



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS DEL
LUTECIO (III), EN UN MEDIO DE FUERZA IÓNICA
1M DE CLORURO DE SODIO, A 303 K.

TESIS QUE PRESENTA

JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

MAYO DE 1998

ASESORES:

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ (UAM-I)

DRA. MELANIA JIMÉNEZ REYES (ININ)

DR. MARCOS J. SOLACHE RÍOS (ININ)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

SECRETARÍA ACADÉMICA

AV. MICHOACÁN Y LA PURÍSIMA, COL. VICENTINA, IZTAPALAPA, D.F. C.P. 09340

**DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS
DEL LUTECIO(III), EN MEDIO DE FUERZA IÓNICA 1M DE
CLORURO DE SODIO, A 303 K.**

TESIS QUE PRESENTA

JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

Esta tesis se realizó en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) y del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), bajo la dirección de los doctores Alberto Rojas Hernández, Melania Jiménez Reyes y Marcos José Solache Ríos.

Agradezco al CONACYT, el apoyo económico para la realización de este trabajo, mediante el proyecto 3315P-E, 1997-1998: “La hidrólisis de los lantánidos en medios de alta fuerza iónica”.

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

DEDICATORIAS.

A Dios por haberme permitido culminar este trabajo de tesis, como una más, de las metas que me propuse en mi vida, la cual no hubiera logrado sin el apoyo de mis padres Gilberto Ramírez Gutiérrez y Aycela García Velez, en especial a ti mamá, porque siempre has creído en mi, por enseñarme a salir adelante cuando he fracasado, por ese espíritu de lucha que me has inculcado y sobre todo, por el cariño y dedicación que siempre me brindas, gracias.

A mis hermanos Arturo, Rosalba, Mariela, Armando, Martha, Hilda, Carlos y Alejandro que este sea un testimonio de gratitud, por todo su apoyo y comprensión.

A mis sobrinos, por los momentos tan felices que he pasado con ellos.

A la familia Paz Aragón, por todas las atenciones que me han proporcionado durante la realización de mi maestría.

AGRADECIMIENTOS.

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

A la Dra. María Teresa Ramírez Silva por los comentarios y sugerencias para el presente trabajo.

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

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 lutecio.

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

A Lulú, Arturo y Susana, quienes me escucharon y me brindaron su apoyo, confianza, en uno de los momentos más difíciles de mi vida.

A mis compañeros de maestría: Salomón, Lidice, Jorge y Ricardo. Desde luego no quiero dejar de mencionar a todos mis compañeros de trabajo en el laboratorio: del ININ, Enrique, Verónica (paisana), Olga, Delia, Gina, David, Heriberto, Yeny, Carmen, Adriana, Lupita y Sonia. Por parte de la UAM-I, Adrián, Israel, Gilberto, Rene, Julio, Rosario, Evelia, Pedro, Gabriela, Paty, Margarita, Alma, Martín, Iris, Víctor, Aurora, Eliceo, Roel, José Luis, Víctor Vital, José Huevo.

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

A TODOS GRACIAS.

JORGE JAVIER.

INDICE

RESUMEN.....	1
NOMENCLATURA.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO.....	5

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1.- LUTECIO.....	6
I.2.- HIDRÓLISIS DEL LUTECIO	6
I.3.- FUERZA IÓNICA.....	8
I.4.- ANTECEDENTES.....	8
I.5.- MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	10
I.6.- EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DEL LUTECIO.....	11

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN GENERAL.

II.1.- ESTÁNDARES PRIMARIOS.....	15
II.2.- IDENTIFICACIÓN DEL ^{177}Lu	16
II.3.- DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN pC_H CONTRA EL pH EN EL MEDIO 1M DE NaCl.....	18
II.4.-DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO DIGLICÓLICO.....	20

CAPITULO III

III.-MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	22
----------------------------------	----

CAPITULO IV

IV.-MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES EN PRESENCIA DE UN LIGANTE COMPETITIVO.....	26
--	----

CAPITULO V

V.- COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS POTENCIOMÉTRICO Y DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.....	31
--	----

V.1.- DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE LIGANTES EN EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.....	36
--	----

V.2.- ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DEL SISTEMA LUTECIO-TES.....	39
--	----

V.3.- ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DEL SISTEMA LUTECIO-ADG.....	42
--	----

CAPITULO VI

VI.-CONCLUSIONES.....	47
-----------------------	----

ANEXOS

A.1.-DESVIACIÓN DE LA MEDIDA DEL pH EN SOLUCIONES CERCANAS A LA NEUTRALIDAD.....	48
--	----

A.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL ÓXIDO DE LUTECIO.....	50
--	----

A.3.- CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES DIGLICOLATO.....	52
---	----

REFERENCIAS.....	56
------------------	----

RESUMEN

En este trabajo se estudió la hidrólisis del lutecio trivalente, en medio de fuerza iónica 1M de cloruro de sodio, a 303 K. De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC, se utilizaron dos métodos: el de titulación potenciométrica directa de las especies solubles, seguida por un refinamiento computacional y el de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo.

Por potencimetría se obtuvieron los valores siguientes: $\log \beta_{1,H} = -7.82 \pm 0.01$, $\log \beta_{1,2H} = -15.85 \pm 0.14$ y $\log \beta_{1,3H} = -22.77 \pm 0.04$. El valor del $\log \beta_{1,H}$ obtenido por el método de extracción con disolventes fue de -6.44 ± 0.19 . La diferencia de los valores obtenidos por una y otra técnica, del $\log \beta_{1,H}$, se atribuyó a la predominancia de diferentes complejos, formados con ADG y lutecio, en el segundo método, en los medios ácido y neutro-básico. Esto se comprobó con la determinación preliminar de las constantes de estabilidad de dichos complejos, por valoración potenciométrica.

NOMENCLATURA.

Símbolos	Definición
M	Molaridad (moles por litro de solución).
pC_H	$-\log$ de la concentración de los iones hidronio.
pH	$-\log$ de la actividad de los iones hidronio (medidas potenciométricas).
ADG	Ácido diglicólico
HDBM	Dibenzoilmetano
TOPO	Óxido de tri-n-octil fosfina
TES	Ácido sulfónico N-tris [hidroximetil] metil 2-aminoetano.
[]	Indican concentración
μ	Fuerza iónica.
C_i	Concentración molar de los iones existentes.
Z_i	Carga iónica de los iones existentes.
mM	milimoles.
μM	micromoles.

INTRODUCCIÓN

El uso de reactores nucleares se ha incrementado a nivel mundial, para la producción de energía eléctrica y esto genera una mayor demanda de uranio, para la fabricación del combustible. Sin embargo, la mayoría de los depósitos de este elemento, se encuentran mezclados con otros, tales como las tierras raras. Algunas de éstas tienen secciones eficaces de captura neutrónica excepcionalmente grandes ^[1], aun mayores que 1100 barns; por ejemplo el isótopo 176 del lutecio, el cual tiene una sección eficaz de 2100 barns^[2] Por tal motivo es necesario separar este tipo de impurezas, ya que bajarían el rendimiento del uranio en la fisión nuclear.

Un método de separación de uranio del mineral es por lixiviación con ácido sulfúrico o con carbonato de sodio. Cuando el contenido de piedra caliza en el mineral es elevado se utiliza el tratamiento alcalino.^[3]

Cuando se utilizan métodos de separación en medios acuosos, el problema del control de los equilibrios en los medios concentrados se presenta muy a menudo; ya sea en el esclarecimiento de la fisicoquímica de las disoluciones o en hidrometalurgia. En esos casos se debe prever la solubilidad de sales o hidróxidos en las soluciones industriales, la puesta a punto de procesos de disolución, de concentración o de separación, la modelización de sistemas químicos industriales, etc. De allí el interés de aportar conocimientos sobre la hidrólisis de un elemento como el lutecio y en general de las tierras raras, en medios de fuerza iónica alta.

Después de 90 años del descubrimiento del lutecio no se conoce, hasta donde nuestro conocimiento alcanza, un uso específico; de tal manera que las aportaciones sobre sus propiedades químicas son indispensables para encontrar posibles aplicaciones.

Las constantes de hidrólisis del lutecio reportadas en la literatura (Tabla 1) presentan valores muy diversos y han sido determinadas, en su mayoría, en medio de fuerza iónica baja ($< 1M$) por lo que se carece de datos suficientes sobre medios de fuerza iónica mayores que 0.3M. Las reacciones de hidrólisis dependen fuertemente del medio en que se efectúan y por ello es necesario conocer cómo cambian las constantes de hidrólisis, cuando un parámetro tal como la fuerza iónica, es alto.

REFERENCIA	MÉTODO	TEMP. °K	[Lu ³⁺]	FUERZA IÓNICA	log $\beta_{1,H}$
Baes & Mesmer ^[4] 1976	-	298	-	0.0	-7.6
J.M. Halla ^[5] et al 1989	Conductimetría	298	2.5 x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻³ M HCl/Lu ³⁺	< -9.0
P.K. Khopkar ^[6] 1989	Fuerza electromotriz	298	-	0.01M	-6.67 ±0.1
P.K. Mohapatra et al. ^[7] 1989	Extracción con disolventes	303	10 ⁻⁶ M	0.01M Buffer de acetato	-3.10 ± 0.1
L.M. Usherenko ^[8] et al 1972	Potenciometría	298	5 x10 ⁻³ M	0.05M NaCl/NaClO ₄	-7.66 ± 0.03
R. Guillaumont et al. ^[9] 1971	Extracción con disolventes	298	10 ⁻⁷ M	0.1 M LiClO ₄	-3.5 ±0.1
U.K. Frolova et al. ^[10] 1966	Potenciometría	298	4.9 x10 ⁻³ M	0.3M NaClO ₄	-8.10, -8.02
S. Martel ^[11] et al. 1977	-	298	-	0.3 M	-8.17

Tabla 1.- Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del lutecio

Hasta el momento no se conocen todas las constantes de hidrólisis del lutecio, por lo que una descripción completa del comportamiento hidrolítico es imposible.

OBJETIVO

Por tales motivos, el objetivo de este trabajo fue determinar las constantes de hidrólisis del lutecio III, en medio de fuerza iónica 1M de NaCl , a 303 K mediante los métodos potenciométrico y de extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo. Se utilizaron dos métodos de acuerdo con las recomendaciones hechas por IUPAC^[12].

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1. LUTECIO.

El lutecio pertenece al grupo III B de la tabla periódica; último miembro de la serie de los lantánidos. Este elemento fue descubierto en 1906-1907 por G. Urbain, y por C.F. Auer von Welbach, cada uno trabajando de manera independiente. El número atómico del lutecio es 71, su peso atómico es 174.967 g/gmol y su configuración electrónica en el estado fundamental es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$. Forma una serie de compuestos blancos tales como el óxido, el sulfato y el cloruro.^[13]

En la naturaleza existen dos isótopos del lutecio : el Lu-175, de 97.41% de abundancia, emisor de radiación alfa y cuya vida media es $>1 \times 10^{17}$ años, y el Lu-176 de 2.59 % de abundancia, emisor de radiación beta y cuya vida media es de 2.2×10^{10} años.^[2] Se pueden producir otros isótopos de este elemento, artificialmente. Por ejemplo, en un reactor nuclear, se puede producir al ^{177}Lu , por reacción (n, γ) del ^{176}Lu .

I.2. HIDRÓLISIS DEL LUTECIO

La palabra “hidrólisis” se aplica a las reacciones químicas en las cuales una sustancia es dividida o descompuesta por el agua.^[14]

La hidrólisis del lutecio se representa mediante las reacciones siguientes:



En este trabajo se hace caso omiso de las especies polinucleares, debido a que la concentración de lutecio utilizada para el método potenciométrico fue de 1×10^{-4} M y para el de extracción con disolventes de 5.7×10^{-7} M. Las dos concentraciones pueden considerarse lo suficientemente bajas para no permitir la formación de dichos complejos.

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

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

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

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

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

$$\beta_{1,H} = K_{1,H} \quad (7)$$

$$\beta_{1,2H} = K_{1,H1} K_{1,2H} \quad (8)$$

$$\beta_{1,3H} = K_{1,H} K_{1,2H} K_{1,3H} \quad (9)$$

Se entiende como constantes de Brönsted, a las ecuaciones de la ley de acción de masas en las cuales el término de H^+ aparece como actividad, y las demás especies aparecen en términos de concentración.

Las reacciones de hidrólisis se afectan cuando cambian las condiciones en las que se llevan a cabo. Una de esas condiciones, a la que no se le ha puesto suficiente atención hasta ahora, es la fuerza iónica. Por lo general, los trabajos dedicados a la determinación de las constantes de hidrólisis se han efectuado en medios de fuerza iónica baja, consideradas como ideales. Desafortunadamente se encuentran pocos datos en la literatura (tal y como se muestra en la tabla 1). De ahí el interés de aportar conocimientos sobre las constantes de hidrólisis, en medios de fuerza iónica alta.

I.3. 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,^[15] μ , que se define como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Donde:

μ = 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.^[16]

La fuerza iónica influye notablemente en las mediciones del pH. Un ejemplo de esta observación lo da Feldman^[17]. El menciona que el pH de una solución buffer 0.05 M de ftalato ácido de potasio cambió desde 4.00 en fuerza iónica cero hasta 3.57 en fuerza iónica 2 M de KCl. Explicó que el pH disminuye debido a que el coeficiente de actividad cambia y, por lo tanto, hay mayor disociación del ftalato ácido de potasio.

I.4. ANTECEDENTES.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, el primer estudio de la primera constante de hidrólisis del lutecio, se realizó en Rusia en 1966, por U.K. Frolova et al.^[10], en el cual emplearon la titulación potenciométrica en un medio de fuerza iónica 0.3 M de NaClO₄. Los valores del logaritmo de esa constante fueron de -8.10 y -8.02.

Posteriormente, R. Guillaumont et al.^[9], en 1972, emplearon el método de extracción con disolventes, con isótopos radiactivos y utilizaron como ligante la tenoil trifluoro acetona (TTA). El valor de $\log \beta_{1,H}$ de -3.5 ± 0.1 , es muy alto comparado con el de Frolova.

Un año más tarde, Usherenko et al.^[8], realizaron un estudio por medio de potenciometría; ellos mencionan en su artículo, que la solución de NaOH con la que titularon al Lu^{3+} , se encontraba libre de CO_2 , que interfiriera en los cálculos de dicha constante. Además, señalan que las concentraciones de trabajo, fueron lo suficientemente bajas, para evitar la formación de complejos polinucleares. El valor que reportaron fue de -7.66 ± 0.03 .

Baes y Mesmer^[4] realizaron el cálculo de la primera constante de hidrólisis, de una manera teórica, a una fuerza iónica cero, el $\log \beta_{1,H} = -7.6$.

S. Martell^[11] reportó en 1977, el $\log \beta_{1,H}$ de -8.17 , a una fuerza de 0.3M .

Después de 11 años se continuó el estudio de las constantes de hidrólisis del lutecio. J.M. Halla et al.^[5], por conductimetría, reportaron el valor de $\log \beta_{1,H} < -9.0$.

P.K. Mohapatra y P. Khopkar^[7], estudiaron la extracción con disolventes, donde utilizaron tenoil trifluoro acetona (HTTA) en xileno como extractante y trazas de ^{177}Lu . El $\log \beta_{1,H}$ que obtuvieron fue de -3.10 ± 0.1 , este valor es muy parecido al de Guillaumont; sin embargo, ambos son muy altos comparados con los de los demás, hasta en 5 órdenes de magnitud.

Debido a que existen diferencias entre los valores reportados en la literatura para las constantes de estabilidad, la IUPAC recomendó utilizar por lo menos 2 métodos para tener resultados confiables^[12].

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 sobre el cual se forman los productos de hidrólisis solubles, se limita por la precipitación de los hidróxidos o los óxidos del catión. Por tales razones se necesitan métodos sensibles y/o precisos que permitan trabajar con bajas concentraciones, para evitar la formación de especies polinucleares y que permitan discriminar la formación de algunas especies.

El método potenciométrico y el método de extracción con disolventes, fueron los empleados en este trabajo ya que se contó con la infraestructura necesaria y además, se pudo trabajar con bajas concentraciones, y así se evitó la formación de complejos polinucleares.

I.5. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

Uno de los métodos más estudiados para la determinación de las constantes de hidrólisis, por su precisión y sencillez, su mejor relación costo/beneficio y la facilidad de su 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. El método potenciométrico permite realizar mediciones directas y relativamente exactas de la concentración del ion hidronio, una de las especies reactantes en equilibrio, como una función de la composición de la solución y de la temperatura. Por eso este método proporciona una gran cantidad de datos, necesarios para evaluar parámetros analíticos.

El término pH se aplica habitualmente al logaritmo inverso de la actividad del ion hidronio. Sin embargo, cuando la fuerza iónica es alta, es necesario hacer una diferencia entre ese logaritmo inverso de la concentración de H^+ (pC_H) y el pH experimental.

El método potenciométrico se basa en la titulación de una solución de concentración conocida de base (o ácido) con un ácido fuerte (o base fuerte); la reacción se puede seguir con electrodos de vidrio y referencia, conectados a un potenciómetro y con los datos obtenidos se construye una gráfica, denominada curva de titulación de pH. La concentración en equilibrio del ion hidronio (o del ion hidróxido) y la composición de una solución dada, permiten calcular la razón molar de iones OH^- unidos al ion metálico en solución. El número de ligandos n , un grupo de valores de $[H^+]$, y la concentración del metal son todos los datos necesarios para deducir el mecanismo y determinar las constantes de hidrólisis.

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. Es 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,^[18] 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 las celda y los calculados por el propio programa. Para alcanzar el mínimo de estas diferencias se aplica el algoritmo de Marquardt.

Los datos que deben alimentarse al programa son los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante, los potenciales de la celda (o valores de pH) medidos 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. Por último, en el archivo de salida del programa SUPERQUAD se obtienen los valores refinados y un análisis estadístico completo de los datos.

El sistema de trabajo consiste en la titulación de soluciones de lutecio 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 equilibrios 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.

I.6. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DEL LUTECIO.

El método de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo, presenta la ventaja de permitir las determinaciones cuantitativas mediante el uso de isótopos radiactivos, en este caso, el uso del ^{177}Lu , con lo que las concentraciones del lantánido pueden ser muy pequeñas y de esa manera se evita la presencia de especies polinucleares en los sistemas. Este método ha sido utilizado para la determinación de constantes de hidrólisis de europio^[19-21] y de praseodimio^[22] en medios de fuerza iónica alta.

El sistema de extracción con disolventes que se empleó en este trabajo consistió de HDBM y TOPO en benceno, como fase orgánica (el HDBM extrae en medios neutro y básico y el TOPO en medio ácido) y como fase acuosa, una solución

1M de cloruro de sodio, 5.7×10^{-7} M de lutecio marcado con ^{177}Lu y diversas concentraciones de ADG. Los que se consideran como ligantes competitivos en la extracción, son los iones diglicolato (DG^{2-}).^[23] El método se basa en la distribución de especies entre una fase acuosa y una orgánica, en la cual se encuentra un agente extractante, y en la competencia que ofrece a éste, la presencia de otro ligante en la fase acuosa. Cuando el pC_H es bajo y se añade un ligante, tal como los iones diglicolato, el coeficiente de distribución se modifica. Por lo tanto, la relación lineal de $1/D$ contra $[\text{DG}^{2-}]$ permite calcular la constante de estabilidad del diglicolato de lantánido. Si el pC_H es alto, entonces se puede evaluar una constante de estabilidad condicional de dicho complejo. Ambas constantes, la de estabilidad y la de estabilidad condicional, permiten calcular la constante de hidrólisis.

A continuación se darán los conceptos primordiales^[24-26] y se incluirán las reacciones del lutecio con los iones hidroxilo y diglicolato; este último considerado como ligante competitivo.

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



Con:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Lu}^{3+}][\text{Cl}^-]^3[\overline{\text{TOPO}}]^3} \quad (11)$$

Donde $[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]$, $[\text{Lu}^{3+}]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\overline{\text{TOPO}}]$ representan las concentraciones del solvato de 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 puede definirse por:

$$D_0 = \frac{[\overline{\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Lu}^{3+}]} = K_{\text{ext}}[\text{Cl}^-]^3[\overline{\text{TOPO}}]^3 \quad (12)$$

Cuando se adiciona un ligante competitivo, como los iones diglicolato (L^{2-}), se modifica el coeficiente de distribución. De acuerdo con Grenthe et al.^[23] LuL^+ es la especie más importante y entonces, la ecuación para el coeficiente de distribución es:

$$D_1 = \frac{[\overline{LuCl_3 \cdot 3TOPO}]}{[Lu^{3+}](1 + \beta_{1,L}[L^{2-}])} = \frac{D_0}{1 + \beta_{1,L}[L^{2-}]} \quad (13)$$

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

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{1,L}}{D_0}[L^{2-}] \quad (14)$$

En medio neutro o básico, el HDBM $[\overline{HX}]$ resulta un extractante adecuado para el lutecio. La extracción se puede representar mediante un equilibrio del tipo:



Con:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{LuX_3}][H^+]^3}{[Lu^{3+}][\overline{HX}]^3} \quad (16)$$

Donde $[\overline{LuX_3}]$, $[\overline{HX}]$, $[Lu^{3+}]$ y $[H^+]$, representan las concentraciones de lutecio y del extractante en la fase orgánica y la concentración de lutecio e iones hidronio en la acuosa, respectivamente. El coeficiente de distribución, puede definirse por:

$$D = \frac{[\overline{LuX_3}]}{[Lu^{3+}]} = \frac{K_{ext}[\overline{HX}]^3}{[H^+]^3} \quad (17)$$

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 (13) como:

$$D_2 = \frac{\overline{[\text{LuX}_3]}}{[\text{Lu}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_{1,\text{L}}[\text{L}^{2-}])} \quad (18)$$

donde:

$$\beta_{1,\text{OH}} = \frac{K_w}{\beta_{1,\text{H}}} \quad (19)$$

Y de una manera similar a la ecuación (14) se tiene que:

$$\frac{1}{D_2} = \frac{1}{D'_0} + \frac{\beta'_{1,\text{L}}}{D'_0} [\text{L}^{2-}] \quad (20)$$

Donde D'_0 representa el coeficiente de distribución del lutecio, en ausencia de iones diglicolato, el cual se define de la siguiente manera:

$$D'_0 = \frac{\overline{[\text{LuX}_3]}}{[\text{Lu}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-])} \quad (21)$$

y $\beta'_{1,\text{L}}$ representa una constante de estabilidad condicional que es igual a:

$$\beta'_{1,\text{L}} = \frac{\beta_{1,\text{L}}}{1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-]} \quad (22)$$

Si el pC_H es constante el denominador de la ecuación (22) es también una constante. Además, la constante de estabilidad condicional, $\beta'_{1,\text{L}}$ puede ser evaluada de la ecuación (20) al graficar $1/D$ contra $[\text{L}^{2-}]$.

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (22), $\beta_{1,\text{OH}}$ puede ser calculada como sigue:

$$\beta_{1,\text{OH}} = \frac{\frac{\beta_{1,\text{L}}}{\beta'_{1,\text{L}}} - 1}{[\text{OH}^-]} \quad (23)$$

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN GENERAL.

Los experimentos necesarios para desarrollar los métodos de extracción con disolventes y potenciométrico fueron los siguientes: síntesis del óxido de lutecio, obtención e identificación del ^{177}Lu , determinación de la relación del pC_H contra el pH y determinación de las constantes de disociación del ácido diglicólico.

Los reactivos que se emplearon fueron de grado analítico. Para preparar las soluciones y enjuagar el material de laboratorio, se usó agua desionizada.

II.1. ESTÁNDARES PRIMARIOS.

Se realizó la síntesis del óxido de lutecio para tener un estándar primario. Se partió del $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\% \text{H}_2\text{O}$ para sintetizar al oxalato, el cual fue calcinado a 693 K y luego a 1063 K.^[27] El producto obtenido se identificó mediante el difractograma de rayos X que se muestra en la figura 1, donde se observa que el óxido obtenido es cristalino, y químicamente puro, ese óxido se analizó además por microscopía electrónica de barrido (ver anexo A.2). El propósito de esta síntesis fue, contar con una sustancia de estequiometría conocida para preparar un estándar primario.

Una cantidad conocida del óxido mencionado se trató con ácido nítrico concentrado, el cual se evaporó completamente, el residuo se disolvió en agua, la cual se evaporó también. Por último se preparó con el nitrato así obtenido soluciones de referencia como estándar primario. A partir de ésta se preparó una disolución del compuesto en 10^{-3} M de ácido nítrico, para ser irradiada en el reactor nuclear TRIGA MARK III DEL ININ con un flujo de neutrones de $1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante 90 minutos, para obtener al ^{177}Lu . Otra parte del óxido mencionado se trató en ácido clorhídrico para finalmente preparar la solución que se utilizó para el método potenciométrico.

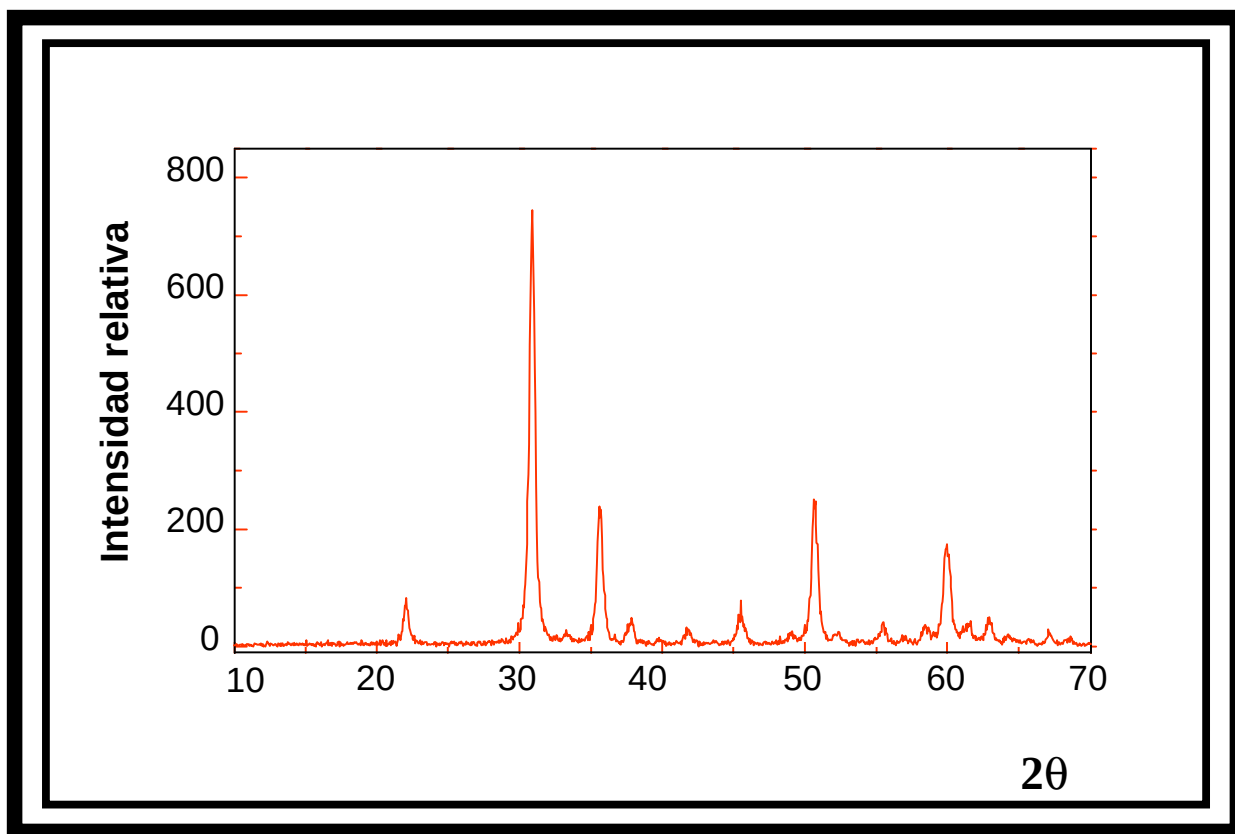


Figura 1. Difractograma de rayos X del óxido de lutecio.

II.2. IDENTIFICACIÓN DEL ^{177}Lu .

El uso de isótopos radiactivos hace al método de extracción con disolventes, muy sensible. Debido a esto se empleó al ^{177}Lu .

Este isótopo se identificó por su vida media y su espectro de radiación gamma. La radiactividad se detectó con un cristal de yoduro de sodio con impurezas de talio, NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal, PicKer "Spectroscaler IIIA". La figura 2, corresponde a la gráfica obtenida sobre las mediciones de radiactividad de una solución de ^{177}Lu , como una función del tiempo. La vida media del isótopo, calculada a partir de la ecuación exponencial fue de 6.67 ± 0.01 días, valor muy similar con el reportado en la literatura que es de 6.74 días.^[2]

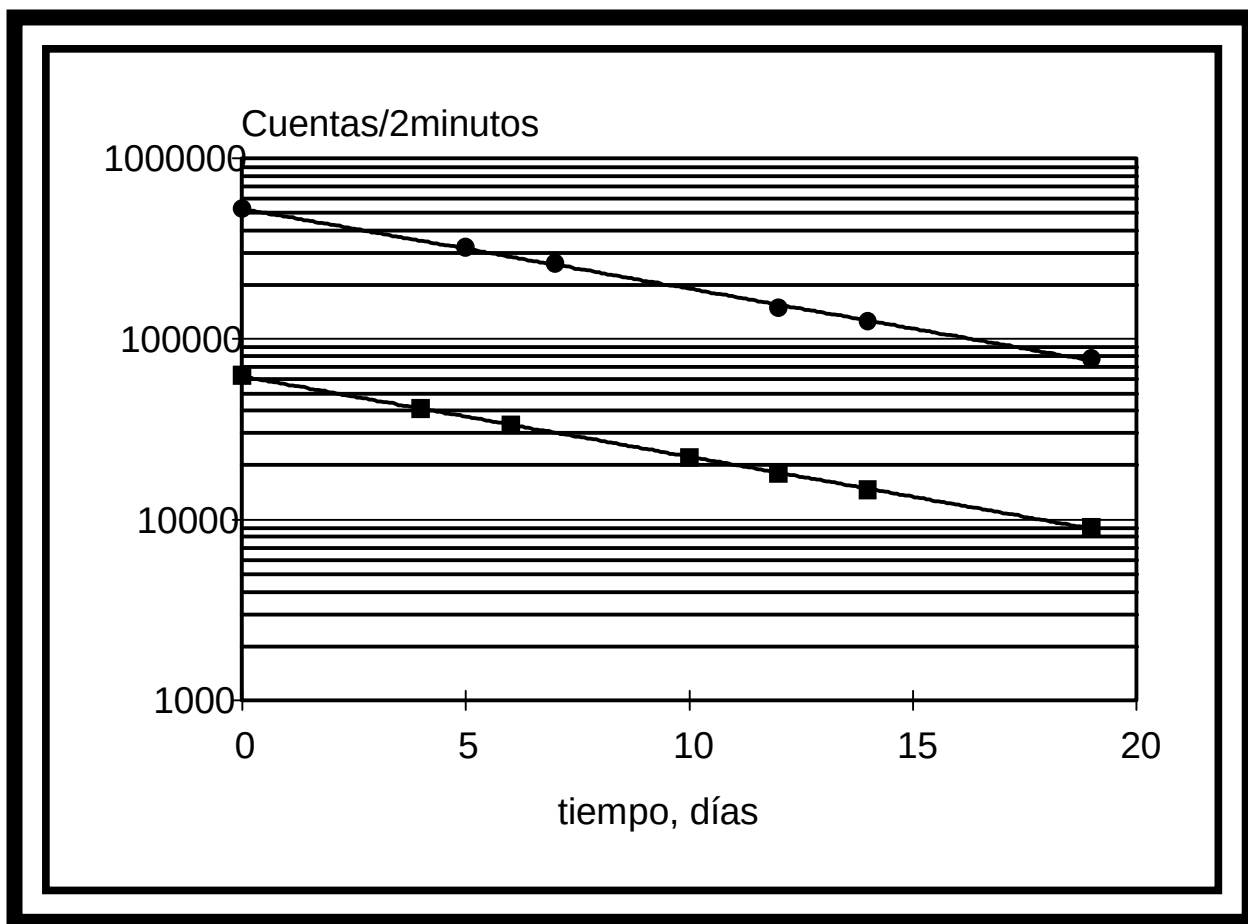


Figura 2. Determinación gráfica de la vida media del ^{177}Lu : 6.67 ± 0.01 días. La ecuación ajustada por mínimos cuadrados, obtenida de los datos experimentales es $\log \text{cuentas}/2\text{minutos} = -0.045 \text{ tiempo}(\text{días}^{-1}) + 4.79$ ($r = 0.99995$)

La figura 3, representa el espectro de radiación gamma del ^{177}Lu , obtenido con un detector de germanio hiperpuro conectado a una computadora, que funciona como analizador multicanal de altura de pulsos, con el programa “Nucleus PCA”. Las energías de dicho isótopo, cuyos picos característicos se observan en la figura, son de 112.96 y 208.34 KeV.^[2] Tanto el valor de la vida media como el espectro de la figura 3, permitieron identificar al lutecio 177 y asegurar que se encuentra libre de otro isótopo emisor de radiación gamma.

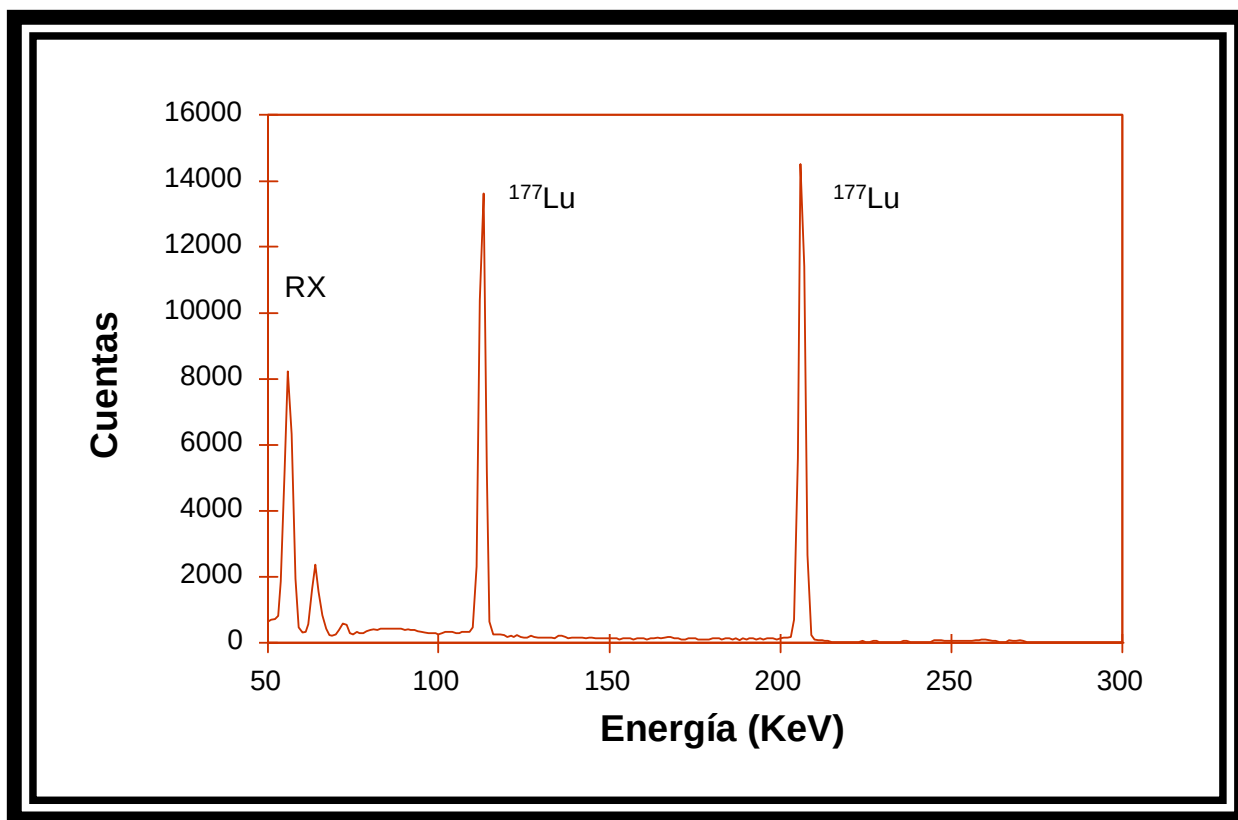


Figura 3. Espectro de radiación gamma del ¹⁷⁷Lu

II.3. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DEL pC_H CONTRA EL pH EN EL MEDIO 1M DE NaCl.

En los medios de alta fuerza iónica, el pH experimental, que se mide con un dispositivo adecuado, no es igual al logaritmo inverso de la concentración de iones hidronio como en soluciones diluidas, lo que realmente se mide es el logaritmo negativo de la *actividad* de los iones hidronio. Es por eso que se tiene que hacer una corrección de ese valor en el medio de 1M NaCl.

La relación entre el pH experimental y el pC_H (pC_H= -log[H⁺]) se determinó tanto con el potenciómetro pH-meter/mV-meter LPH 430T Tacussel Radiometer así como el potenciómetro ORION RESEARCH microprocessor ionalyzer modelo 901. Para ello se prepararon soluciones 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ M de HCl y de las mismas concentraciones de NaOH, éstas en agua hervida y fría, todas en el medio 1M de NaCl. Se midió varias veces el pH de cada una de las soluciones. Los datos obtenidos se promediaron y se trazó una gráfica que permite relacionar la concentración de los iones hidronio (pC_H) en el medio 1M de NaCl, con el pH experimental.

La figura 4, muestra una de las rectas de calibración promedio del pC_H como una función del pH, en el medio 1M de NaCl. Como se puede observar no se tomaron en cuenta las concentraciones 10^{-4} M en medio ácido, 10^{-3} y 10^{-4} M para medio alcalino, debido a que presentan una desviación en la medición del pH. (ver anexo A.1.)

Para el primer potenciómetro la ecuación de la recta obtenida fue:

$$pC_H = (1.0327 \pm 0.008)pH + (0.0429 \pm 0.013) \quad (r = 0.9999) \quad (24)$$

y para el segundo:

$$pC_H = (1.035 \pm 0.004)pH + (0.0518 \pm 0.023) \quad (r = 0.9998) \quad (25)$$

Todos los valores experimentales de pH fueron corregidos, mediante la ecuación, correspondiente.

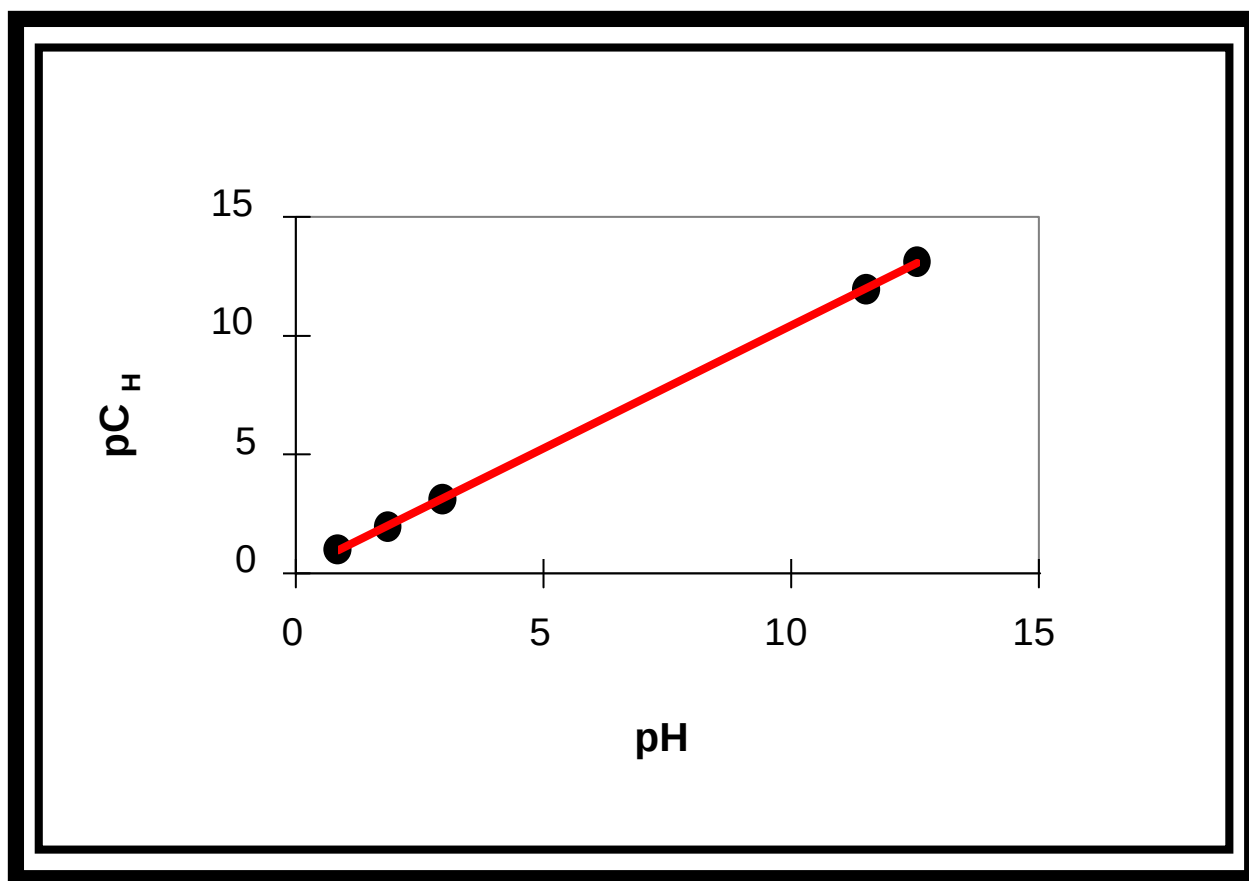


Figura 4. Recta típica de pC_H como una función del pH, en el medio 1M de NaCl, a 303 K.

II.4. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO DIGLICÓLICO.

El determinar las constantes de disociación del ácido diglicólico fue importante, porque permitió conocer las fracciones mol de sus especies a un pH determinado. De esa manera se llegó a conocer específicamente la concentración del ion diglicolato (DG^{2-}), útil para obtener la relación $1/D$ como una función de $[DG^{2-}]$ en el método de extracción con disolventes.

Las constantes de disociación (pK_1 y pK_2) del ácido diglicólico (ADG), se determinaron en la fuerza iónica 1M NaCl y para ello se utilizó la potenciometría. Se tituló una solución 0.05M de ácido diglicólico con 0.1M de hidróxido de sodio y se burbujeó nitrógeno para la eliminación de CO_2 . Ambas soluciones se prepararon en medio de 1M de NaCl. Este proceso se realizó por duplicado. En la Figura 5, se presenta la curva de la titulación obtenida. En esta figura se observa que el volumen total de la neutralización fue de 10 cm^3 ; entonces, a un 25% de ese volumen se encuentra una estimación de la primera constante de acidez (K_1), y a un 75% una de la segunda (K_2)^[28]. En la tabla 2, se encuentran los valores de pK_1 y pK_2 del ADG estimados experimentalmente, y los refinados por el programa SUPERQUAD.

	Estimación	Valor refinado por SUPERQUAD.
pK_1	2.80	2.850 ± 0.001
pK_2	4.10	4.031 ± 0.002

Tabla 2.- Constantes de disociación del ácido diglicólico en medio 1M de cloruro de sodio.

Con estos datos se construyó el diagrama de distribución del ácido diglicólico (ver anexo A.3) y se calculó la concentración de los iones diglicolato que se emplearon para graficar $1/D$, como una función de la concentración de los iones diglicolato, en el sistema de extracción con disolventes.

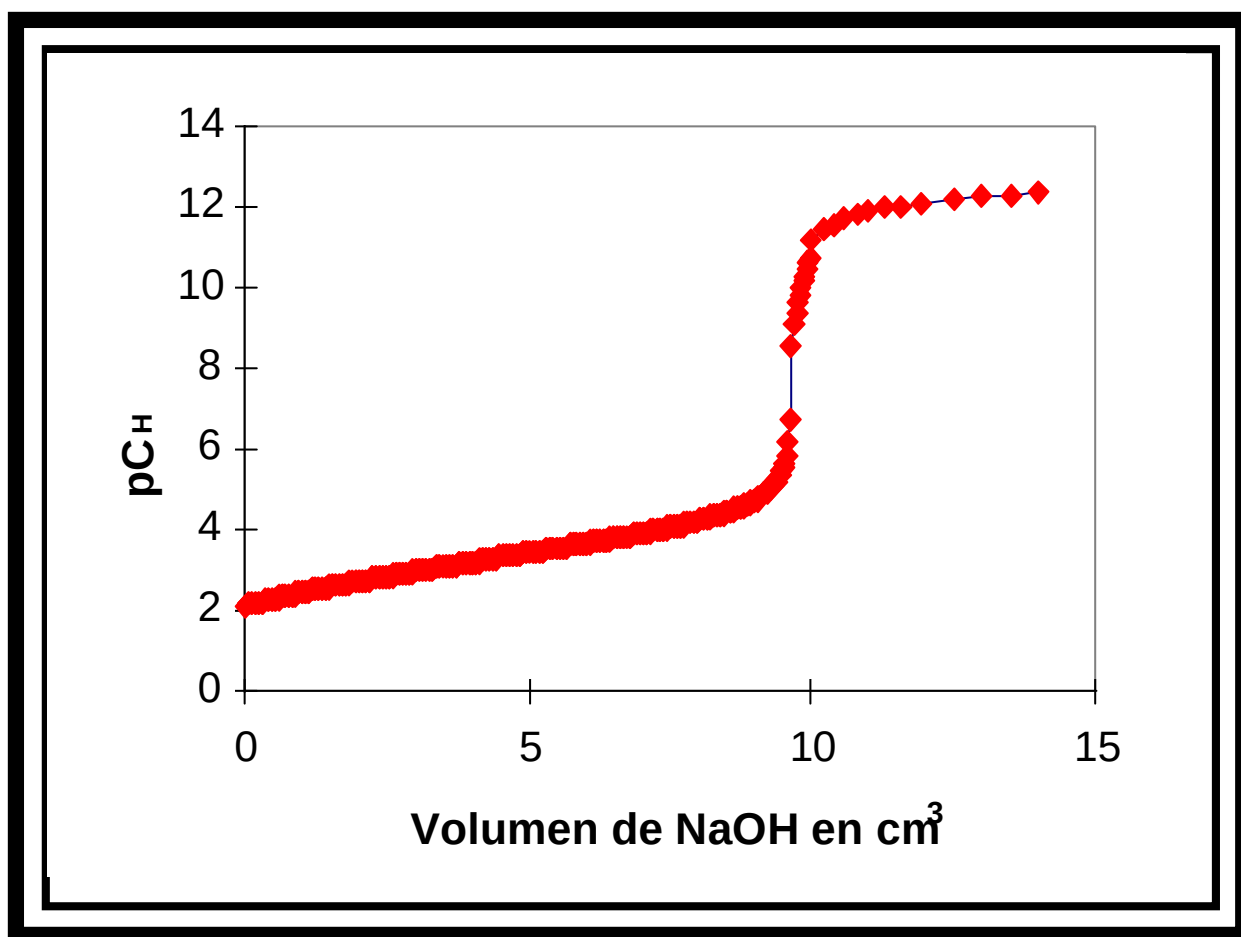


Figura 5. Curva de titulación potenciométrica directa de las soluciones 0.05 M de ácido diglicólico con 0.1M de hidróxido de sodio, en un medio 1M de NaCl, a 303 K.

CAPITULO III.

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.

El procedimiento se inició con la elección de la concentración adecuada del Lu^{3+} , en la cual éste no precipitara como hidróxido durante el proceso de titulación. Para ello se realizaron valoraciones potenciométricas en el medio 1M de cloruro de sodio, a la temperatura de 303 K, con las siguientes soluciones acuosas de cloruro de lutecio: 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M y con hidróxido de sodio 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M y 1×10^{-4} M respectivamente. Las titulaciones se siguieron con el potenciómetro pH-meter/mV-meter LPH 430T Tacussel Radiometer, electrodo de vidrio, electrodo de referencia, bureta digital de 25 cm³ Brand Burette Digital II y baño de agua para controlar la temperatura Cole Parmer Polystat modelo 12101-10. La variación mínima detectable del potenciómetro es de una milésima en pH y del control de temperatura de 0.1K

La concentración idónea del lutecio, en la que ya no se observó la precipitación del hidróxido, fue 1×10^{-4} M de Lu^{3+} , la cual se valoró con una solución de 2.32×10^{-3} M de NaOH. En estas condiciones se efectuaron una serie de titulaciones para así tener los datos con los cuales se alimenta el programa de cómputo SUPERQUAD y obtener los valores de las constantes de hidrólisis. Cuando se tituló con NaOH 1×10^{-3} M se observó que el pH final de la titulación, fue menor que el obtenido cuando se utilizó una mayor concentración de NaOH, por lo que no se pudo refinar $\log K_w$ del agua. En el anexo A.1. se muestra la gráfica, donde se comparan las titulaciones del lutecio con las concentraciones de 1×10^{-3} y 2.32×10^{-3} M de NaOH.

En la figura 6 se muestra una curva típica de titulación directa de una solución de cloruro de lutecio. Las primeras dos inflexiones de la curva están muy cerca una de otra, por lo que no se logran apreciar claramente. En la parte central es notoria la

tercera inflexión, en la que se consumen aproximadamente tres equivalentes de hidróxido por un mol de lutecio.

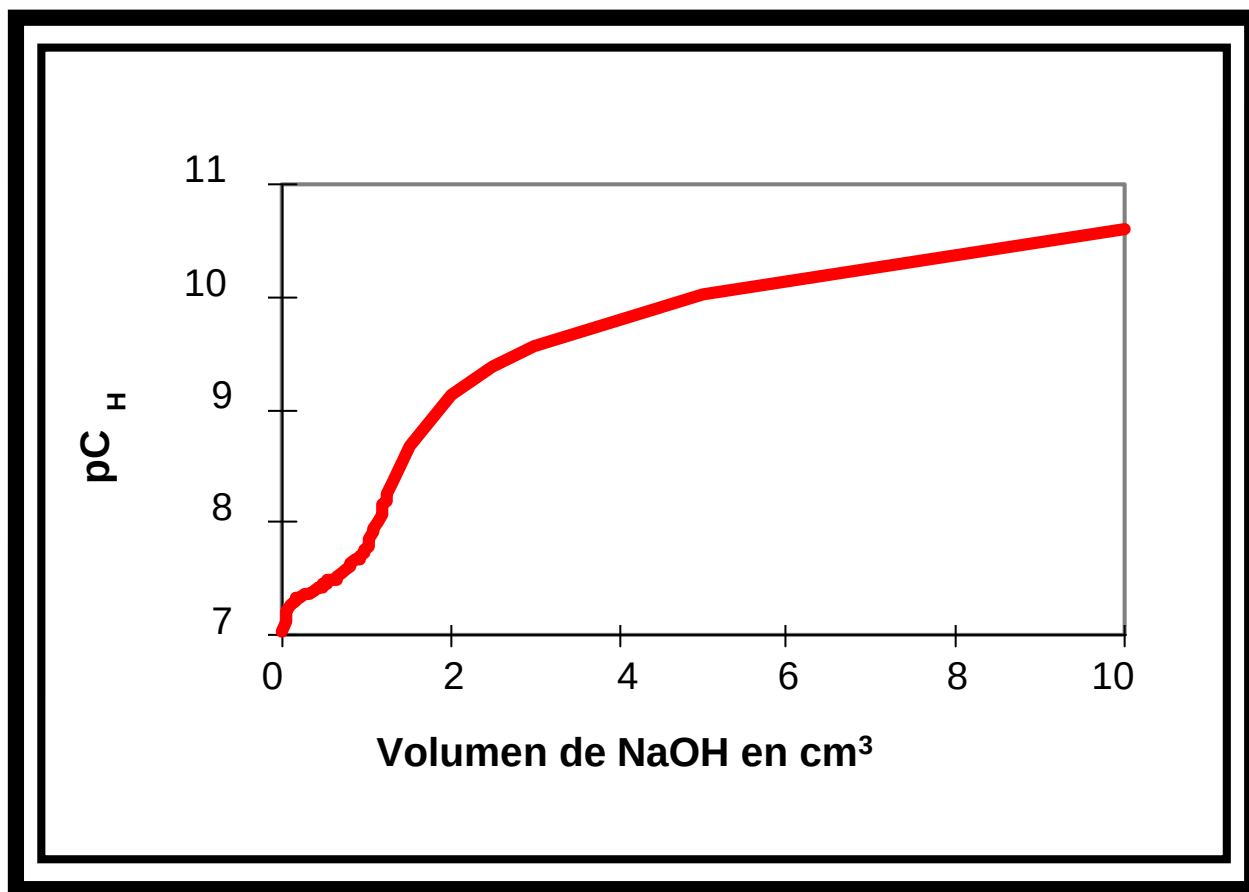


Figura 6. Curva típica de titulación potenciométrica directa de 10 cm^3 de lutecio [1×10^{-4} M] con hidróxido de sodio [2.32×10^{-3} M], en el medio 1M de NaCl, a 303K.

En la tabla 3, se presentan los valores de las constantes de concentración molar para la hidrólisis del lutecio, los cuales fueron calculados con los datos de la figura 6 y refinados con el programa SUPERQUAD.

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.82 ± 0.01	0.5165	2.00
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Lu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.85 ± 0.14		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-22.77 ± 0.04		
$\text{H}_2\text{O} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.48 ± 0.01		

Tabla 3. Constantes de disociación de concentración molar para la hidrólisis del lutecio, en un medio 1M de cloruro de sodio, obtenidas por el método potenciométrico y refinadas con SUPERQUAD.

Las constantes se refinaron por partes, debido a que la información sobre la curva de titulación es muy abundante y al alimentar los datos al programa SUPERQUAD, con este no se logra refinar la primera constante de hidrólisis. Por tal motivo, se tomaron todos los datos de la curva para refinar el log K_w del agua junto con la segunda y tercera constantes. Posteriormente se tomaron solamente los datos de la curva hasta donde aparece el primer punto de equivalencia y así se calculó la primera constante. El valor de σ y χ^2 que se presentan en la tabla 3 corresponden nada más al refinamiento de la primera constante. También en esta tabla se puede observar que los valores de las constantes de hidrólisis sucesivas de los tres complejos formados, son cercanos, tal como era de esperarse, de acuerdo con la figura 6. El valor de log K_w del agua obtenido de -13.48 es cercano al calculado de -13.56 teniendo en cuenta que:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \quad (26)$$

y además, como K_w es una función de la temperatura, ésta se calculó a 303 K con la ecuación siguiente:^[4,30]

$$\ln K_{w,303\text{K}} = \ln K_{w,298\text{K}} + \frac{\Delta H_0}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{303} \right] \quad (27)$$

donde : $\Delta H_o = 13.36$ Kcal, $R = 1.987 \times 10^{-3}$ Kcal/K mol y $K_{W,298K}$ en un medio de fuerza iónica 1M es de 1.88×10^{-14} [4,27]. Entonces, el valor del $\log K_{W,303K}$ calculado fue de -13.56.

El $\log \beta_{1,H}$ de -7.82 es cercano al reportado por Usherenko^[8] que es de -7.66, el cual fue obtenido por potenciometría, aunque no a la misma fuerza iónica, ni a la misma temperatura (ver tabla 1). Es importante hacer notar que la segunda y tercera constantes de hidrólisis no habían sido reportadas anteriormente.

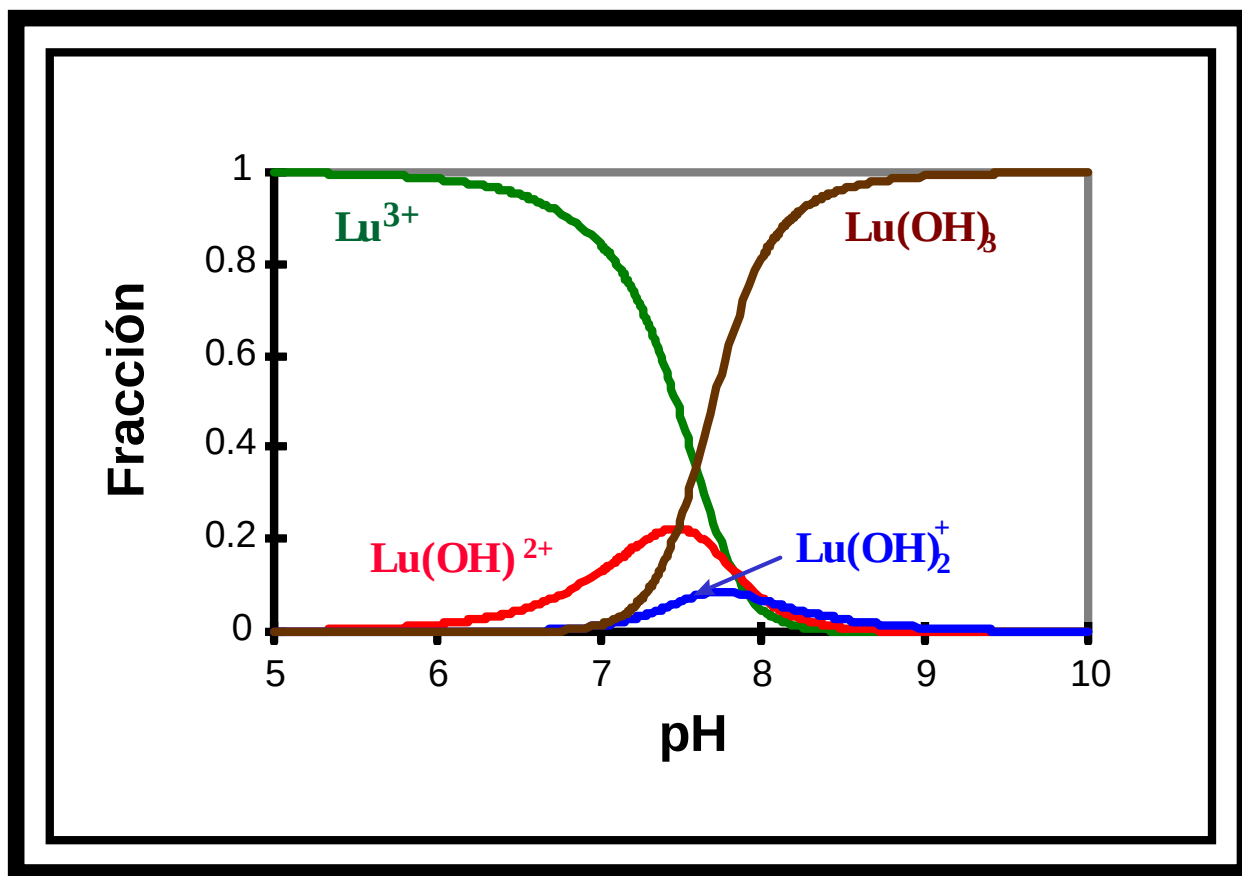


Figura 7. Diagrama de distribución de las especies en solución del lutecio como una función del pH, obtenido con los datos experimentales reportados en la tabla 3.

En la figura 7 se muestra el diagrama de distribución, de las especies del lutecio presentes en este sistema de estudio, el cual fue construido a partir de las constantes de hidrólisis de la tabla 3. En ella se observan los intervalos de pH en los que se encuentran cada una de las especies en solución. Lu^{3+} a $pH < 8.2$, $Lu(OH)^{2+}$ entre 5.3

y 9.2, Lu(OH)^+_2 entre 6.6 y 10 y Lu(OH)_3 , de 6.9 en adelante. Se hace notar que tanto Lu(OH)^{2+} como Lu(OH)^+_2 nunca llegan a predominar.

El valor de la constante de hidrólisis del Lu(OH)^{2+} se va a comparar con el que se obtenga por el método de extracción con disolventes.

CAPITULO IV.

MÉTODO POR EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES, EN PRESENCIA DE UN LIGANTE COMPETITIVO

La extracción con disolventes del lutecio en el medio de fuerza iónica 1M de NaCl, se realizó en medio alcalino y en medio ácido, es decir en presencia y ausencia de hidrólisis. Las soluciones de la fase acuosa, en medio alcalino se prepararon en una caja de guantes, con atmósfera inerte generada con nitrógeno. Esto con el fin de evitar el contacto de esas soluciones con el CO_2 del ambiente. Las soluciones acuosa y orgánica, se equilibraron previamente a las extracciones, hasta que ya no varió el pC_H de la primera. Los volúmenes de las soluciones para cada experimento fueron los siguientes: 5 cm^3 de la solución 1M de NaCl, de pH impuesto, 50 mm^3 de la solución de lutecio irradiada y volúmenes variables de las soluciones de ADG. La fase orgánica consistió de 5 cm^3 de una solución de HDBM y de TOPO en benceno. Las concentraciones idóneas de ADG, HDBM y TOPO utilizadas en las extracciones, se determinaron experimentalmente. Los criterios seguidos para elegirlos fueron los siguientes : para la concentración de los extractantes, el iniciar con un valor de 1/D cercano a la unidad, para la de ADG el observar una línea recta en la gráfica de 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato $[\text{DG}^{2-}]$ y, tal como se ha dicho antes, para el pC_H la ausencia y presencia de hidrólisis del lutecio.

En la tabla 4 se encuentran los datos referentes a las concentraciones del HDBM y del TOPO de las fases orgánicas, así como el pC_H y la concentración del ADG en las acuosas, para cada serie de experimentos.

MEDIO	1M NaCl,pC _H	[ADG],M	[HDBM],M	[TOPO],M
ácido	3.20	2×10^{-3}	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-2}
ácido	3.74	1×10^{-3}	2×10^{-3}	6×10^{-3}
básico	7.17*	1×10^{-3}	0.05	-
básico	7.72*	2×10^{-3}	1.6×10^{-2}	-

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

Tabla 4. Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos

Con los datos de las concentraciones iniciales de las soluciones de ácido diglicólico (tabla 4) y la proporción del ligante completamente disociado, DG^{2-} se calcularon las concentraciones de ese ion en cada serie de experimentos. De acuerdo con la literatura, el ion diglicolato es considerado como ligante competitivo en la extracción con disolventes.^[23]

Las extracciones de lutecio, se realizaron agitando las fases acuosas y orgánicas en frascos de vidrio, dentro de un baño de agua, Cole Parmer Polystat, modelo 12050-00 a 303 K. Dichos frascos fueron tratados para hacer sus paredes hidrófobas y evitar así la adsorción del lutecio^[29]. El tiempo de agitación más idóneo se determinó experimentalmente (2 horas). Después de centrifugar se tomaron partes alícuotas de cada fase, a las cuales se les determinó su radiactividad con un detector de NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos, "Picker Spectroscaler". Así mismo se midió la radiactividad de 50 mm³ de la solución de lutecio irradiada, en las mismas condiciones de geometría, y esta medida se consideró como una referencia de la radiactividad total.

El inverso del coeficiente de distribución se calculó como :

$$\frac{1}{D} = \frac{\text{Radiactividad en la fase acuosa}}{\text{Radiactividad en la fase organica}}$$

En cada experimento se midió el pH de una parte alícuota de la fase acuosa, y se determinó el promedio de estos valores de pH, para calcular el pC_H en el equilibrio. A partir de este dato, se calculó la concentración de los iones hidroxilo del medio y de los iones diglicolato.

En la tabla 5 se presentan los resultados referentes a la recuperación del lutecio en solución, después de la extracción con disolventes; ésta se calculó de la siguiente manera:

$$Lu_{soln.}(\%) = \frac{\sum \text{de la radiactividad de ambas fases}}{\text{radiactividad de la referencia}} \times 100$$

En esta tabla se puede observar que las pérdidas por adsorción en las paredes de los recipientes, en el medio básico son considerables.

pC_H	(%) $Lu_{soln.}$
3.20	91.58 ± 4.94
3.74	84.85 ± 6.21
7.17	68.51 ± 4.22
7.72	67.05 ± 8.34

Tabla 5. Lutecio remanente en solución, después de la extracción con disolventes.

En las figuras de la 8 a la 11, se muestran las curvas, con sus ecuaciones respectivas, que se obtuvieron al graficar el inverso del coeficiente de distribución ($1/D$), como una función de la concentración del ion diglicolato, en ausencia (figura 8 y 9) y en presencia (figura 10 y 11) de hidrólisis del lutecio. Cada punto representa el promedio de entre 6 y 10 valores, la fluctuación observada fue de entre 5 y 15 %. Al

relacionar las ecuaciones de las figuras 8 y 9 con la ecuación 14 se obtuvieron los valores de la $\beta_{1,DG}$ y con las ecuaciones de las figuras 10 y 11 y la ecuación 20 se obtuvieron los valores de las $\beta'_{1,DG}$. En la Tabla 6, se presenta un resumen de los datos obtenidos a partir de cada una de las series de experimentos.

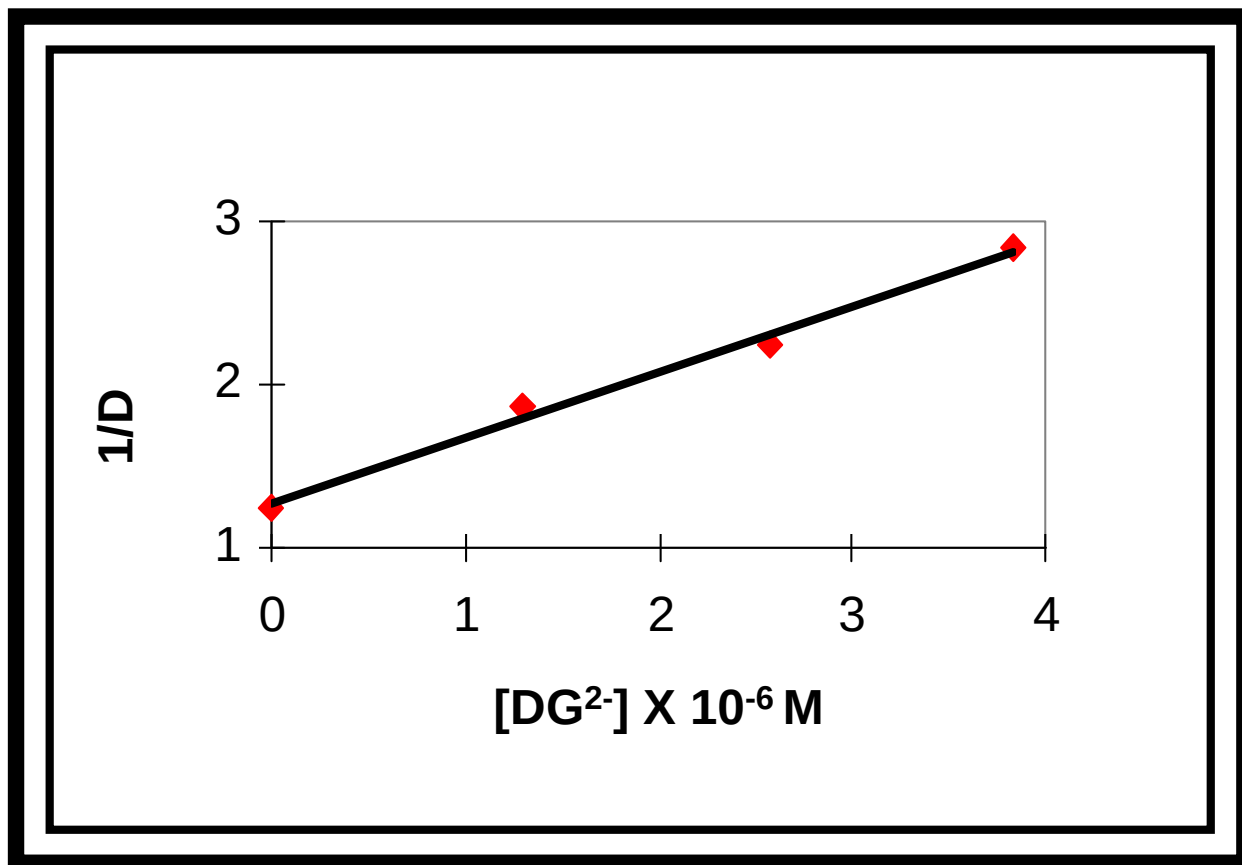


Figura 8. $1/D$ como una función de la concentración de los iones diglicolato,
 $pC_H = 3.20 \pm 0.12$ $1/D = 404481[DG^{2-}] + 1.2671$ ($r = 0.996$)

La relación estequiométrica empleada para el lutecio y el ADG, en el pC_H de 3.20 fue: la mínima de 1:0 y la máxima de 1:7.

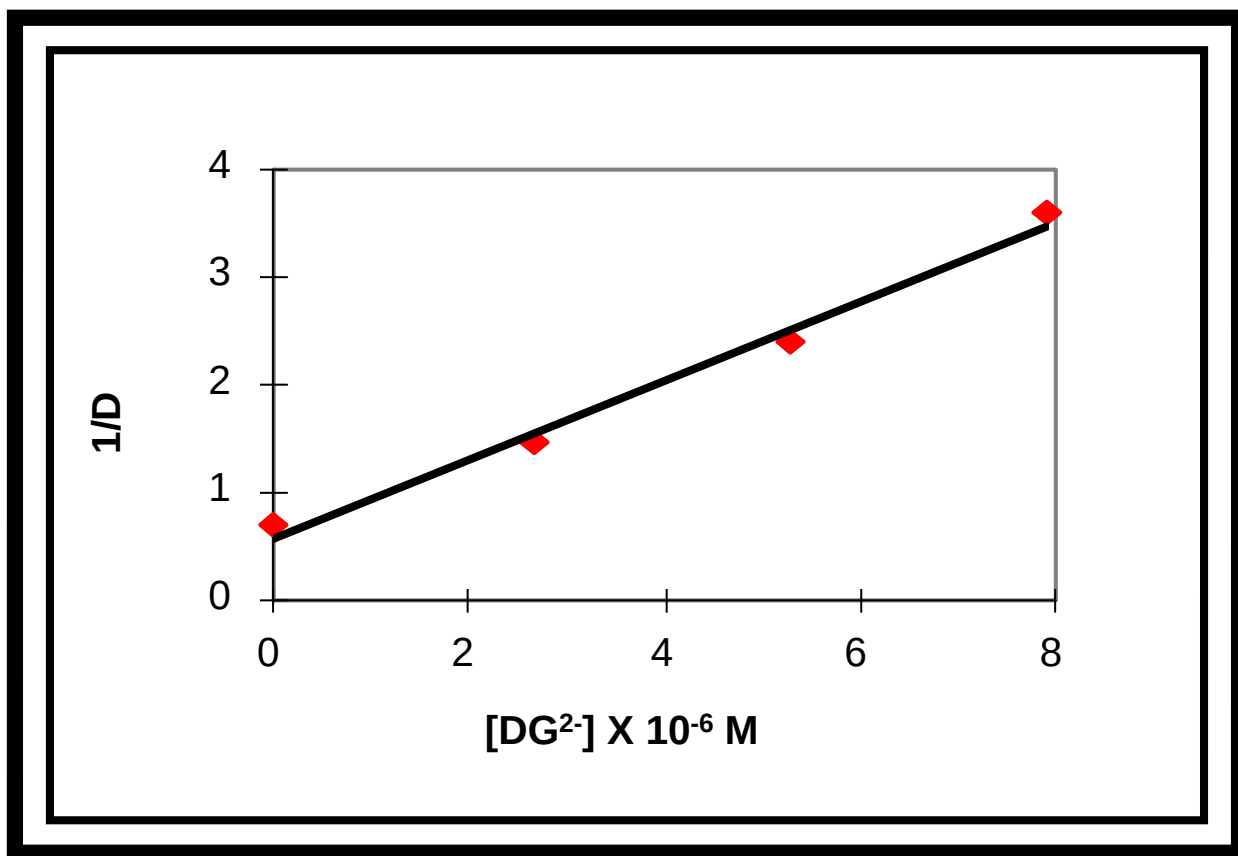


Figura 9. $1/D$ como una función de la concentración de los iones diglicolato,
 $pC_H = 3.74 \pm 0.15$ $1/D = 366946[DG^{2-}] + 1.2671$ ($r = 0.995$)

La relación estequiométrica empleada para el lutecio y el ADG, en el pC_H de 3.74 fue: la mínima de 1:0 y la máxima de 1:14.

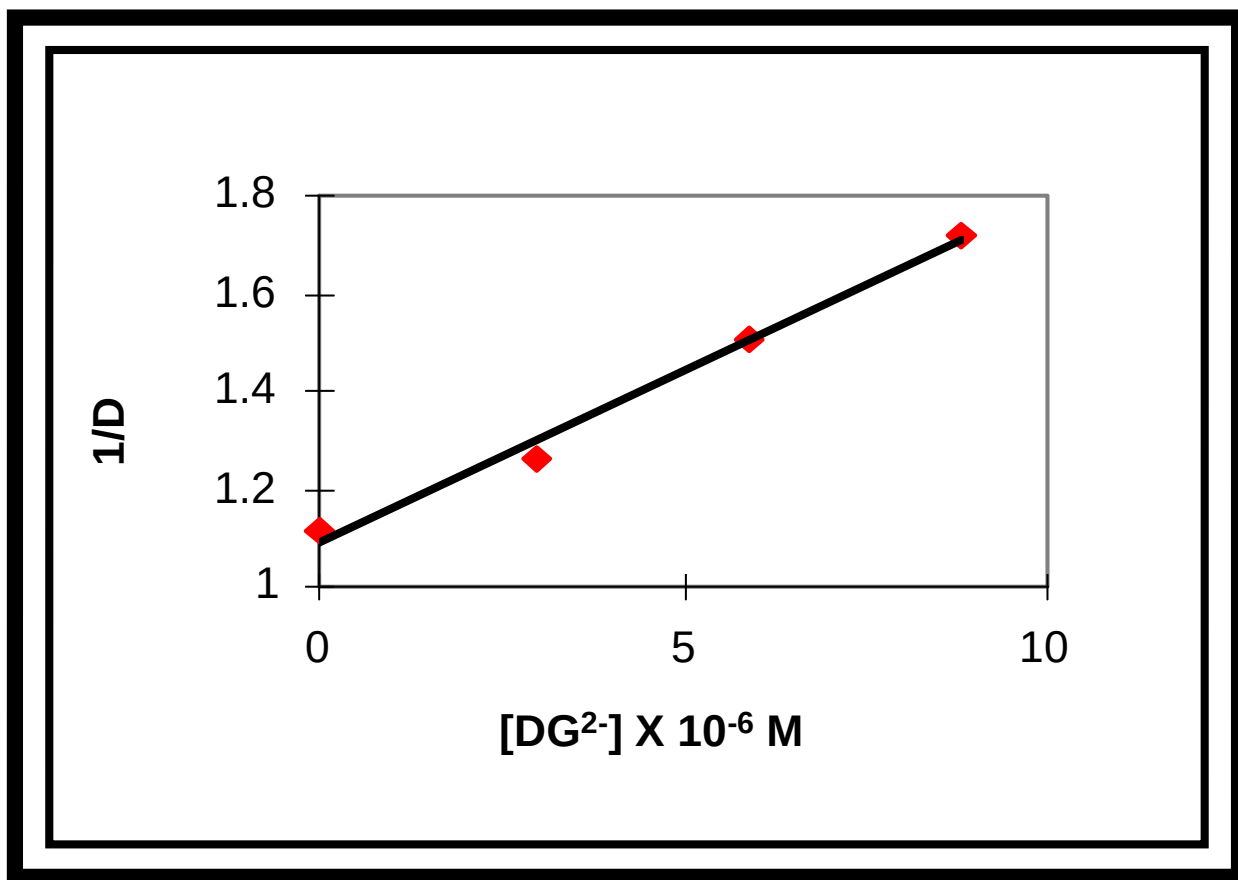


Figura 10. 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato
 $pC_H = 7.17 \pm 0.09$ $1/D = 70009[DG^{2-}] + 1.0929$ $(r = 0.996)$

La relación estequiométrica empleada para el lutecio y el ADG, en el pC_H de 7.17 fue: la mínima de 1:0 y la máxima de 1:15.

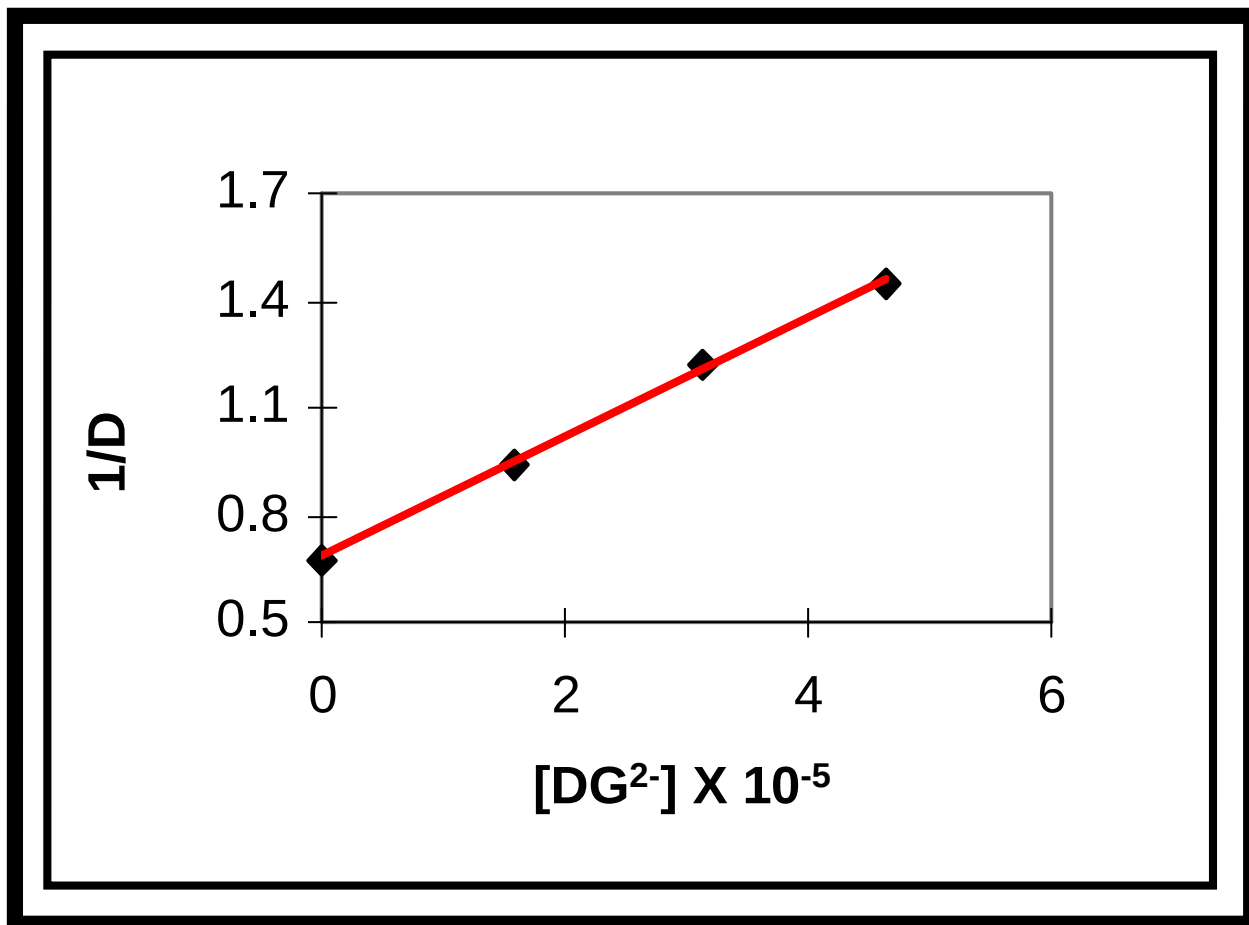


Figura 11. $1/D$ como una función de la concentración de los iones diglicolato
 $pC_H = 7.72 \pm 0.05$ $1/D = 16803[DG^{2-}] + 0.6814$ $(r = 0.999)$

La relación estequiométrica empleada para el lutecio y el ADG, en el pC_H de 7.72 fue: la mínima de 1:0 y la máxima de 1:9.

pC _H	[OH],M	$\beta_{1,DG}$	$\beta'_{1,DG}$
3.20		319217	
3.74		629950	
7.17	4.073×10^{-7}		64058
7.72	1.45×10^{-6}		24659

Tabla 6. Resumen de los resultados obtenidos (1M NaCl):

Al relacionar los valores de $\beta'_{1,DG}$, $\beta_{1,DG}$ de la tabla 6, y la concentración de los iones hidroxilos en el medio, la $\beta_{1,OH}$ (primera constante de hidrólisis del lutecio III) se calculó con la ecuación 23. Por ejemplo, considerando los valores obtenidos con las series de pC_H de 3.20 y 7.17, tenemos que:

$$\beta_{1,OH} = \frac{\frac{319217}{64058} - 1}{4.073 \times 10^{-7}} = 9779645.36$$

donde $\log \beta_{1,OH} = 6.99$ y de acuerdo con la ecuación (26) y teniendo el valor del log Kw:

$$\log \beta_{1,H} = 6.99 - 13.56 = -6.57$$

$$\log \beta_{1,H} = -6.57$$

Los valores obtenidos del log $\beta_{1,OH}$ se presentan en la tabla 7.

pC_H	$\frac{\beta_{1,DG}}{\beta'_{1,DG}}$	$\log \beta_{1,OH}$	$\log \beta_{1,H}$
3.20 y 7.17	$\frac{319217}{64058}$	6.99	-6.57
3.20 y 7.72	$\frac{319217}{24659}$	6.92	-6.64
3.74 y 7.17	$\frac{629950}{64058}$	7.33	-6.22
3.74 y 7.72	$\frac{629950}{24659}$	7.22	-6.33
		$\bar{X} = 7.11 \pm 0.19$	$\bar{X} = -6.44 \pm 0.19$

Tabla 7. Valores obtenidos de $\log \beta_{1,OH}$ y $\log \beta_{1,H}$ en el medio 1M de NaCl.

Al comparar el valor $\log \beta_{1,H}$ con los reportados por Guillaumont que fue de -3.5 ± 0.1 y por Mohapatra de -3.10 ± 0.1 , ambos obtenidos también por extracción con disolventes, se observa una diferencia de hasta 3 y/o 4 unidades de magnitud, sin embargo, el valor encontrado en el presente trabajo es muy similar, dentro del error experimental, al reportado por Khopkar de -6.67 ± 0.1 , el cual fue obtenido a través de la medición de la fuerza electromotriz.

CAPITULO V.

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS POTENCIOMÉTRICO Y EL DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.

Los resultados que se obtuvieron en ambos métodos se muestran en la tabla 8. Es claro que los valores del $\log \beta_{1,H}$ para $\text{Lu}(\text{OH})^{2+}$ son muy diferentes entre ellos, aunque coincidan con valores reportados anteriormente con las mismas técnicas.

Equilibrio Químico	Potenciométrico.	Extracción con disolventes
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$\log \beta_{1,H}$ -7.82 ± 0.01	$\log \beta_{1,H}$ -6.44 ± 0.19

Tabla 8. Comparación de los valores de $\log \beta_{1,H}$ por extracción con disolventes y por potenciometría.

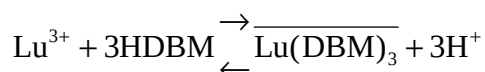
Un caso similar sucedió en el trabajo de H. López González^[22], en donde se reporta, para la primera constante de hidrólisis del praseodimio, en un medio 2M de NaCl, por potenciometría un valor de -7.69 ± 0.07 y por extracción con disolventes de -6.74 ± 0.19 ; los valores son muy distintos. Se menciona que los experimentos de extracción con disolventes, no se realizaron en atmósfera inerte ni se burbujeó nitrógeno en las soluciones, caso contrario con el potenciométrico. Entonces, se propuso como hipótesis, que en el sistema de extracción, existen especies interferentes, tales como los carbonatos formados por reacción con el CO_2 del ambiente. Finalmente, se propuso un modelo matemático donde se incluye la presencia de los complejos con carbonato, y con ese modelo, los valores de ambos métodos coincidieron en -7.69 .

En este trabajo se descarta la posibilidad de que se formen complejos carbonatados, ya que las soluciones alcalinas se prepararon en caja con guantes en

atmósfera inerte con nitrógeno y así, se evitó al máximo el contacto con el CO₂ del ambiente.

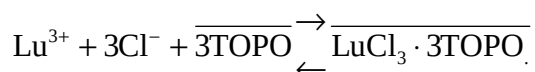
V.1. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE LIGANTES EN EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

La extracción del lutecio por el HDBM de soluciones acuosas es representada por el siguiente equilibrio^[7,31]:



De acuerdo con esta reacción, 3 iones DBM⁻ acompañan al lutecio cuando éste se extrae. Experimentalmente se calcula el número de ligantes que intervienen en la reacción, a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al graficar el logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración del HDBM. En la figura 12, se presenta el valor de la pendiente obtenida experimentalmente que fue de 1.17, por lo que el número de HDBM que intervienen en la extracción del Lu³⁺ es casi 1. Los datos de esa gráfica son de una serie de extracción en medio alcalino a un pC_H de 7.8, Se realizó otra serie, con un pC_H de 7.71 y el valor de la pendiente fue de 1.18.

En medio ácido la extracción del lutecio se realizó por medio de TOPO, cuyo equilibrio propuesto es el siguiente^[32].



Al graficar el logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración del TOPO en la fase orgánica, se observó que la pendiente es de 1.82 a un pC_H de 3.74, tal y como se ilustra en la figura 13.

En ninguno de esos medios, tanto ácido como alcalino, se obtuvo un valor de la pendiente de 3.

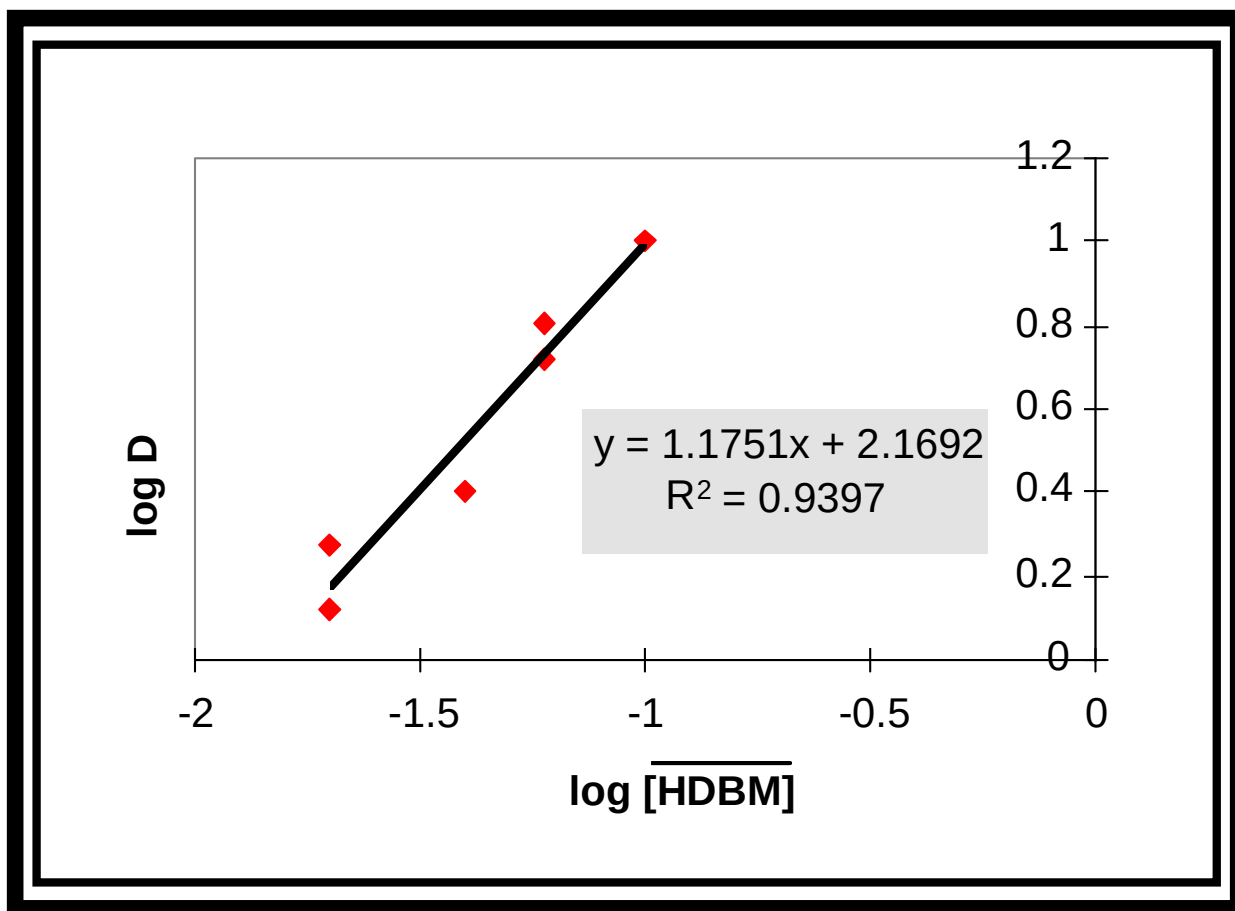


Figura 12. Determinación del número de moléculas de HDBM a partir de la pendiente de la ecuación de la recta que se obtiene al graficar los valores experimentales de $\log D$ contra $\log \overline{\text{HDBM}}$, la cual se realizó a un $\text{pC}_\text{H} = 7.8$

La hipótesis que se sugiere, es que hay más especies que se producen en el sistema de extracción con disolventes y, por lo tanto, el modelo matemático no es el adecuado para el cálculo de la primera constante de hidrólisis del lutecio. Para reforzar esta hipótesis, se puede decir que, por las condiciones de trabajo del método potenciométrico, en la celda de reacción sólo se encuentran el lutecio, el hidróxido de sodio, el cloruro de sodio y el agua, por lo que se observan únicamente los complejos hidroxilo. Mientras que, en el sistema de extracción, se encuentran además de esos mismos, el ácido diglicólico, el amortiguador TES(ácido sulfónico N-tris [hidroximetil] metil 2-aminoetano), el TOPO (óxido de tri-n-octil fosfina) y el HDBM (dibenzoilmetano) por lo tanto desconocemos si hay otros complejos que se formen con el lutecio y que

no se han tomado en cuenta en el modelo matemático, para el cálculo de la primera constante de hidrólisis.

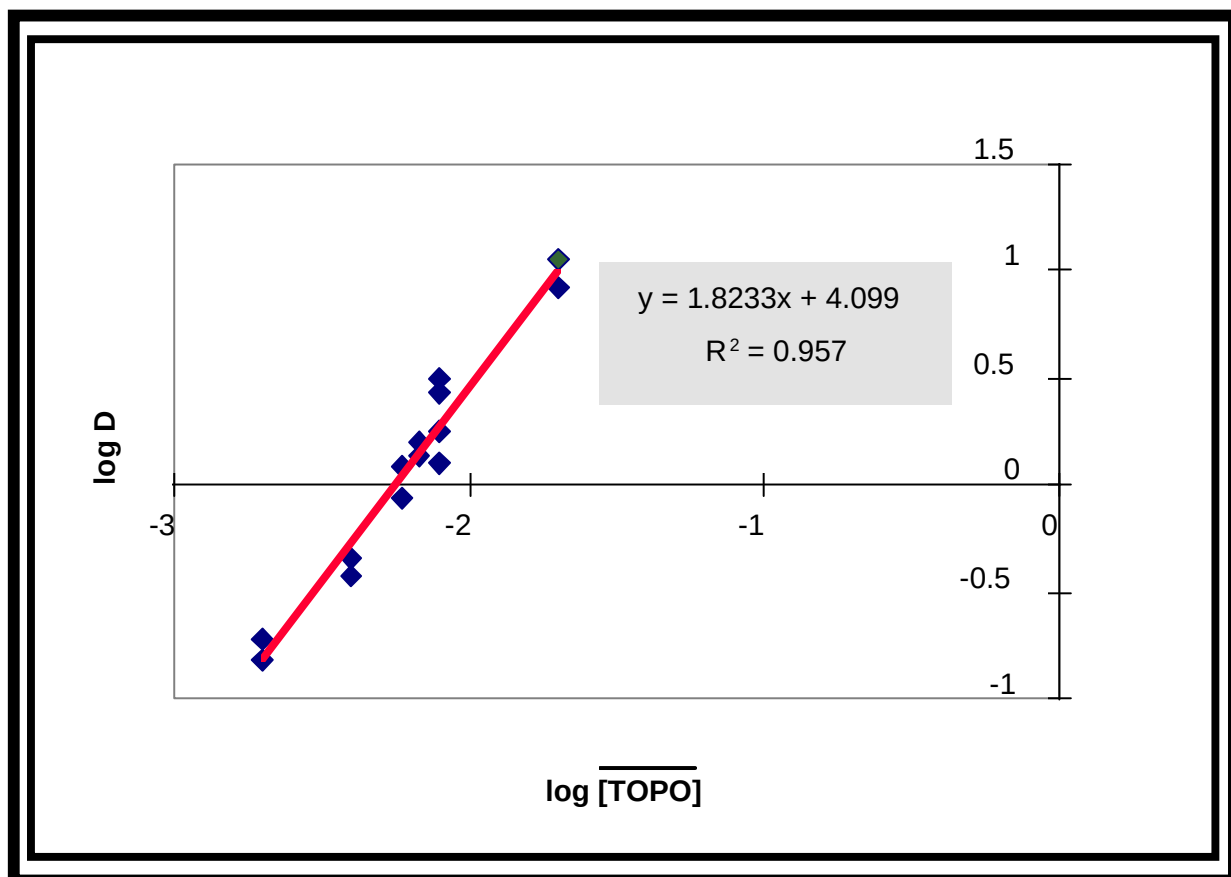


Figura 13. Determinación del número de moléculas de TOPO a partir de la pendiente de la ecuación de la recta que se obtiene al graficar los valores experimentales de $\log D$ contra $\log [\overline{\text{TOPO}}]$, la cual se realizó a un $\text{pC}_\text{H} = 3.74$

V.2. ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DEL SISTEMA LUTECIO–TES.

Para resolver la hipótesis propuesta, se estudió la posible presencia de otros complejos en el sistema de extracción con disolventes. Para ello se realizó primero el estudio potenciométrico de soluciones acuosas con Lu^{3+} y TES.

La parte experimental se realizó a partir de relaciones estequiométricas 1:1 (1 mol de lutecio por 1 mol de TES) y 1:2 (1 mol de lutecio por 2 mol de TES). Las titulaciones se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Para la relación 1:1, se tituló una alícuota de 20 cm^3 de una solución de lutecio $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ y TES $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ con $\text{NaOH } 2.492 \times 10^{-3}\text{ M}$ en un medio 1 M de NaCl , a 303 K . Para la relación 1:2, se utilizó el doble de la concentración mencionada de TES. Las gráficas de estas titulaciones se muestran en la figura 14.

El programa de cómputo SUPERQUAD se alimentó con los datos de las titulaciones, con los valores de las constantes de formación de los complejos del lutecio con OH^- obtenidos experimentalmente (tabla 7), con el valor de la constante de protonación del TES, y con varios modelos químicos propuestos, en los que se consideró la formación de diversos complejos, hidroxó y/o protonados. En la tabla 9 se muestran los mejores resultados obtenidos.

Tal y como se puede observar en la tabla 9, los valores de los hidroxocomplejos de lutecio, para el tratamiento de los datos, se mantuvieron siempre fijos. Mediante SUPERQUAD sólo se refinó la constante de protonación del TES, con valores de 7.91 y 7.89, los cuales son cercanos al indicado en el catálogo de productos químicos Sigma, que es de 7.4. En ese catálogo no se especifica la fuerza iónica a la que fue obtenido ese valor, ni la temperatura. Los complejos propuestos entre el lutecio y el TES no fueron refinados por el programa.

Estos resultados confirman que el TES utilizado como amortiguador no forma complejos con el lutecio, por lo menos cuando ellos se encuentran en las relaciones estequiométricas utilizadas en este trabajo.

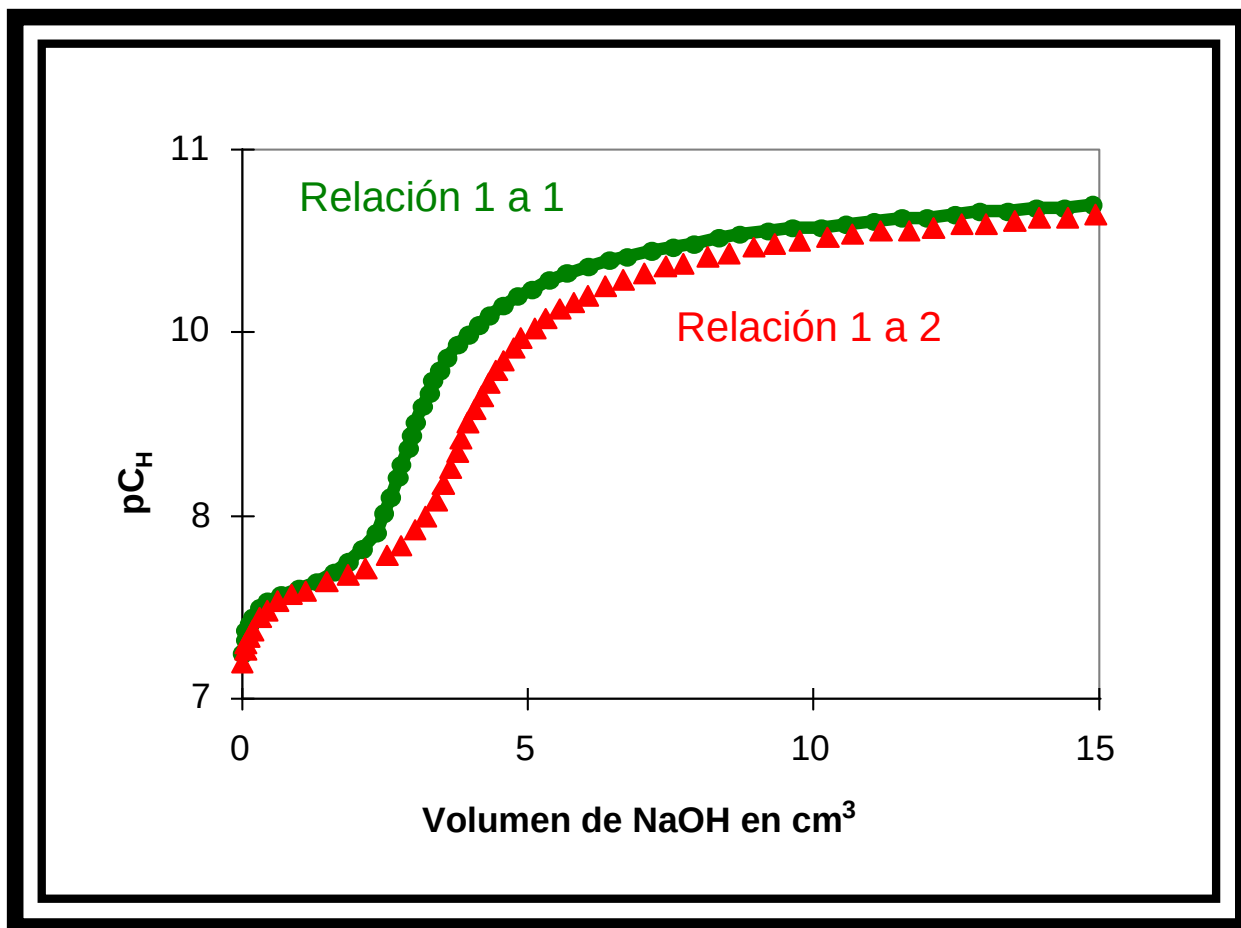


Figura 14. Titulaciones del sistema lutecio-TES, en las relaciones estequiométricas, 1:1 y 1:2 en un medio 1M de NaCl, a 303 K.

a) Relación 1 a 1

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.82*	3.4561	15.44
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.85*		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-22.77*		
$\text{TES}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}(\text{TES})$	7.91 ± 0.08		
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.59 ± 0.006		

b).- Relación 1 a 2

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.82*	5.04	84.04
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.85*		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-22.77*		
$\text{TES}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}(\text{TES})$	7.89 ± 0.06		
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.55 ± 0.08		

* Estos valores se mantuvieron fijos durante el refinamiento.

Tabla 9.- Constantes de disociación de concentración molar para la hidrólisis del lutecio y del TES, en un medio 1M de NaCl.

V.3. ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DEL SISTEMA LUTECIO–ADG.

Se consideró la existencia de otros complejos, ahora los formados con el ion diglicolato y el lutecio. Los datos utilizados aquí, para el cálculo de las constantes de estabilidad, fueron proporcionados por H. López-González y forman parte de su proyecto doctoral^[33].

Esas titulaciones fueron realizadas en medio 2M de NaCl, a 303K, y bajo las siguientes condiciones: para la relación 1:2 (1 mol de lutecio, por 2 mol de ácido diglicólico), soluciones de lutecio 8.6215×10^{-5} M y ácido diglicólico 1.7232×10^{-4} M con hidróxido de sodio 1.396×10^{-3} M; y para la relación 1:5 (1 mol de lutecio, por 5 mol de ácido diglicólico) las mismas concentraciones de lutecio e hidróxido de sodio y 4.308×10^{-4} M de ácido diglicólico.

Con los datos de las titulaciones descritas y con los valores de las constantes de formación de los complejos lutecio con OH^- y de protonación del ión DG^{2-} , obtenidos experimentalmente^[33], se propusieron modelos químicos para refinar los datos de ambas relaciones estequiométricas, con el programa de cómputo SUPERQUAD. En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos. En ninguno de los modelos químicos se tomaron en cuenta la primera y segunda constante de hidrólisis del lutecio, ya que no son especies predominantes y por ende no interfieren en el refinamiento.

Con la relación 1:2, se encontró que el mejor modelo es el que incluye a los complejos siguientes: $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$, $\text{Lu}(\text{DG})_2^-$ y $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$. En la figura 15 se presenta el diagrama de distribución de las especies presentes en la relación 1:2, el cual fue construido a partir de las constantes de hidrólisis y de los complejos con ADG, (tabla 10 a).

En esa figura, se observa que a un pH 3.5 las especies que predominan son $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$ y $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$, y que esta última deja de existir a un pH de 6. A este mismo pH empieza a formarse $\text{Lu}(\text{DG})_2^-$, sin embargo la especie $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$ es la que predomina, desde la zona ácida hasta el medio neutro y ligeramente alcalino.

Para el tratamiento de los datos con la relación 1:5, los valores de las constantes de formación de: $\text{Lu}(\text{OH})_3$, HDG^- , $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$, $\text{Lu}(\text{DG})_2^-$, y $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$, se mantuvieron fijos. Las constantes de formación de los complejos siguientes: $\text{HLu}(\text{DG})_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_3^-$ y el $\text{H}_4\text{Lu}(\text{DG})_3^+$, fueron refinadas; los valores de σ y de χ^2 fueron mejores que los obtenidos con la relación 1:2 (ver tabla10).

En la figura 16 se presenta el diagrama de distribución obtenido con los datos de la relación 1 a 5, allí se observa, que hay dos complejos que predominan, en diferentes zonas. La especie $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_3^-$ predomina en la región ácida y la especie $\text{HLu}(\text{DG})_3^{2-}$, predomina en la región neutra y parte de la alcalina. Con la relación 1: 5 el complejo $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$, no llega a predominar, tal y como sucede en la relación 1:2, aunque aparece en un intervalo de pH de 4 a 9, y la especie $\text{Lu}(\text{DG})_2^-$ se mantiene en una pequeña cantidad, lo que no sucede en el caso anterior.

De acuerdo con estos resultados, se comprobó la formación de varios complejos del ion DG^{2-} con el lutecio. En el presente trabajo las relaciones estequiométricas para el lutecio y el ADG utilizadas en el medio ácido, a los pC_H de 3.20 y 3.74 fueron, 1:0-1:7 y 1:0-1:14 respectivamente, en medio neutro-básico a los pC_H 7.17 y 7.72 fueron, 1:0-1:15 y 1:0-1:9, por lo que las especies en medio ácido y neutro-básico no son necesariamente las mismas. El modelo matemático utilizado en el método de extracción con disolventes no contempla la formación de especies diferentes en medio ácido y en medios neutro-básico. Por esta razón, no es posible comparar el resultado de la primera constante de hidrólisis del lutecio, obtenido con este método, con el de potenciometría, en el cual no está presente el ácido diglicólico. En consecuencia, se recomienda una investigación exhaustiva de ese método.

a) Relación 1 a 2

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.78*	3.76	67.44
$\text{DG}^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{HDG}^-$	3.84*		
$\text{Lu}^{3+} + \text{DG}^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{HLu}(\text{DG})^{2+}$	14.14 ± 0.02		
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{DG}^{2-} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{DG})_2^-$	10.39 ± 0.02		
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{DG}^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$	22.18 ± 0.07		
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.478 ± 0.002		

b).- Relación 1 a 5

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.78*	3.54	22.77
$\text{DG}^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{HDG}^-$	3.84*		
$\text{Lu}^{3+} + \text{DG}^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{HLu}(\text{DG})^{2+}$	14.14 *		
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{DG}^{2-} \xrightleftharpoons{\quad} \text{Lu}(\text{DG})_2^-$	10.39*		
$\text{Lu}^{3+} + 2\text{DG}^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$	22.18*		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{DG}^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{HLu}(\text{DG})_3^{2-}$	23.23 ± 0.02		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{DG}^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_3^-$	28.62 ± 0.05		
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{DG}^{2-} + 4\text{H}^+ \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_4\text{Lu}(\text{DG})_3^+$	35.49 ± 0.05		
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.408 ± 0.004		

*Estos valores se mantuvieron fijos durante el refinamiento.

Tabla 10. Constantes de disociación de concentración molar para la hidrólisis del lutecio en presencia de complejos formados con ácido diglicólico, en un medio 2M de NaCl

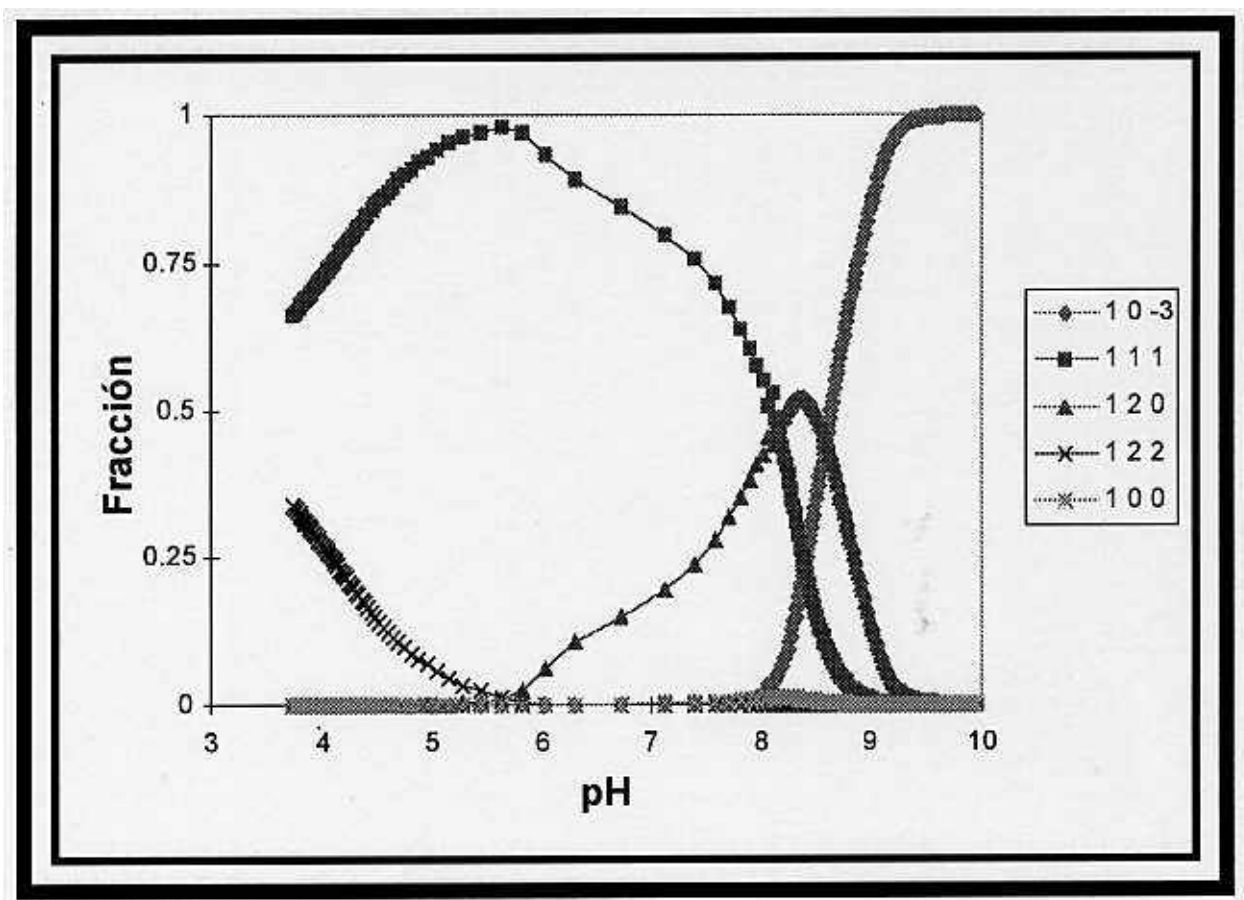


Figura 15. Diagrama de distribución obtenido con la relación 1 a 2 del lutecio. En la nomenclatura del recuadro el primer número corresponde al lutecio el segundo al DG^{2-} y el tercero al protón (si es positivo) o al hidróxido (si es negativo).

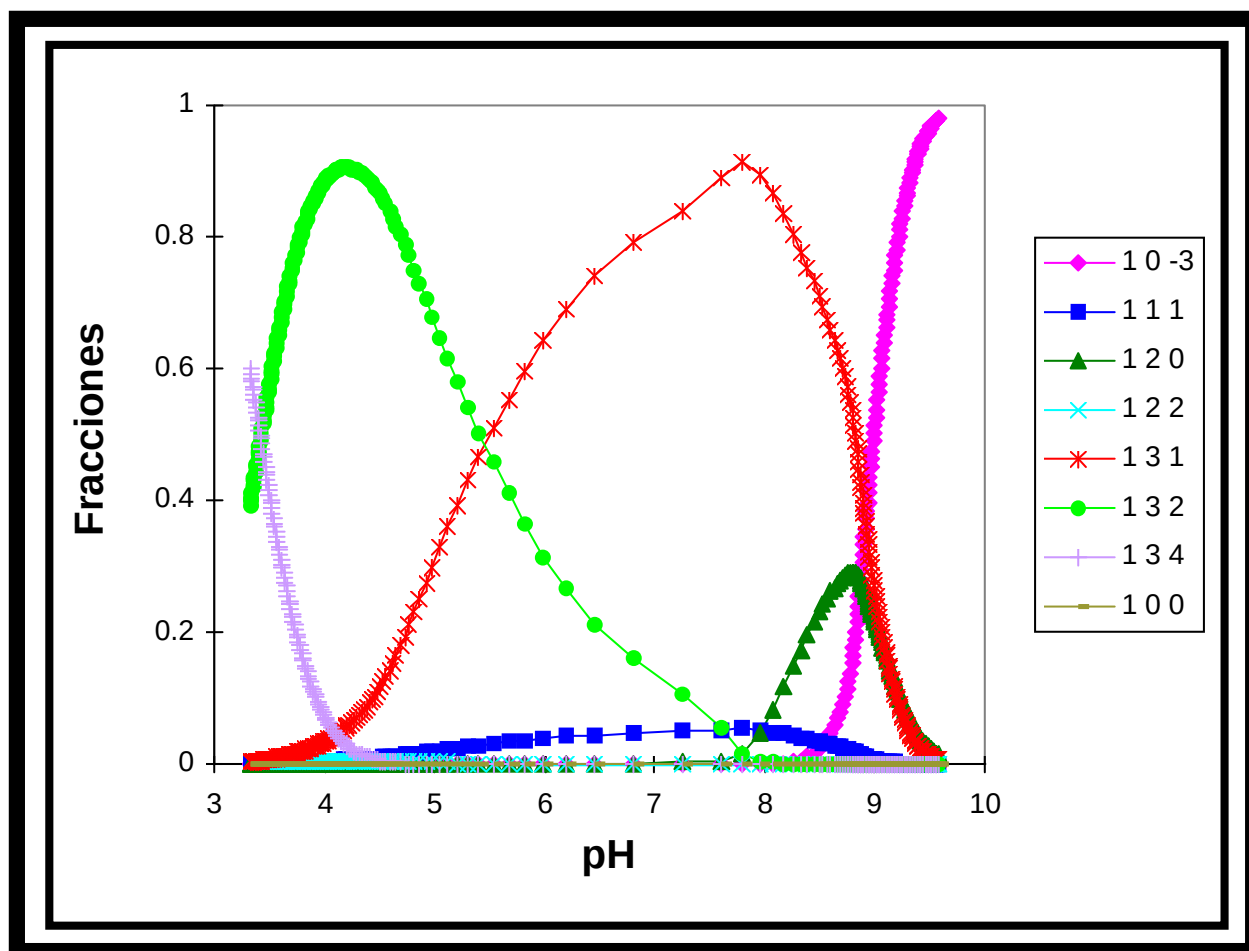


Figura 16. Diagrama de distribución obtenido con la relación 1 a 5 del lutecio y ADG. En la nomenclatura el primer número corresponde al lutecio el segundo al DG^{2-} y el tercero al protón (si es positivo) o al hidróxido (si es negativo).

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Se han determinado las constantes de hidrólisis del lutecio, por el método potenciométrico y utilizando el programa de cómputo SUPERQUAD, en el medio 1M de NaCl, a 303 K. Los valores obtenidos son: $\log \beta_{1,H} = -7.82 \pm 0.01$, $\log \beta_{1,2H} = -15.85 \pm 0.14$ y $\log \beta_{1,3H} = -22.77 \pm 0.04$.

El valor obtenido del $\log \beta_{1,H}$ del lutecio, en medio de fuerza iónica 1M de NaCl, a 303 K, por el método de extracción con disolventes, fue de -6.44 ± 0.19 , el cual es muy alto comparado con el obtenido por potenciometría.

Se buscaron las razones de esa diferencia mediante la presencia de complejos del lutecio, otros que los hidroxos, en el sistema de extracción con disolventes. Se comprobó, que el lutecio con el TES, no forma complejos, al menos en el intervalo de concentraciones utilizado. Sin embargo, se confirmó de manera preliminar la formación de complejos, formados con el ion diglicolato y el lutecio, los cuales son: $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$, $\text{Lu}(\text{DG})_2^-$, $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_2^+$, $\text{HLu}(\text{DG})_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_3^-$ y el $\text{H}_4\text{Lu}(\text{DG})_3^+$. En donde $\text{HLu}(\text{DG})^{2+}$ es la especie que predomina tanto en la zona ácida como en la neutra-básica, en la relación estequiométrica 1:2. En cuanto a la relación estequiométrica 1:5, el complejo $\text{H}_2\text{Lu}(\text{DG})_3^-$ predomina en la zona ácida, mientras que el $\text{HLu}(\text{DG})_3^{2-}$ predomina en la zona neutra-básica.

El modelo matemático del método por extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo no toma en cuenta la formación de complejos diferentes, en el intervalo de trabajo de pH. Esta hipótesis podría llevar a explicar el por qué la estequiometría del proceso de extracción de Lu^{3+} con HDBM no es 3 y las diferencias entre los valores del $\log \beta_{1,H}$ determinados por los métodos de extracción y potenciométrico.

ANEXO A.1

DESVIACIÓN DE LA MEDIDA DEL pH, EN SOLUCIONES CERCANAS A LA NEUTRALIDAD.

En la búsqueda de la relación pC_H contra pH, no se tomó en cuenta, para el medio ácido, la concentración $10^{-4}M$ y para el medio alcalino las concentraciones 10^{-3} y $10^{-4}M$, (ver la sección II.1) debido a que presentan una desviación importante en la medición del pH y no sigue un comportamiento lineal, tal y como se muestra en la figura 17.

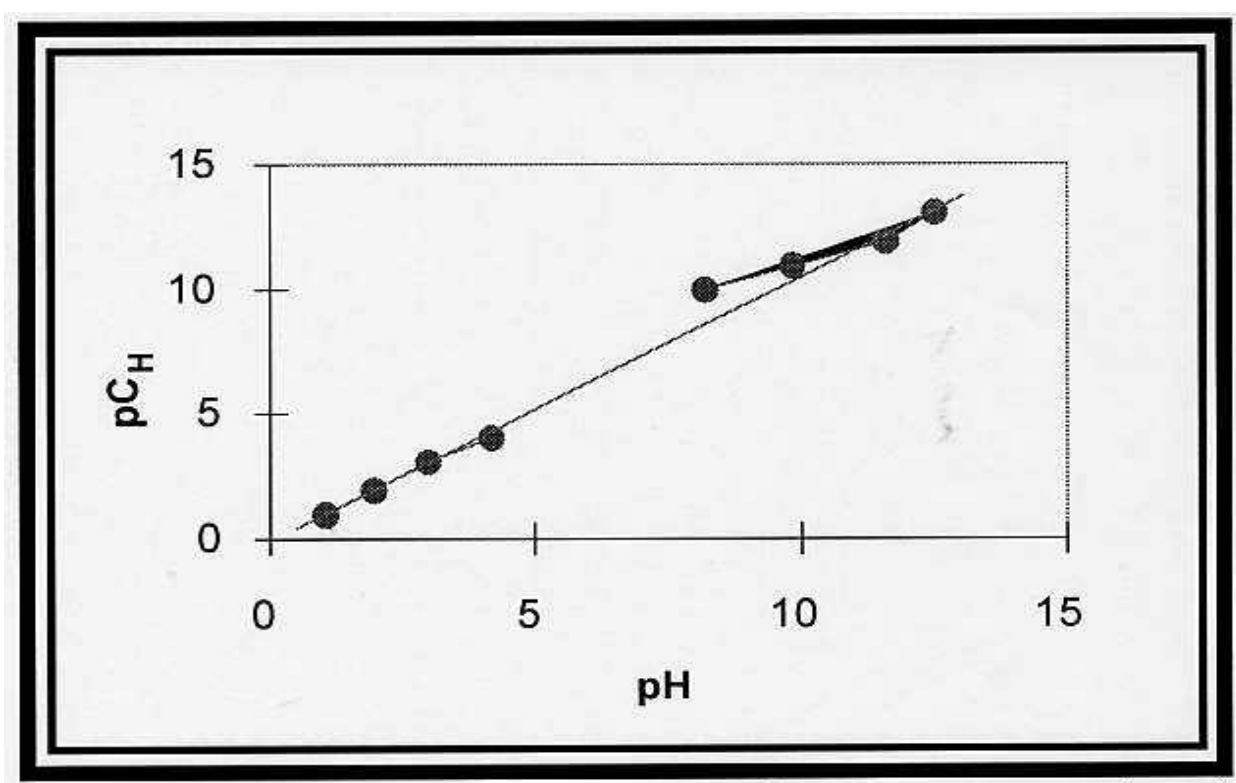


Figura 17. Desviación de las concentraciones $10^{-4}M$ en medio ácido, 10^{-3} y $10^{-4}M$ en medio alcalino.

Esta desviación se presentó tanto con el potenciómetro pH-meter/mV-meter LPH 430T Tacussel Radiometer como con el potenciómetro ORION RESEARCH microprocessor ionalyzer modelo 901.

Al realizar una titulación de lutecio $1 \times 10^{-4}M$ con hidróxido de sodio $1 \times 10^{-3}M$, que es una concentración que se desvía del comportamiento lineal y al introducir los

Valores de la titulación al programa de cómputo SUPERQUAD, el valor de $\log K_w$ es más alto que el esperado. Mientras que cuando se realizó otra titulación de lutecio, pero ahora con una concentración de 2.32×10^{-3} M de NaOH, se obtuvo un valor de $\log K_w$ del agua cercano al calculado. Para ilustrar lo antes dicho, se realizó una gráfica donde se comparan las dos titulaciones, con la misma concentración de lutecio, pero diferente concentración de NaOH, como se muestra en la figura 18.

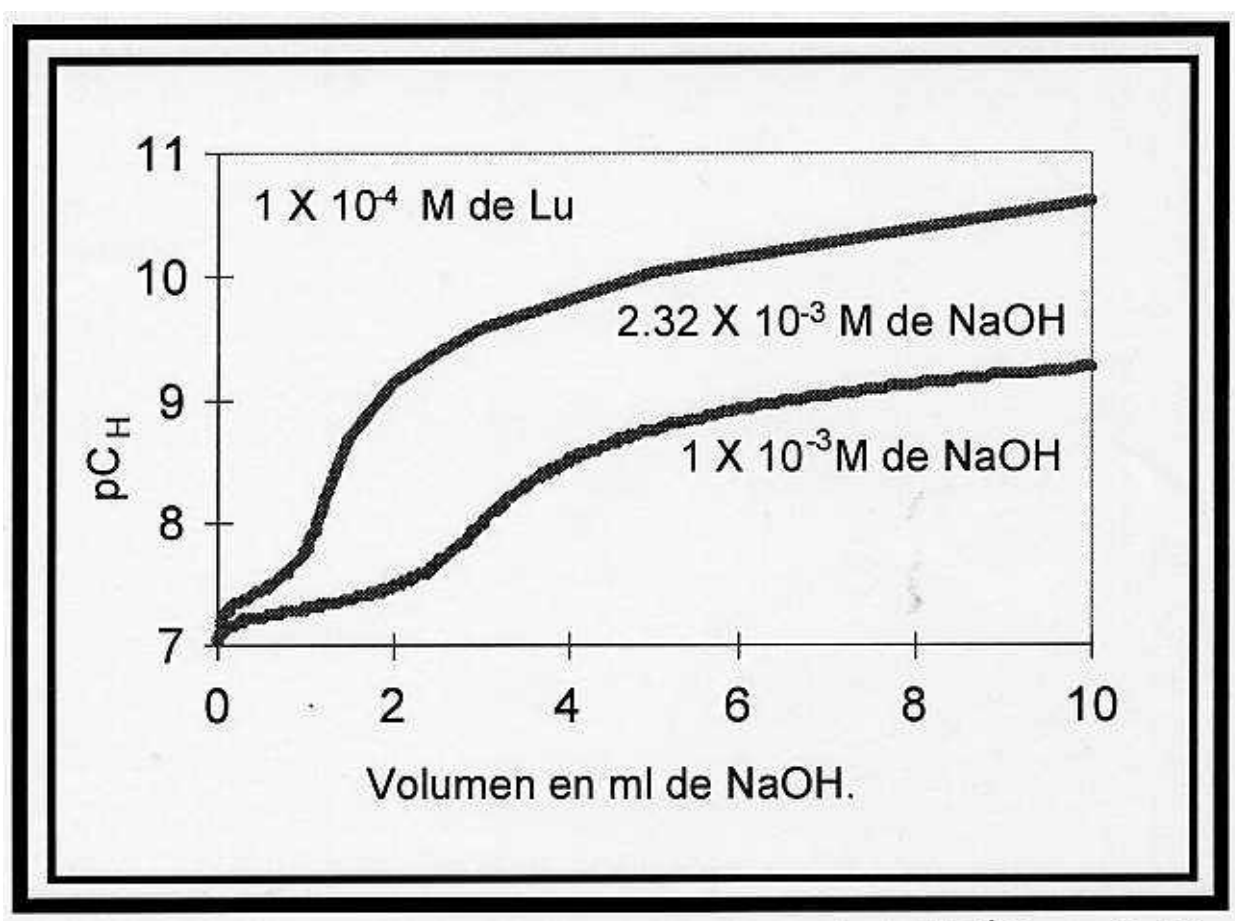


Figura 18. comparación entre las titulaciones del lutecio 1×10^{-4} M con NaOH a las concentraciones de 1×10^{-3} y 2.32×10^{-3} M en un medio de 1M de NaCl.

Tal como se puede observar hay una diferencia de casi una unidad de magnitud de pH, en la región del exceso de NaOH. Por lo tanto se recomienda no utilizar concentraciones de NaOH menores o iguales que 1×10^{-3} M con el fin de evitar el problema descrito.

ANEXO A.2

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL ÓXIDO DE LUTECIO.

El microscopio electrónico de barrido^[34] es un instrumento diseñado para estudiar, con una alta resolución, la superficie de los sólidos; presenta la ventaja de que utiliza un gran número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y permite obtener mucha información sobre, la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

El microscopio electrónico de barrido recorre la superficie de la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía por lo que se puede generar una imagen, punto a punto, de ella.

Este análisis se realizó con el fin de completar la información que se obtuvo del difractograma de rayos X hecho al óxido de lutecio, donde se mencionó que es químicamente puro. Con el microscopio se comprobó al observar la morfología (ver las figuras 19 y 20), que está compuesto por una sola fase cristalina.

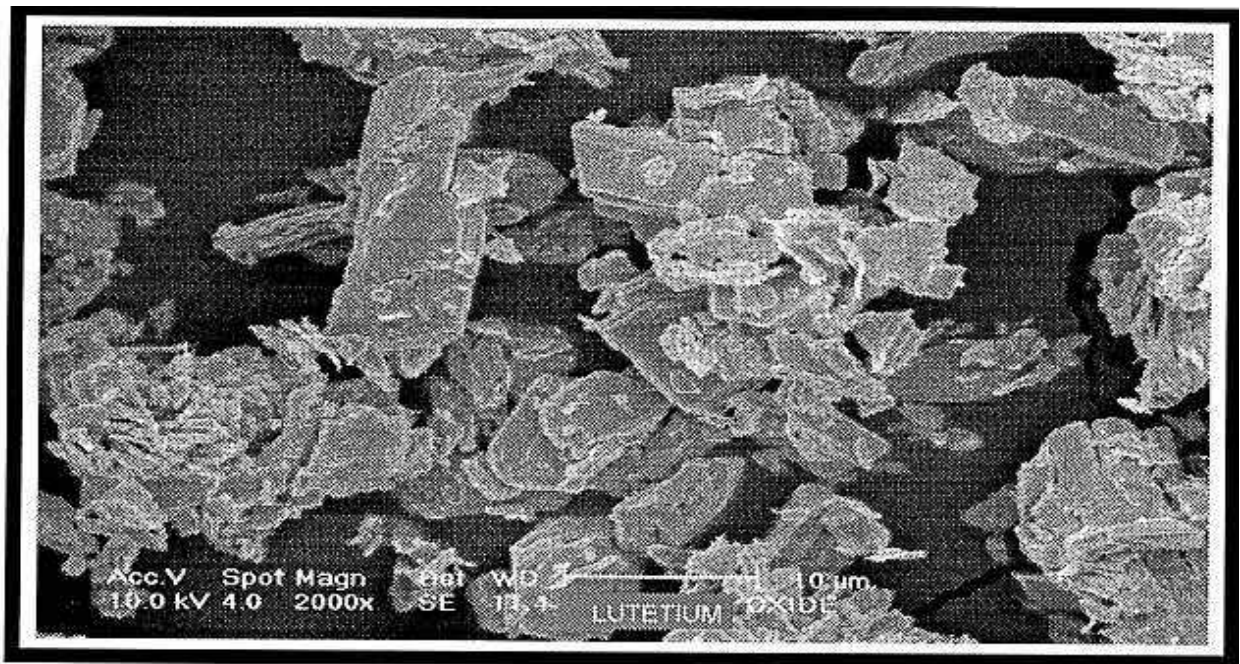


Figura 19.- Morfología del óxido de lutecio, realizada con una amplificación de 2000x a profundidad de foco de 10μm.

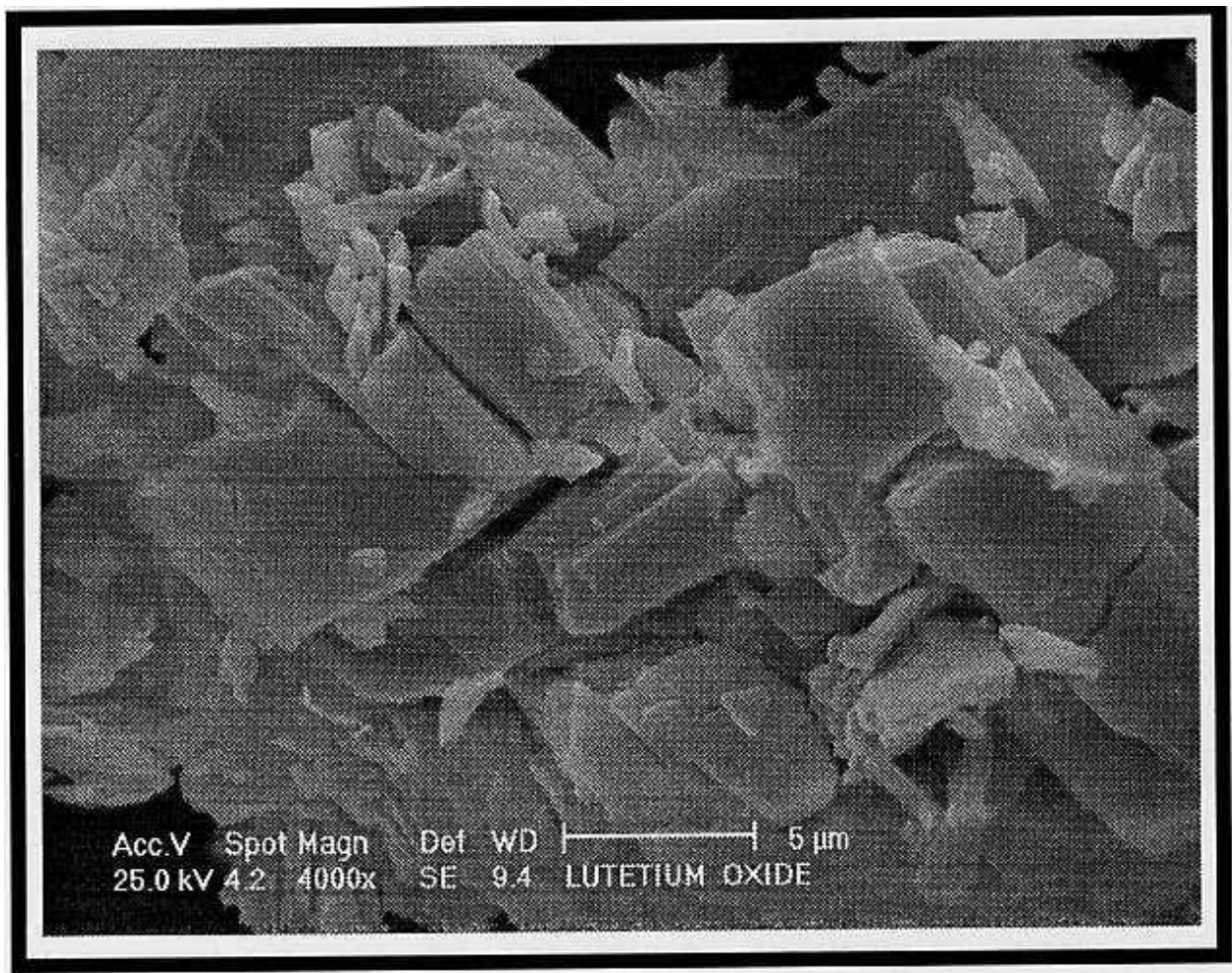


Figura 20. Micrografía del óxido de lutecio, realizada a una amplificación de 4000x, profundidad de foco de 5μm.

En la figura 20, se observa perfectamente que el óxido de lutecio presenta una estructura cristalina y que sólo se presenta una sola fase, por lo que se encuentra químicamente puro.

ANEXO A.3

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN DIGLICOLATO

Las concentraciones de cada una de las especies en solución, del ácido diglicólico, se calcularon teniendo en cuenta los valores de pK_1 y pK_2 y la $[H^+]$ de cada experimento, y con las siguientes consideraciones:

El ácido diglicólico se disocia de acuerdo con las siguientes reacciones:



donde: DGH_2 , DGH^- y DG^{2-} representan el ácido diglicólico no disociado, al ion diglicolato ácido y al ion diglicolato, respectivamente. Las constantes de formación de esas especies, de acuerdo con la ley de acción de masas, son:

$$pK_1 = -\log \frac{[DGH^-][H^+]}{[DGH_2]} \quad (30)$$

$$pK_2 = -\log \frac{[DG^{2-}][H^+]}{[HDG^-]} \quad (31)$$

Las fracciones mol de las especies se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$X_{DGH_2} = \frac{1}{1 + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1}{[H^+]}} \quad (32)$$

$$X_{\text{DGH}^-} = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}} \quad (33)$$

$$X_{\text{DG}^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}} \quad (34)$$

A partir de ellas se trazó el diagrama de distribución de las especies del ácido diglicólico, el cual se presenta en la figura 21, dentro de un intervalo de pH de 0 a 8.

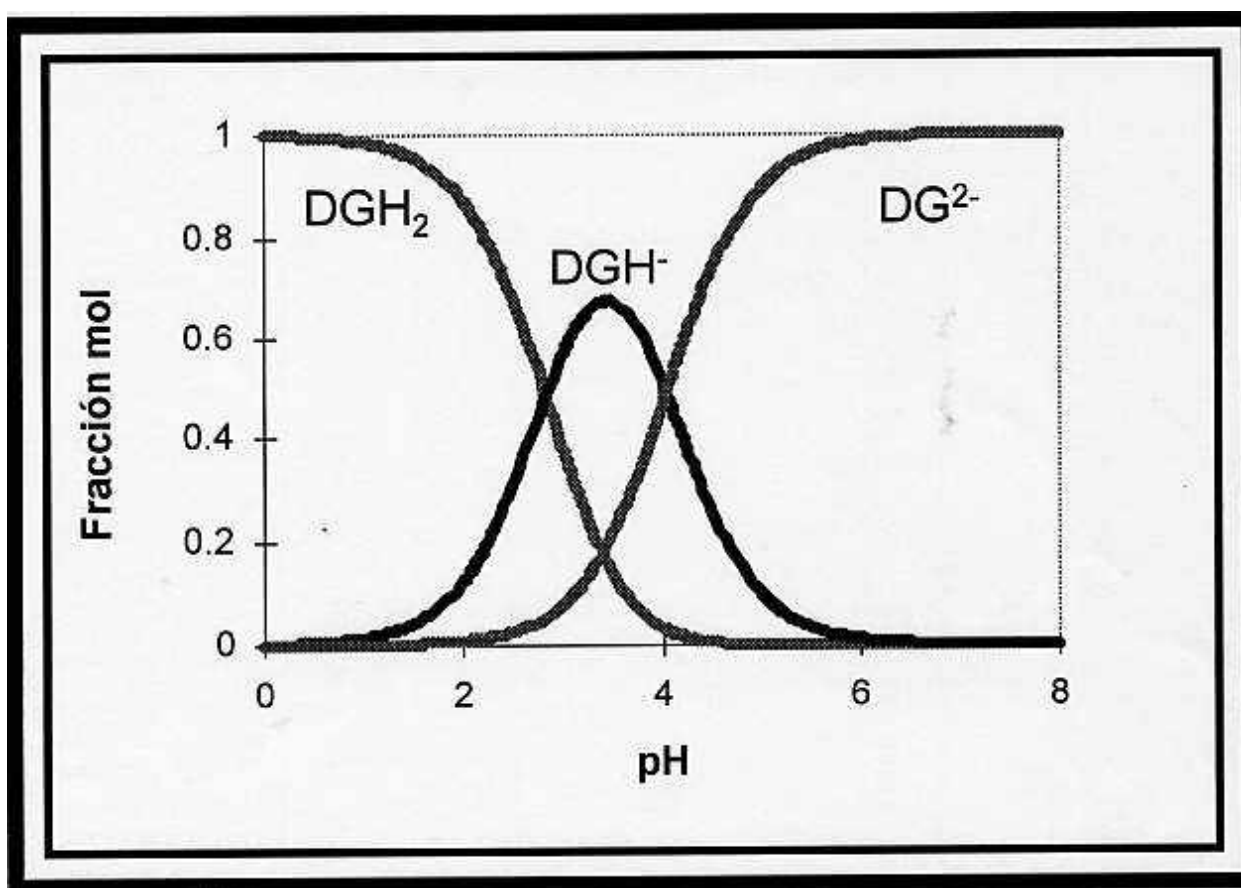


Fig 21. Diagrama de distribución de las especies del ácido diglicólico.

Con base en este diagrama, a la concentración del ácido diglicólico y el pH de trabajo, se pudo calcular la concentración de los iones diglicolato del sistema de extracción con disolventes.

REFERENCIAS

- 1.- F. H. Spedding Y A. H. Danne. "The Rare Earths". Ed. John Wiley & Sons. N. Y. (1961).
- 2.- C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, Tables of Isotopes, (J. Wiley & Sons Inc., New York, 1968).
- 3.- Pascal, Paul. "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Masson et Cie, Éditeurs, Tome XV, pp 99-101, (1960).
- 4.- C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, (Wiley & Sons, Inc., New York, 1976).
- 5.- J. M´Halla, M. Chemla, R. Bury, and F. David, J. Chim. Phys. **85**, 121(1988)
- 6.- P. K. . Khopkar. En P. K. Mohapatra, P. K. Khopkar, Polyhedron **8**, 2071 (1989)
- 7.- P.K. Mohapatra, P. K. Khopkar, Polyhedron **8**, 2071 (1989)
- 8.- L.N. Usherenko and N.A. Shorik, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1533 (1972).
- 9.- R. Guillaumont, B. Desiré, and M. Galin, Radiochem. Radioanal. Lett. **8**, 189 (1971).
- 10.- U.K. Frolova, V.N. Kumok, and V.V. Serebrennikov, Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol. **9**, 176 (1966); Chem. Abstr: **65**: 9816c. (1966).
- 11.- A. E. Martell, R. M. Smith. "Critical stability Constants", Plenum Press, New York (1977).

- 12.- D. G. Tuck, Pure & Appl. Chem. **61**, 1161(1989).
- 13.- McGRAW-HILL Encyclopedia of Science & Technology. Tome 10, pp 230, 7th Edition. McGraw-Hill, Inc. (1992).
- 14.- J. Inczédy. "Analytical Applications of Complex Equilibria". John Wiley & Sons Inc. N. Y. (1976).
- 15.- H. C. Daniel "Análisis químico cuantitativo". Grupo Editorial Iberoamérica. (1991).
- 16.- F.R. Hartley, C. Burgess, R. M. Alcock "Solution Equilibria". Ed. John Wiley and Sons Inc. N. Y. (1980).
- 17.- I Feldman. Anal. Chem., 28, (12), 1859(1956).
- 18.- P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1195-1200 (1985).
- 19.- M. Solache-Ríos, G. R. Choppin, VII Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. Toluca, Méx. 9-13 de julio 1990.
- 20.- M. E. Ramírez-Bernal, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Edo. de México. (1994).
- 21.- M. Solache-Ríos. y M. Jiménez-Reyes, Informe FQ-95-11, ININ (1995).
- 22.-H. López-González, Tesis de Maestría, Estudios de Posgrado, UAM-I. (1996)
- 23.- I. Grenthe, I. Tobiasson. Acta Chem. Scand, **17**,2101(1963).
- 24.- M. S. Caceci and G. R. Choppin, Radiochim. Acta **33**, 113 (1983).

- 25.- G. R. Choppin, J. N. Mathur, Radiochim. Acta, 52/53, 25(1991).
- 26.- M. Jiménez -Reyes and M. Solache-Ríos, Radiochim. Acta **64**, 201 (1994).
- 27.- Q. A. Sangina. "Rare Metals" Izdatel'stu Metallurgiya, Moskva(1964).
- 28.- G. H. Ayres. "Análisis químico cuantitativo" Ed. Harla(1970).
- 29.- M.S. Caceci, G. R. Choppin, Radiochim. Acta, **33**, 113(1983).
- 30.- V. L. Snoeyink, D. Jenkins. "Química del agua". Ed. Limusa Noriega, México (1990).
- 31.- V. V. Fomin, "Chemistry of Extraction Proceses", Published for the National Science Foundation, Washington, D. C. and the Departament of Commerce U. S. A. (1962).
- 32.- Y Marcus y A. S. Kertes. "Ion Exchange and solvent Extraction of Metal Complexes". Ed. Wiley-Intercience. (1969).
- 33.- H. López-González. "Proyecto doctoral" UAM-Iztapalapa. (1998).
- 34.- M. José Yacamán, J. Reyes, "Microscopía Electrónica una Visión del Microcosmos". Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México. Primera Edición, (1995).