fuerzas iónicas como para los otros lantánidos, en el medio 1M de NaCl, los pC_H de saturación están muy distantes del pC_H de neutralización, por lo que no es importante considerar el tercer equilibrio, que es el de autoprotólisis del agua.

Con base en lo anterior se demostró para el caso de los lantánidos debe preferirse un tratamiento matemático que considere un modelo de dos equilibrios para obtener un mejor cálculo de la solubilidad.

REFERENCIAS

- Akselrud N., T. Akhrameeva, Zhur. Neorg. Khim. **7**, 1998 (1962).
- Akselrud N., V. Ermolenko, Khimiya ra., Izd. ANUSSR, Kiev **3**, 148 (1962).
- Akselrud N., V. Spivakovskii, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 56 (1959).
- Akselrud N., Uzbeksk. Khim. Zhur., **32**, 800 (1963).
- Akselrud N., V. Ermolenko, Zhur. Neorg. Khim., **6**, 777 (1961).
- Amaya T., H. Kakihana, M. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 1720 (1973).
- Aumeras M., J. Chim. Phys. **25**, 727 (1927).
- Ayres G. H., Análisis químico cuantitativo, Prentice, México, 1970.
- Azhipa L., P. Kovalenko et al, Zhur. Neorg. Khim., **18**, 3220 (E:1714) (1973).
- Baclesse F., M. Berger, M. Bessis, A. Chevallier, J. Courtial, R. Daudel, R. Devoret, F. Duplan, P. Dupuy, M. Duquesne, A. Dutreix., B. Ekert, A. Ennuyer, G. Gricourofi., J. Hermier, A. Lacassagne, R. Latarjet, M. Lefort, C. Levy, J. Loiseleur, P. Mandel, H. Marcovich, G. Mathé, G. Mocquot, E. Moustacchi, J-O. Peyrin, A. Raynaud, J. Rodesch, G. Rudali, M. Tubiana, A. Wanbersie, F. Zajdela, Radiobiologie Appliquée, Collection Science et Techniques, Paris, pp:118-127, (1966).
- Baes C. F. Jr., R. E. Mesmer, The hydrolysis of cations, Wiley, New York, 1976.
- Bernkopf M. F., ref. 39 en Yun J., T. Bundschuh, V. Neck, J. Kim, Appl. Spectrosc. **55**, 273 (2001).
- Biederman G., L. Ciavatta, Acta Chem. Scand. **15**,1347 (1961).
- Bilal B., V. Koss, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**,3393 (1981).
- Bondoreva T., A. Stromberg, Zhur. Obshch. Khim., **25**, 666 (1955).

-
- Buckley P., H. Hartley, *Phil. Mag.* **8**, 320 (1944).
 - Buchenko L. I., P. N. Kovalenko, M. M. Evstifeev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **15**, 1666 (1970).
 - Bünzli J.-C. G., G. R. Choppin, *Lanthanide probes in life, Chemical and earth sciences*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
 - Bünzli J.-C. G., en Sáez R., P. Caro, *Rare earths. Cursos de verano de El Escorial*. Editorial complutense, Madrid, 1998.
 - Burkov K. A., E. A. Bus'ko, I. V. Pichugina, *Russian J. Inorg. Chem.*, **27**, 3622 (1982).
 - Burkov K. A., L. S. Lilich, N. Din Ngo, *Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. SSSR. Khim. I Khim. Tekhnol.* **18**, 181 (1975).
 - Burkov K., L. Lilich et al, *Zhur. Neorg. Khim.* **18**,3220 (E:797) (1973).
 - Caceci, M. S., G. R. Choppin, *Radiochim. Acta* **33**, 101 (1983a).
 - Caceci M. S., G. R. Choppin, *Radiochim. Acta* **33**, 113 (1983b).
 - Ciavata L., R. Porto, E. Vasca, *Polyhedron*, **8**, 983 (1989).
 - Charlot G., *Chimie analytique quantitative*, Vol. II, Masson et C^{ie}, Paris, 1974, p. 536.
 - Choppin G. R., J. N. Mathur, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 25 (1991).
 - Ermolenko V. I., Thesis, Kiev, 1960, *Izd. ANUSSR, Kiev* **3**,148 (1962).
 - Feldman I., *Anal. Chem.*, **28**, (12), 1859 (1956).
 - Firsching F. H., J. C. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **38**, 132 (1993).
 - Firsching F. H., J. Mohammadzadel, *J. Chem. Eng. Data* **31**, 40 (1986).
 - Firsching F. H.y S. N. Brune, *J. Chem. Eng. Data* **36**, 93 (1991).
 - Firsching F. H., *J. Chem. Eng. Data* **37**, 497 (1992).
 - Fritz J. S., R. T. Oliver, D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.* **30**, 1111 (1958).

-
- Frolova U. K., V. N. Kumok., V.V. Serebrennikov, *Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol.* **9**, 176 (1966), Chem. Abstr: **65**: 9816c. (1966).
 - Gans P., A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1195 (1985).
 - Grenthe I., I. Tobiasson, *Acta Chem. Scand*, **17**, 2101 (1963)
 - Guillaumont R., B. Desiré, M. Galin, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **8**, 189 (1971).
 - Hahn P. F. *Therapeutic use of artificial radioisotopes.* Wiley, New York, 1956, pp:2-6.
 - Harris D. C., *Análisis químico cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1991.
 - Hartley F. R., C. Burgess, R. M. Alcock, *Solution equilibria*, Wiley, New York, 1980.
 - Horrocks W. D. Jr., R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1979).
 - Huheey J. E., E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica, principios de estructura y reactividad.* Oxford University Press México, 1997.
 - Itoh H., H. Hachiya, M. Tsuchiya, Y. Suzuki, Y. Asano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1689 (1984).
 - Jiménez-Reyes M, M. Solache-Ríos, *Radiochim. Acta* **64**, 201 (1994).
 - Jiménez-Reyes M., Tesis de Doctorado, UAM-I, 2003.
 - Kanno H., Y. Akama, *J. Phys. Chem.* **9**, 1263 (1987).
 - Keenan P., Ch. W., J. H. Wood, *General college chemistry*, Harper & Row, New York, 1969.
 - Khopkar P. K., ref. 19 en Mohapatra P. K. , P. K. Khopkar, *Polyhedron*, **8**, 2071 (1989).
 - Klungness G. D., R. H. Byrne, *Polyhedron*, **19**, 99 (2000).
 - Kolthoff I. M., R. Elmquist, *J. Am. Chem. Soc.* **53**,1217 (1931).
 - Kovalenko P., G. Shchemeleva, *Zhur. Neorg. Khim.* **11**, 2689 (1966).
 - Kovalenko P., L. Azhipa , M. Evstifeev, *Zhur. Prikl. Khim.* **41**, 198 (1968)

-
- Kovalenko P., K. Bagdasarov, Zhur. Neorg. Khim., **7**, 739 (1962).
 - Kovalenko P., K. Bagdasarov, Zhur. Prikl. Khim., **37**, 735 (1964).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **26**, 1105 (1979).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **27**, 1047 (1980).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **29**, 219 (1982).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **30**, 131 (1983).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **31**, 731 (1984).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **34**, 861 (1987).
 - Kragten J., L. G. Decnop-Weever, Talanta **25**, 147 (1978).
 - Kraus K., Proc. Int. Conf. Geneva **7**, 245 (1955).
 - Laitinen H. A., W. E. Harris, Chemical analysis, McGraw-Hill, New York, 1975, p. 125.
 - Latimer W. H., The oxidation state of the elements and their potentials in aqueous solution, Prentice-Hall, New York, 1938, p. 265.
 - Lederer C. M. y V. S. Shirley, Tables of isotopes, Wiley, New York, 1978.
 - López González H. D., Tesis de Maestría, UAM-I, 1996.
 - López-González H., M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, A. Rojas Hernández, Talanta **44**, 1891 (1997).
 - Lundqvist R., Acta Chem. Scand. **A 36**, 741 (1982).
 - M'Halla J., M. Chemla, R. Bury, F. David, J. Chim. Phys. **85**, 121 (1988).
 - Maestro P., en Sáez R., P. Caro, Rare earths. Cursos de verano de El Escorial. Editorial complutense, Madrid, 1998.
 - Marin B., T. C. R. Kikindai, Acad. Sc., Paris **268**, Serie C1-C5 (1969).

-
- Mathis G., en Sáez R., P. Caro, Rare earths. Cursos de verano de El Escorial. Editorial complutense, Madrid, 1998.
 - Melocke C. C., F. Vratny, Anal Chim. Acta **20** , 415 (1959).
 - Menon, M. P., J. Radioanal. Nucl. Chem. **63**, 283 (1981).
 - Mironov N. N., A. I. Odnosevtev, Zh. Neorgan. Khim. **2**, 2022 (1957).
 - Moeller T., H. E. Kremers, J. Phys. Chem. **48**,395 (1944).
 - Moeller T., H. E. Kremers, Chem. Revs. **37**, 97 (1945).
 - Moeller T., N. Vogel, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4481 (1951).
 - Moeller T., J. Phys. Chem. **50**, 242 (1946).
 - Mohapatra P. K. , P. K. Khopkar, Polyhedron **8**, 2071 (1989).
 - Morteani G., J. Mineral Eur. **3**, 641 (1991).
 - Moutte A., R. Guillaumont, Rev. Chim. Minerals, **6**, 603 (1969).
 - Nair G. M., K. Chander, J. K. Joshi, Radiochim. Acta **30**, 37 (1982).
 - Nash K. L., M. P. Jensen, en Gschneidner Jr. K. A., L. Eyring, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol 28, Elsevier, 2000.
 - Nguen Din Ngo, K. Burkov, Zhur. Neorg. Khim., **19**, 1249 (E:680) (1974).
 - Oka Y., J. Chem. Soc. Japan **59**, 971(1938).
 - Orhanovic Z., B. Pokric, H. Fredi, M. Branica, Croat. Chem. Acta **38**, 269 (1966).
 - Pokric, B., M. Branica, Croat. Chem. Acta, **39**, 11 (1967).
 - Puigdomenech I. (1999) Programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). Royal Institute of Technology. Inorganic Chemistry. 10644 Stockholm Sweden ignasi@inorg.kth.se.

-
- Ramírez-Bernal M. E., M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, Informe IB-94-13, ININ (1994).
 - Ramírez-García J. J., M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, E. Fernández-Ramírez, H. López-González, A. Rojas-Hernández, J. Radioanal. Nucl. Chem. **257**, 299 (2003a).
 - Ramírez-García J. J., M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, A. Rojas-Hernández, J. Sol. Chem. **32**, 879 (2003b).
 - Ramírez-García J. J., Tesis de Maestría, UAM-I, 1998.
 - Ringbom A., Complexation in analytical chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1963.
 - Rizcalla E. N. y G. R. Choppin; en Gschneidner, Jr. K. A., L. Eyring, G. R. Choppin y G. H. Lander. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol 18, 1994.
 - Rojas Hernández A., M. T. Ramírez Silva. Educ. Quím. **3**, 10 (1992).
 - Ryabchikov J. D. I., V. A. Ryabukhin, Chemistry of yttrium and the lanthanide elements. Ann Arbor-Humphrey Sc. Publ. London, 1970.
 - Sadolin E., Z. Anorg. Chem. **160**, 133 (1927).
 - Sáez R., P. Caro, Rare earths. Cursos de verano de El Escorial. Editorial complutense, Madrid, 1998.
 - Schmidt K. H., J. C. Sullivan, S. Gordon, R. C. Thompson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **14**, 429 (1978).
 - Smith R. M., A. E. Martell, Critical stability constants, Vol. 4, Plenum Press, New York 1976.
 - Snoeyink V. L., D. Jenkins, Química del agua, Limusa, México, 1990, p. 487.
 - Solache-Ríos M., G. R. Choppin, VIII Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. Toluca, México. 9-13 julio (1990).

-
- Solache-Ríos M., M. Jiménez-Reyes, Informe FQ-95-11, ININ, 1995.
 - Spedding F.H, A.H. Danne. The rare earths, Wiley, New York, 1961.
 - Spivakovskii V., V. Ermolenko, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 559 (1959).
 - Starik I. Zhur. Neorg. Khim., **3**, 6 (1958). Chem. Abstr: 52: 17905a. (1958).
 - Tobias R., A. Garrett, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3532 (1956).
 - Tuck D. G., Pure & Appl. Chem. **61**, 1161 (1989).
 - Usherenko L. N., N.A. Shorik, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1533 (1972).
 - Wheelwright E. J., F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4196 (1953).
 - Whitten, K. H., K. D. Gailey. Química general, McGraw-Hill, México, 1989.
 - Yun J., T. Bundschuh, V. Neck, J. Kim, Appl. Spectrosc. **55**, 273 (2001).
 - Ziv D., I. Shestakova, Radiokhim. **7**, 175 (1965).