

**DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS Y
DE LOS COMPLEJOS CON CARBONATOS DEL PRASEODIMIO
(III), EN MEDIO DE FUERZA IÓNICA 2 M DE CLORURO DE
SODIO , A 303 K.**

TESIS QUE PRESENTA

HILARIO D. LÓPEZ GONZÁLEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

NOVIEMBRE DE 1996

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo 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 Solache Ríos.

A dios :

te doy gracias por permitirme
dar otro paso en mi formación
profesional y porque estas
presente en mi vida.

A mis padres :

Pedro López Merced

Sofía González Montes

Con mucho cariño, muchas gracias.

A mi esposa:

María del Carmen.

A mis hijos :

Carlos

Sofía

Los quiero mucho.

A mis hermanos :

Carmen

Juan

Bartolomé

Alicia

por cada momento de la vida compartida.

A mis tíos y primos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mis asesores : Melania Jiménez Reyes, Alberto Rojas Hernández y al gran Marcos José Solache Ríos, por esa calidad humana que les caracteriza como personas, por sus valiosos conocimientos, dedicación y paciencia para la realización de este trabajo, y sobre todo sus orientaciones para mi vida profesional.

Agradezco las facilidades proporcionadas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa para la realización de este trabajo.

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

Al jurado de este trabajo de tesis, les agradezco su paciencia para realizar las recomendaciones y sugerencias, que gracias a ello se elevó la calidad de este trabajo.

Dra. Melania Jiménez Reyes

Dra. María Teresa Ramírez Silva

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Marcos José Solache Ríos

y al Dr. Alberto Rojas Hernández (aunque no forma parte del jurado), por lo dicho anteriormente.

A las Doctoras Silvia Bulbulian G., Nuria Segovia, Melania Jiménez Reyes, por su gran apoyo moral, amistad, conocimientos, ayuda desinteresada y ejemplo que me brindan, mi gran admiración por cada una de ellas.

A Marcos por su amistad que me brinda.

A todo el personal del Departamento de Química del ININ, por su gran amistad, especialmente a los técnicos por su gran ayuda en el laboratorio.

Agradezco al Dr. Ignacio González Martínez por su amistada, por esa alegría que lo caracteriza, que de alguna manera contagia a la persona que llega a el área de electroquímica y por las sugerencias proporcionadas al presente trabajo.

A los Doctores Alberto Rojas, Tere Ramírez, Teresita Oropeza, Laurita, por su amistad y disposición a ayudar.

A mi profesor de primaria J. Isabel Flores Monterrubio† por sus enseñanzas y orientación para conmigo.

A todos mis profesores, por los conocimientos que me han trasmitido en mi vida estudiantil y que han contribuido en mi formación profesional.

A mis compañeros Gilberto, Israel, Julio, Isabel René Antaño, Adrián, Manuel, Margarita, Julian, Jorge, Rosario, Lulú ..., porque me distinguen con su amistad, gracias.

A Lourdes Cervantes, por su amistad que me brinda.

A todas las personas que de alguna manera han influido en mi vida.

Sin importar el orden, a todos :

Muchas Gracias.

Hilario

Noviembre 1996.

INDICE

	PÁGINAS
RESUMEN	i
NOMENCLATURA	ii
I INTRODUCCIÓN	1
II OBJETIVO	3
III GENERALIDADES	4
III.1 CARACTERÍSTICAS DEL PRASEODIMIO	5
III.2 HIDRÓLISIS DEL PRASEODIMIO	6
III.3 FUERZA IÓNICA	8
III.4 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA CONSTANTE DE HIDRÓLISIS	9
III.5 MÉTODO POTENCIOMÉTRICO	9
III.6 EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DEL PRASEODIMIO	11
IV EXPERIMENTACIÓN GENERAL	15
IV.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE PRASEODIMIO	15
IV.2 IDENTIFICACIÓN DE ^{142}Pr	17
IV.3 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE p_{C_H} CONTRA pH EN EL MEDIO 2 M DE NaCl	19
IV.4 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO DIGLICÓLICO	21
V MÉTODO POR EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES, EN PRESENCIA DE UN LIGANTE COMPETITIVO	24
VI MÉTODO POTENCIOMÉTRICO	33
VII COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES Y EL POTENCIOMÉTRICO	37

VII.1	DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS CARBONATOS DE PRASEODIMIO	38
VII.2	INFLUENCIA DEL CO ₂ EN EL LOG $\beta_{1,H}$ OBTENIDO POR EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES, EN PRESENCIA DE UN LIGANTE COMPETITIVO	42
VIII	COMPARACIÓN DEL LOG $\beta_{1,H}$ OBTENIDO POR AMBOS MÉTODOS, CONSIDERANDO LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS Pr(CO ₃) _i	46
IX	CONCLUSIONES	49
	ANEXOS	51
A.1	HIDRÓLISIS	51
A.2	SUPERQUAD	54
A.3	SISTEMA DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES	55
A.4	REACCIONES NUCLEARES	59
A.5	EL REACTOR NUCLEAR TRIGA MARK III	60
A.6	DECAIMIENTO RADIATIVO DEL ¹⁴² Pr	63
A.7	DETECCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA	64
A.8	DETECTORES DE CENTELLEO	64
A.9	DETECTORES SEMICONDUCTORES	65
A.10	CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES DIGLICOLATO	66
	REFERENCIAS	68

RESUMEN

Se estudió la hidrólisis del praseodimio trivalente, en un medio de fuerza iónica 2 M de cloruro de sodio, a 303 K. Para obtener un resultado confiable y de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC, se utilizaron dos métodos: el de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo y el de titulación potenciométrica directa, de las especies solubles, seguida por un refinamiento computacional.

El valor del $\log \beta_{1,H}$, obtenido por el método de extracción con disolventes fue de -6.76 ± 0.19 . Con la determinación potenciométrica se obtuvieron los valores siguientes: $\log \beta_{1,H} = -7.68 \pm 0.07$, $\log \beta_{1,2H} = -15.10 \pm 0.03$, $\log \beta_{1,3H} = -23.80 \pm 0.40$.

La diferencia de los valores obtenidos por una y otra técnica del $\log \beta_{1,H}$, se atribuyó a la presencia de los iones carbonatos en el sistema de extracción con disolventes y por ese motivo se modificó el planteamiento matemático de ese método. Los valores de las constantes de estabilidad de los carbonatos de praseodimio se determinaron por valoración potenciométrica y fueron los siguientes: $\log \beta_{1,CO_3^{2-}} = 5.93 \pm 0.08$, $\log \beta_{1,2CO_3^{2-}} = 11.15 \pm 0.15$. Considerando entonces las especies carbonatadas de praseodimio en el sistema de extracción con disolventes se obtuvo un valor del $\log \beta_{1,H} = -7.69 \pm 0.27$. Los resultados del $\log \beta_{1,H}$, obtenidos por ambos métodos son iguales; así se confirma que el valor es confiable.

Las constantes de estabilidad de los productos de hidrólisis y de los carbonatos de praseodimio, permitieron trazar el diagrama de distribución de especies en un medio acuoso y en las condiciones del presente trabajo.

La hidrólisis del praseodimio inicia a $pC_H \geq 7$ y la reacción con los iones carbonatos $pC_H \geq 6.5$.

NOMENCLATURA.

Símbolos	Definición
M	Molaridad (moles por litro de solución).
m	Molalidad (moles por kilogramo de agua).
pC_H	$-\log$ de la actividad de los iones hidronio teórico.
pH	$-\log$ de la actividad de los iones hidronio experimental.
ADG	Ácido diglicólico
DBM	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.
μ M	micromoles.

I. INTRODUCCIÓN

El manejo y almacenamiento seguro del combustible nuclear gastado, es uno de los problemas más importantes de la tecnología nuclear. Este problema se ha tratado de solucionar en algunos países, mediante el uso de minas de sal. Hoy en día, todavía se carece de información esencial sobre el comportamiento químico de todos los elementos que forman parte de esos desechos, entre ellos los lantánidos y los actínidos; sobre todo en lo relacionado con la formación de complejos de estos elementos, por ligandos hidrófilos, en soluciones casi neutras y en medios de fuerza iónica alta.

En particular, las reacciones de hidrólisis ocupan un lugar importante, porque están relacionadas directamente con la movilidad de los iones, y por lo tanto, con su migración desde los sitios de almacenamiento hacia la geo y la biosfera. Las constantes de hidrólisis de las tierras raras han sido determinadas, en su mayoría, en medios de fuerza iónica baja ($<1M$) y se carece de datos suficientes sobre medios de fuerza iónica mayor que $1M$. Las reacciones de hidrólisis dependen fuertemente del medio en que se efectúan y por ello es necesario obtener datos en medio de fuerza iónica alta

El praseodimio pertenece al grupo de las tierras raras y forma parte de los desechos radiactivos a los que se ha hecho mención. Las constantes de hidrólisis de ese elemento, reportadas en la literatura^(1,5) (Tabla 1), así como las de otras tierras raras, presentan valores muy diversos. Hasta ahora no se conocen todas las constantes para un elemento determinado, por lo que una descripción completa del comportamiento hidrolítico es imposible. La diversidad de valores se puede atribuir

principalmente al hecho de que la mayoría de las investigaciones se han realizado con soluciones concentradas del elemento y en intervalos pequeños de pH. Además, la afinidad de los iones de las tierras raras por los iones carbonato se ha tomado en cuenta en pocos casos.

Referencia	Método; T, K	Fuerza Iónica	[Pr ³⁺]	log β _{1,H}
1	P; 298	Pr ₂ (SO ₄) ₃	[0.001-0.01 M]	-9.0
2	P; 298	0.3M NaClO ₄ + 0.02M Ba(OH) ₂	[0.004-0.009 M] Pr(ClO ₄) ₃	-9.45
3	E X D; 298	0.1M LiClO ₄	[10 ⁻⁷ M]	-7.1 ± 0.15
4	P; 298	3M NaClO ₄	[0.2-0.8 M] Pr(ClO ₄) ₃	-9.56 ± 0.03
5	P; 333	3m LiClO ₄	[0.03-1 m]	-8.74 ± 0.01

TABLA 1. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del praseodimio trivalente: P, potenciométrico. EXD, extracción con disolventes.

La reacción del ion Pr³⁺ con agua ha sido poco estudiada. El método más usual ha sido el potenciométrico,^(1,2,4,5) aunque R. Guillaumont et al.,⁽³⁾ utilizaron la extracción con disolventes. Las concentraciones del Pr³⁺ en el primer método se situaron entre 0.001 M y 1 m; y en el segundo método fueron del orden de 10⁻⁷ M. En lo que respecta a la fuerza iónica, aunque el intervalo es amplio: 0.001-0.3M,⁽¹⁻³⁾ 3M⁽⁴⁾ y 3m⁽⁵⁾ faltan muchos datos que permitan predecir la influencia de este parámetro en el comportamiento del elemento frente a la hidrólisis.

II. OBJETIVO

Ante ese panorama, el propósito de este trabajo fue determinar las constantes de hidrólisis del Pr(III), en medio de fuerza iónica 2 M de cloruro de sodio, a 303 K. De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC, en este trabajo se utilizaron dos métodos, el potenciométrico y el de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo, con el fin de poder confirmar los resultados obtenidos, por comparación.

III. GENERALIDADES.

El objetivo principal del manejo de los desechos radiactivos es la protección efectiva del público y de la biosfera.⁽⁶⁾ En años recientes, los límites autorizados para la descarga del material radiactivo han disminuido considerablemente y la tecnología empleada para el tratamiento de los desechos nucleares (entre los que se encuentran los lantánidos, los actínidos y los productos de fisión en general), usualmente se enfoca a reducir el volumen total de los desechos. Es importante aclarar que casi todos los países del mundo producen algún tipo de desecho radiactivo, ya sea de aplicaciones industriales y médicas o de sus instalaciones nucleares. Existe además el problema de elegir los lugares más adecuados para el confinamiento o almacenamiento del combustible nuclear gastado.⁽⁶⁾ Anteriormente se confinaba en los mares, y desde hace años existe la tendencia de almacenarlos entre otros, en minas de sal profundas.⁽⁷⁾ En estos últimos confinamientos, existen generalmente globos de salmuera,⁽⁸⁾ los cuales migran hacia los túneles, debido a la diferencia de presión entre sus sitios originales y la atmósfera. Esto debe tomarse en consideración porque la salmuera afecta la velocidad de corrosión de los contenedores del desecho nuclear y también puede afectar la migración de los radionúclidos. Desde aquí, se ve la importancia de conocer el comportamiento químico en solución de estos desechos y una manera de conocer ese comportamiento, es a través de las constantes de hidrólisis.

III.1. CARACTERÍSTICAS DEL PRASEODIMIO.^(9,10)

El praseodimio pertenece a los elementos de transición y es el tercero de la serie de las tierras raras. Fue descubierto en 1885 por el austríaco Auer von Welsbach, y se encuentra en una concentración de 5.6 ppm en la corteza terrestre. Los minerales que contienen lantánidos son: la monacita, la bastnasita, la xenotima, la gadolinita, la alanita y la euxenita, los cuales ocurren en las regiones de rocas ígneas.

El número atómico del praseodimio es 59, su masa molar es 140.92 g/mol y su configuración electrónica en el estado fundamental es $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$. El praseodimio metálico es amarillento y forma una capa de óxido, cuando se expone al aire húmedo. Este elemento presenta dos estados de oxidación: +3 y +4; de los cuales el primero es el característico y el único que se encuentra en las soluciones de este elemento. Ciavata et al ⁽⁵⁾ observaron que cuando las sales del praseodimio se disuelven, se aprecia el olor a ozono proveniente de la reducción del Pr^{4+} a Pr^{3+} .

Del praseodimio existe en la naturaleza sólo el isótopo 141, un emisor de radiación alfa cuya vida media es muy larga (2×10^{16} años) ⁽¹¹⁾ y es también producto de la fisión del uranio-235, con un rendimiento del 6 % ⁽¹²⁾

Otro isótopo importante del praseodimio es el de masa 144. Este es radiactivo, emisor de radiación beta, de 17.27 minutos de vida media, e hijo del cerio-144. Este último se forma por la fisión del uranio-235 con un rendimiento del 0.3 % ⁽¹²⁾ y tiene una vida media larga, de 290 días. El isótopo padre y el hijo establecen un equilibrio secular, por lo que el praseodimio 144, en mezcla con su progenitor, decae con la vida media del cerio-144. Entonces, ambos isótopos del praseodimio, el 141 y el 144 forman parte de los productos de fisión del uranio-235, que necesitan confinarse en medios de alta seguridad. Un esquema de lo anterior se muestra en la figura 1.

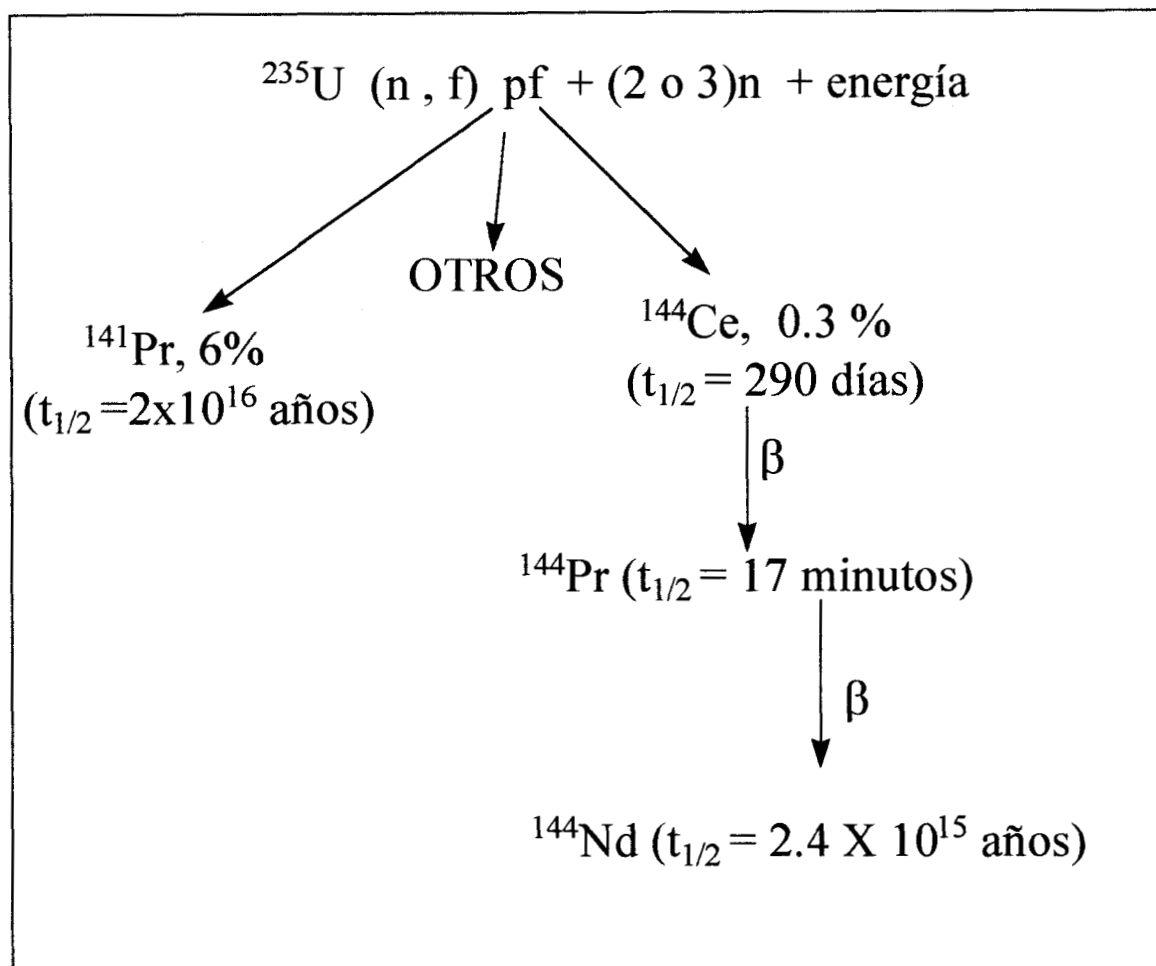
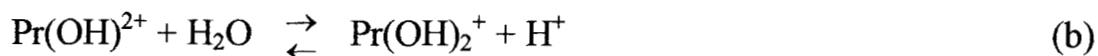
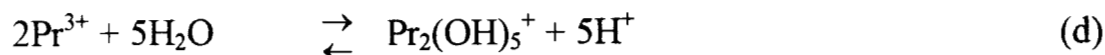
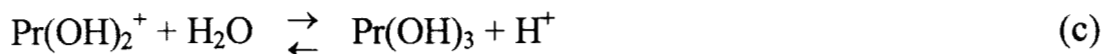


Figura 1. Presencia del praseodimio en los productos de fisión (pf) de uranio-235. n: neutrones, E: energía, f: fisión.

III.2. HIDRÓLISIS DEL PRASEODIMIO.⁽¹³⁾

La hidrólisis (ver anexo A.1) del praseodimio se representa mediante las reacciones siguientes:





etc.

En el presente trabajo se hace caso omiso de las especies polinucleares, debido a que la concentración de praseodimio utilizada para el método potenciométrico fue menor o igual a 1.73×10^{-4} M y para el de extracción con disolventes de 1.45×10^{-5} M. Ambas 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:

$$K_{1,H} = \frac{[\text{Pr(OH)}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Pr}^{3+}]} \quad (1)$$

$$K_{1,2H} = \frac{[\text{Pr(OH)}_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Pr(OH)}^{2+}]} \quad (2)$$

$$K_{1,3H} = \frac{[\text{Pr(OH)}_3][\text{H}^+]}{[\text{Pr(OH)}_2^+]} \quad (3)$$

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

$$\beta_{1,OH} = K_{1,H} \quad (4)$$

$$\beta_{1,2OH} = K_{1,H} K_{1,2H} \quad (5)$$

$$\beta_{1,3OH} = K_{1,H} K_{1,2H} K_{1,3H} \quad (6)$$

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 se le ha puesto atención,

aunque hasta ahora no la suficiente, 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 soluciones ideales. Sin embargo, para los medios tales como el agua de mar, y otros de fuerza iónica más elevada, por ejemplo las minas de sal para almacenamiento de desechos radiactivos, se encuentran pocos datos en la literatura. De ahí el interés de aportar conocimientos sobre las constantes de hidrólisis, en medios de fuerza iónica alta.

III.3. FUERZA IÓNICA.^(14,15)

El comportamiento de los iones en una disolución depende de la composición iónica total de la misma, la cual se expresa por su fuerza iónica:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

donde μ = fuerza iónica, C_i = Concentración molar de los iones existentes y 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.⁽¹⁴⁾

La fuerza iónica influye en las mediciones del pH. Feldman⁽¹⁶⁾ había observado 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. El 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.

III.4. MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA CONSTANTE DE HIDRÓLISIS.

Para determinar las constantes de hidrólisis existen varios métodos⁽¹⁴⁾. 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 dado el gran número de especies y la complejidad de los equilibrios, que típicamente se encuentran de estos sistemas, ese método ideal no existe. Muchos métodos experimentales se han usado, tanto en conjunto como por separado, para estudiar las reacciones de hidrólisis y determinar las especies formadas tales como la espectroscopía de absorción uv-visible, la espectroscopía infrarroja y la RMN. El método potenciométrico y el de extracción con disolventes ocupan un lugar relevante.

La IUPAC ha indicado la necesidad de verificar los datos referentes a las constantes de estabilidad mediante el uso de por lo menos dos métodos. Para determinar las constantes de hidrólisis del praseodimio, se usaron el potenciométrico y el de extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo.

III.5. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.

El método más estudiado 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 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 calomel, conectados a un potenciómetro y con los datos obtenidos se construye una gráfica, denominada curva de titulación de pH. La concentración en el equilibrio del ion hidronio (o del ion hidróxido) y la composición de una solución dada, permiten calcular la razón molar de los 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.

El sistema de trabajo consistió en la titulación de una solución de praseodimio con otra de hidróxido de sodio. Los datos que se obtuvieron fueron tratados con el programa de cómputo SUPERQUAD⁽¹⁷⁾ (ver anexo A.2).

III.6. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DEL PRASEODIMIO.

El método de extracción con disolventes (ver anexo A.3), 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 ^{142}Pr , ver anexo A.4), con lo que las concentraciones del lantánido pueden ser muy pequeñas y de esa manera se evita la presencia de las especies polinucleares en los sistemas. Este método ha sido utilizado para la determinación de constantes de hidrólisis de europio, en medios de alta fuerza iónica.⁽¹⁸⁻²³⁾

El sistema de extracción con disolventes que se empleó en este trabajo consistió de DBM y TOPO en benceno, como fase orgánica (el DBM extrae en medios neutro y básico y el TOPO en medio ácido) y como fase acuosa, una solución 2 M de cloruro de sodio, 1.45×10^{-5} M de praseodimio marcado con ^{142}Pr , y diversas concentraciones de ADG. Los que se consideran como ligantes competitivos de la extracción, son los iones diglicolato (DG^{2-}).⁽²⁴⁾ 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 $1/D$ versus $[\text{DG}^{2-}]$ 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⁽²⁵⁻²⁷⁾ y se incluirán las reacciones del praseodimio con los iones hidroxilo y diglicolato; este último considerado como ligante competitivo.

La extracción del praseodimio a la fase orgánica, en medio ácido, puede lograrse con un extractante tal como el TOPO, al través del siguiente equilibrio:



Con:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\overline{\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Pr}^{3+}][\text{Cl}^-][\overline{\text{TOPO}}]^3} \quad (7)$$

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

$$D = \frac{[\overline{\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Pr}^{3+}]} = K_{\text{ext}}[\text{Cl}^-]^3[\overline{\text{TOPO}}]^3 \quad (8)$$

Cuando se adiciona un ligante competitivo, como los iones diglicolato (L^{2-}), se modifica el coeficiente de distribución. De acuerdo con Grenthe et al.⁽²⁴⁾ PrL^+ es la especie más importante y entonces, la ecuación para el coeficiente de distribución es:

$$D_1 = \frac{[\overline{\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{TOPO}}]}{[\text{Pr}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{L}}[\text{L}^{2-}])} = \frac{D_0}{1 + \beta_{1,\text{L}}[\text{L}^{2-}]} \quad (9)$$

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

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{1,\text{L}}}{D_0}[\text{L}^{2-}] \quad (10)$$

En medio neutro o básico, el DBM ($\overline{\text{HX}}$) resulta un extractante adecuado para el praseodimio. La extracción se puede representar mediante un equilibrio del tipo:



Con:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}][\text{H}^+]^3}{[\text{Pr}^{3+}][\overline{\text{HX}_3}]^3} \quad (11)$$

Donde $[\overline{\text{PrX}_3}]$, $[\overline{\text{HX}_3}]$, $[\text{Pr}^{3+}]$ y $[\text{H}^+]$, representan las concentraciones de praseodimio y del extractante en la fase orgánica y la concentración de praseodimio e iones hidronio en la acuosa, respectivamente. El coeficiente de distribución, puede definirse por:

$$D = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}]}{[\text{Pr}^{3+}]} = \frac{K_{\text{ext}}[\overline{\text{HX}_3}]^3}{[\text{H}^+]^3} \quad (12)$$

Los productos de hidrólisis, que pueden estar presentes en medio neutro o básico, modifican el coeficiente de distribución al igual que los diglicolatos. Entonces el coeficiente de distribución puede escribir en forma análoga a la ecuación (9) como:

$$D_2 = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}]}{[\text{Pr}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_{1,\text{L}}[\text{L}^{2-}])} \quad (13)$$

$$\text{donde: } \beta_{1,\text{OH}} = \frac{K_{\text{w}}}{\beta_{1,\text{H}}} \quad (14)$$

Y de una manera similar a la ecuación (10) se tiene que:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D} + \frac{\beta'_{1,\text{L}}}{D'_0}[\text{L}^{2-}] \quad (15)$$

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

$$D'_0 = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}]}{[\text{Pr}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-])} \quad (16)$$

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

$$\beta'_{1,L} = \frac{\beta_{1,L}}{1 + \beta_{1,OH}[\text{OH}^-]} \quad (17)$$

Si el pC_H es constante el denominador de la ecuación 17 es también una constante. Además, la constante de estabilidad condicional, $\beta'_{1,L}$ puede ser evaluada de la ecuación (15) al graficar $1/D$ contra $[L^{2-}]$.

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (17), $\beta_{1,OH}$ puede ser calculada como sigue:

$$\beta_{1,OH} = \frac{\frac{\beta_{1,L}}{\beta'_{1,L}} - 1}{[\text{OH}^-]} \quad (18)$$

IV. EXPERIMENTACIÓN GENERAL.

Los experimentos necesarios para desarrollar los métodos de extracción con disolventes y potenciométrico fueron los siguientes: síntesis del óxido de praseodimio obtención e identificación del ^{142}Pr , determinación de la relación del pC_H contra el pH y determinación de las constantes de disociación del ácido diglicólico.

IV.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE PRASEODIMIO.

Para realizar la determinación de la primera constante de hidrólisis, los reactivos que se emplearon fueron de grado analítico. En todas las soluciones se utilizó agua desionizada. Se realizó la síntesis del óxido de praseodimio para tener un estándar primario.

Se partió del $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para sintetizar al oxalato, el cual fue calcinado a 693 K y luego a 1063 K, de acuerdo con las recomendaciones de la literatura,⁽²⁸⁾ para obtener al Pr_6O_{11} . El producto obtenido se identificó mediante el difractograma de rayos X que se muestra en la Figura 2, donde se observa que el óxido obtenido es cristalino, y que corresponde al de fórmula mínima $\text{PrO}_{1.83}$, químicamente puro, el cual es una mezcla de los óxidos de Pr^{3+} y Pr^{4+} , cuya disolución acuosa da lugar únicamente al Pr^{3+} .⁽⁵⁾ El propósito de esta actividad fue contar con una sustancia lo suficientemente estable 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 prepararon

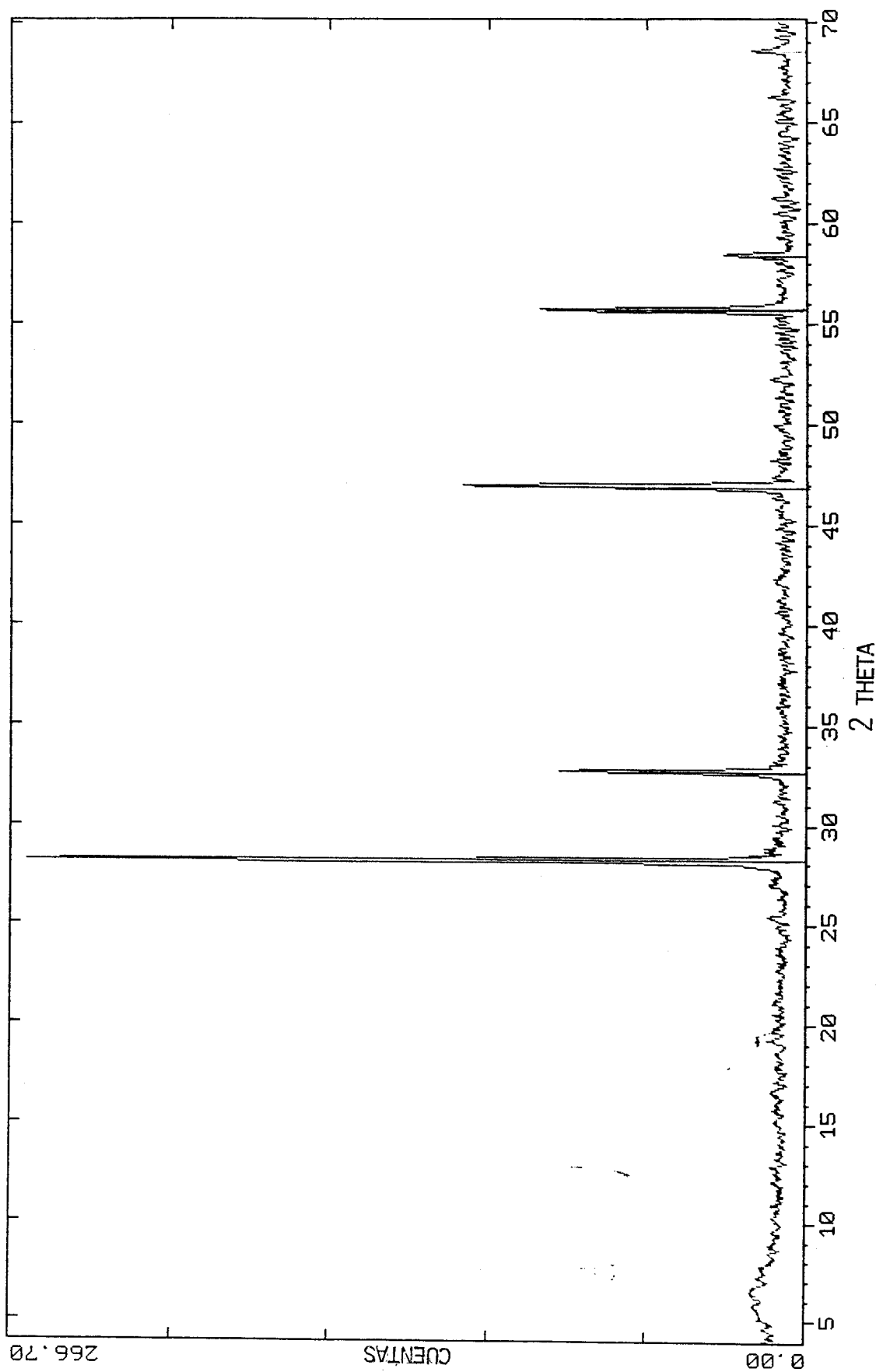


Figura 2. Difractograma de rayos X del óxido de praseodimio.

disoluciones del compuesto para las titulaciones potenciométricas del praseodimio, y otra en 10^{-3} M de ácido nítrico, para ser irradiada en el reactor nuclear TRIGA MARK III del ININ, para obtener al ^{142}Pr (ver anexo A.4 y A.5).

IV.2. IDENTIFICACIÓN DEL ^{142}Pr .

El uso de isótopos radiactivos hace al método de extracción con disolventes, muy sensible. Debido a esto se empleó al ^{142}Pr (ver anexo A.6).

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" (ver anexo A.7 y A.8). La Figura 3, corresponde a la gráfica obtenida sobre las mediciones de radiactividad de una solución ^{142}Pr , como una función del tiempo.

La vida media del isótopo, calculada a partir de la ecuación exponencial fue de 19.7 horas, valor similar al reportado en la literatura (19.2 horas).⁽¹¹⁾

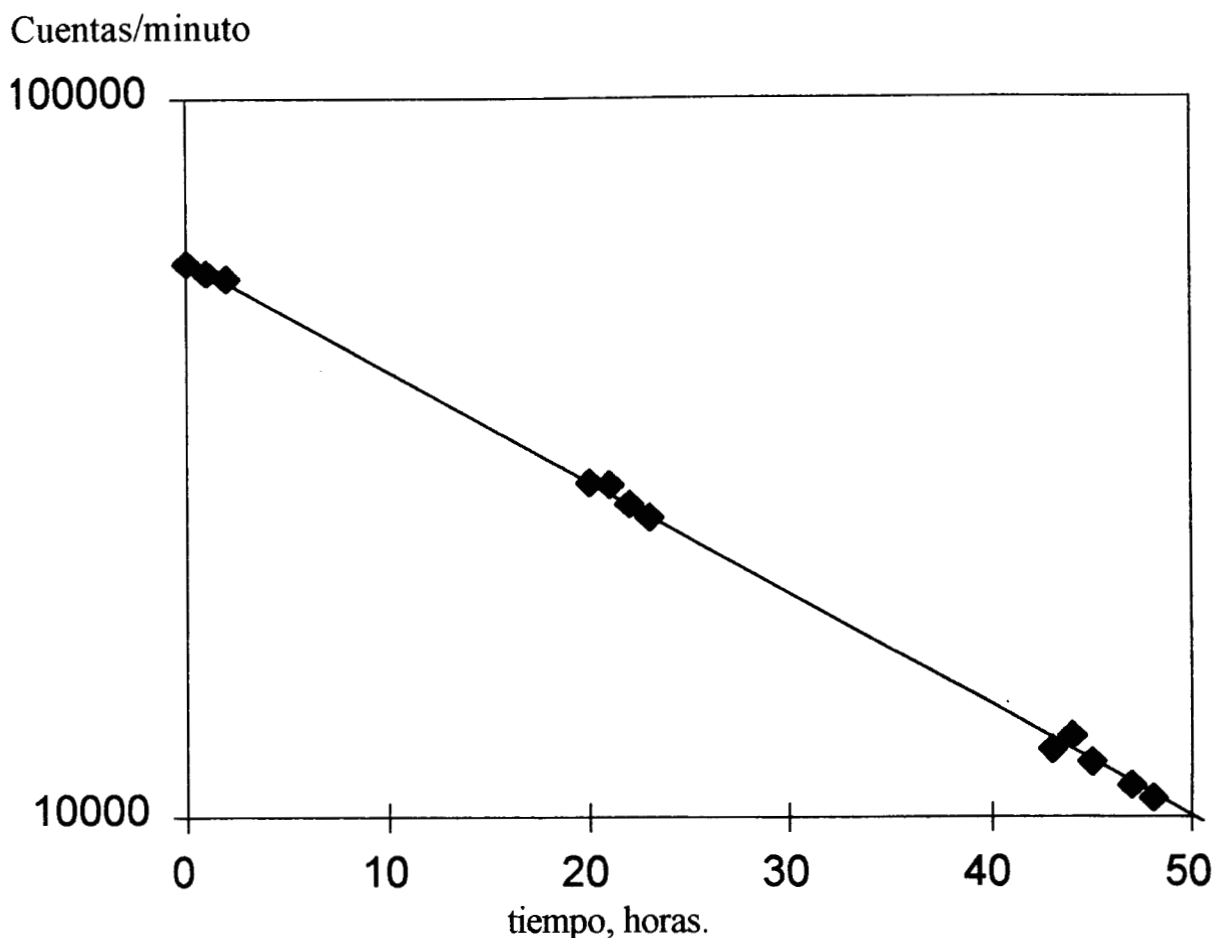


Figura 3. Determinación de la vida media del ^{142}Pr . La ecuación ajustada por mínimos cuadrados, obtenida de los datos experimentales es:

$$\text{Log cuentas/minuto} = -0.0157 t + 4.78 \quad (r = 0.9998)$$

La Figura 4, representa el espectro de radiación gamma del ^{142}Pr , obtenido con un detector de germanio hiperpuro (ver anexo A.9) conectado a una computadora, que funciona como analizador multicanal de altura de pulsos, con el programa "Nucleus PCA". La energía característica de dicho isótopo, cuyo máximo se observa en la figura, es de 1.57 MeV.⁽¹¹⁾ Tanto el valor de la vida media como el espectro de la Figura 4, permitieron identificar al praseodimio 142 y asegurar que se encuentra libre de otro isótopo emisor de radiación gamma.

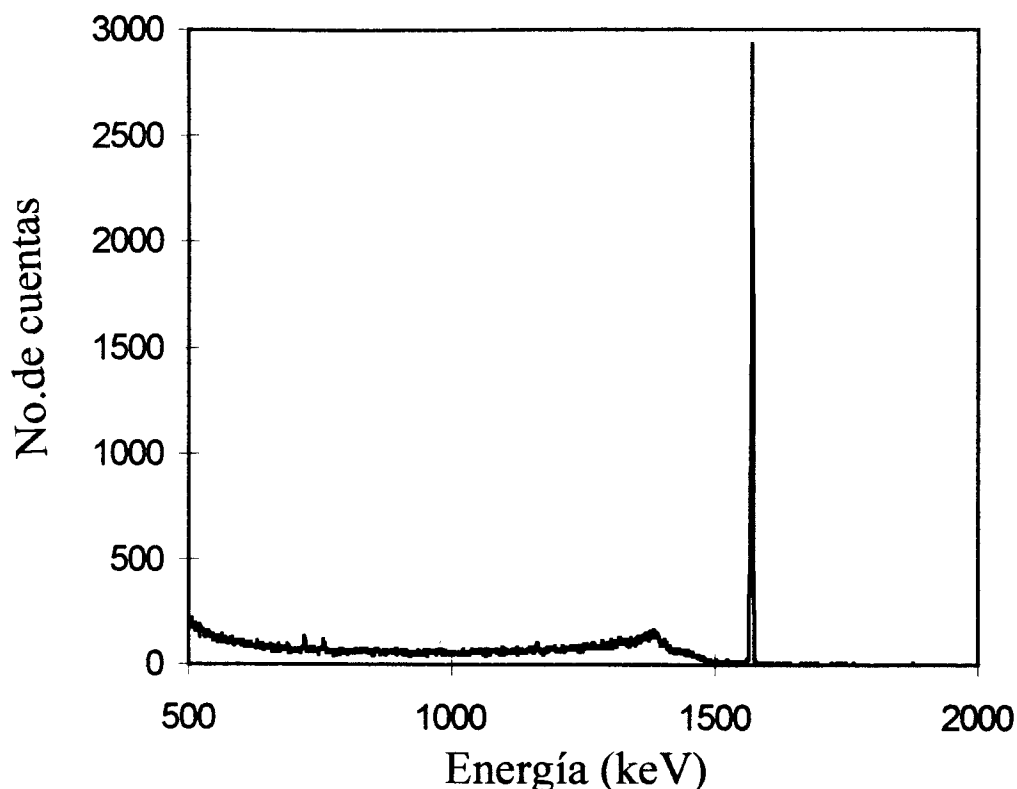


Figura 4. Espectro de radiación gamma del ^{142}Pr .

IV.3. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DEL pC_H CONTRA EL pH EN EL MEDIO 2 M DE NaCl.

En los medios de alta fuerza iónica, el pH experimental no es igual al logaritmo inverso de la concentración de iones hidronios como en soluciones diluidas. Es por eso que se tiene que hacer una corrección de ese valor en el medio de 2 M 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 con el potenciómetro “Orion Research Microprocesador Ionizer” modelo 901. Para ello se prepararon por triplicado 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, y

todas en el medio 2 M de NaCl. Durante las mediciones se mantuvo una atmósfera de nitrógeno. Se midió 3 veces el pH de cada una de estas soluciones el mismo día de la preparación. Los datos obtenidos se promediaron y se trazó una gráfica que permite relacionar la concentración de los iones hidronio (pC_H) en el medio 2 M de NaCl, con el pH experimental.

La Figura 5, muestra una de las rectas de calibración promedio del pC_H como una función del pH, en el medio 2M de NaCl. Para el primer potenciómetro la ecuación de la recta obtenida fue:

$$pC_H = (1.005 \pm 0.012) \text{pH} + (0.276 \pm 0.06) \quad (r = 0.9996) \quad (19)$$

y para el segundo:

$$pC_H = (1.019 \pm 0.005) \text{pH} + (0.314 \pm 0.047) \quad (r = 0.9997) \quad (20)$$

Todos los valores experimentales de pH fueron corregidos, mediante esas ecuaciones.

Estos resultados confirman la influencia de la fuerza iónica en las mediciones de pH y están de acuerdo con las observaciones de Feldman⁽¹⁶⁾ a este respecto.

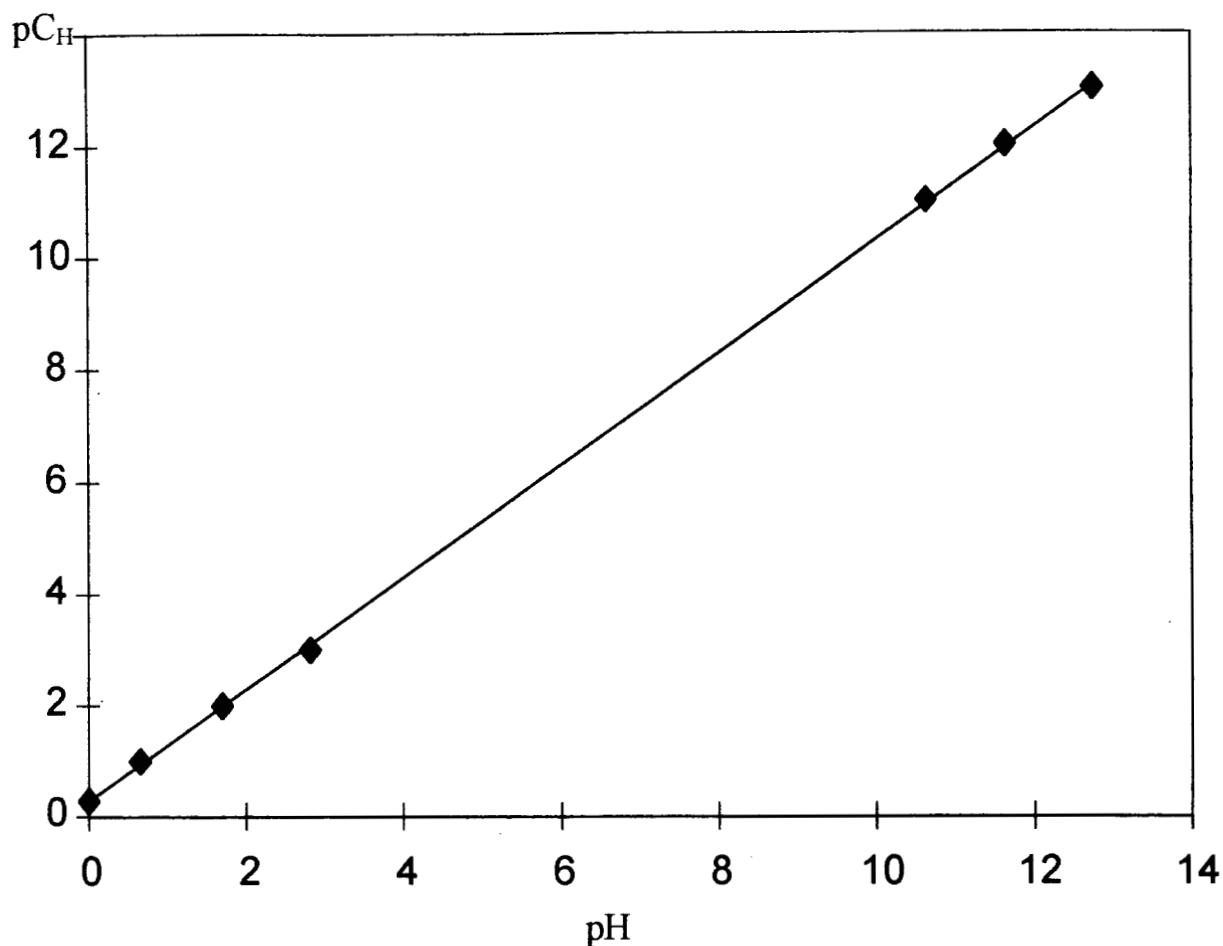


Figura 5. Recta típica de C_H como una función del pH, en el medio 2 M de NaCl, a 303 K.

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

El determinar las especies del ácido diglicólico, en el intervalo de pH ácido y básico fue importante para el presente trabajo, porque permitió conocer las fracciones de sus especies a un pH determinado. De esa manera se llegó así a conocer específicamente la concentración del ion diglicolato (DG^{2-}), útil para

obtener la relación $1/D$ en función $[DG^{2-}]$ en el método de extracción con disolventes. Esto se logró determinando los pK del ácido diglicólico.

Para poder comprobar los valores de los pK del ácido diglicólico reportados en la literatura ⁽²⁸⁾ se determinaron las constantes de disociación (pK_1 y pK_2) del ácido diglicólico (ADG), en la fuerza iónica 2 M NaCl, para ello se utilizó la potenciometría. Se tituló una solución 0.05 M de ácido diglicólico con una solución 0.1 M de hidróxido de sodio y se burbujeó nitrógeno para la eliminación de CO_2 . Ambas soluciones se prepararon en medio 2 M de NaCl. Este proceso se realizó por duplicado. En la Figura 6, 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).⁽¹⁵⁾ Los valores de pH obtenidos en esos puntos, corregidos a valores de pC_H con la ecuación (20), fueron refinados mediante el programa SUPERQUAD, para determinar estas constantes de acidez con mayor precisión.

En la Tabla 2, se encuentran los valores de pK_1 y pK_2 del ADG estimados experimentalmente, los refinados y los reportados en la literatura.⁽²⁹⁾ Tal como puede observarse todos son similares entre ellos.

	Estimación	Valor refinado por SUPERQUAD	Referencia ⁽²⁹⁾
pK_1	2.82	2.970 ± 0.002	2.91
pK_2	3.98	3.840 ± 0.002	3.96

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

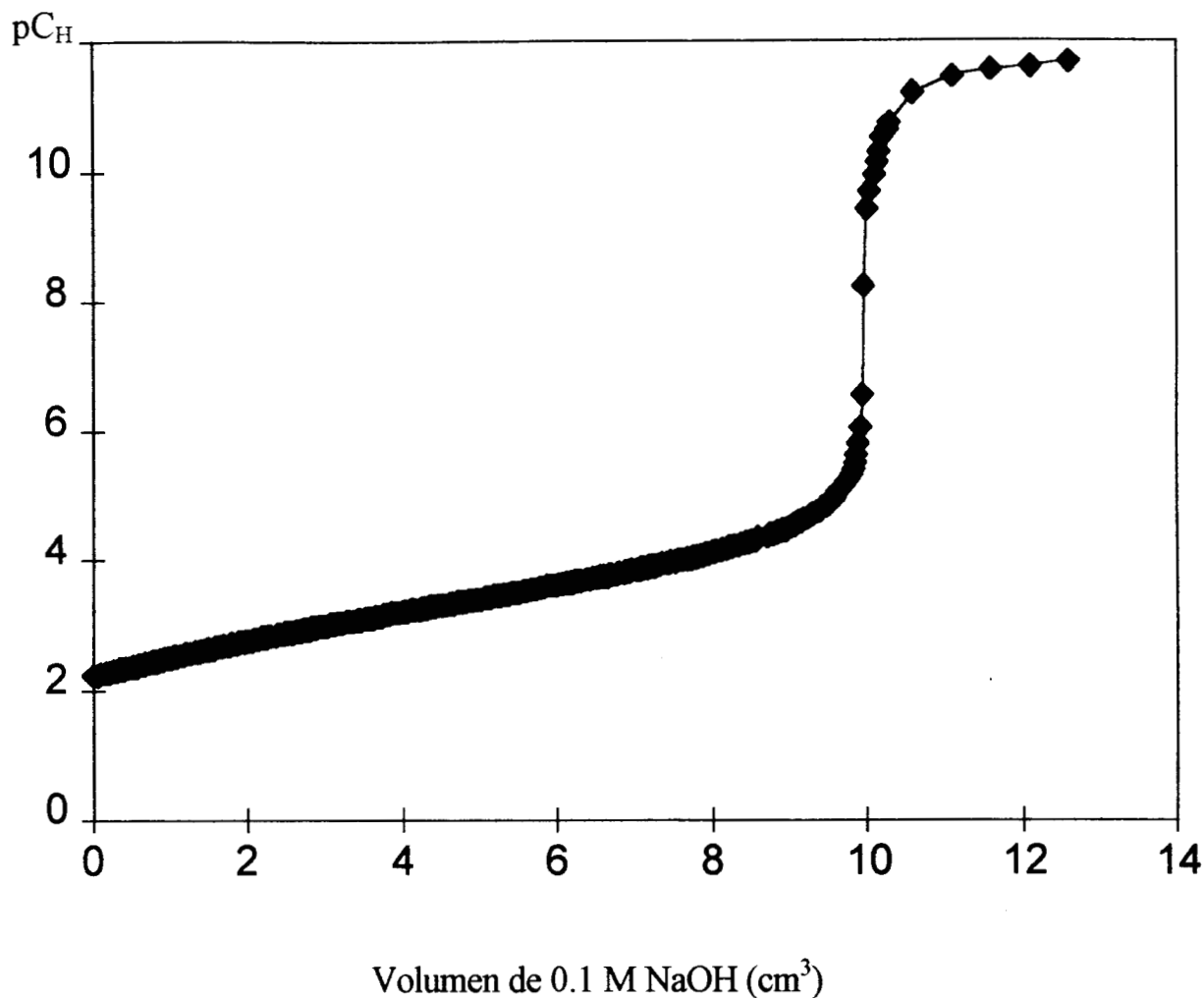


Figura 6. Curva típica de titulación potenciométrica directa de las soluciones 0.05M de ácido diglicólico con 0.1M de hidróxido de sodio, en medio 2 M de NaCl, a la temperatura ambiente.

Con los datos refinados por SUPERQUAD y el pC_H del sistema de estudio, se construyó el diagrama de distribución del ácido diglicólico (ver anexo A.10) 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.

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

La extracción con disolventes del praseodimio en el medio de fuerza iónica 2 M de NaCl, se realizó en medio alcalino y en medio ácido, es decir en presencia y ausencia de hidrólisis. Las soluciones, acuosas y orgánicas, se equilibraron previamente hasta que ya no varió el pC_H de la primera. Los volúmenes de las soluciones para cada experimento fueron las siguientes: 5 cm³ de la solución 2M de NaCl, de pC_H impuesto, 10 mm³ de la solución de praseodimio irradiada y volúmenes variables de las soluciones de ADG. La fase orgánica consistió de 5 cm³ de una solución de DBM y de TOPO en benceno. Las concentraciones idóneas de ADG, DBM y TOPO utilizadas en las extracciones, se determinaron experimentalmente. Los criterios seguidos para elegir las fueron los siguientes: para la concentración de los extractantes, el iniciar con un valor de 1/D cercano a la unidad, para la [ADG] el observar una línea recta en la gráfica de 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato [DG²⁻] y, tal como ya se ha dicho antes, para el pC_H la ausencia y presencia de hidrólisis del praseodimio.

Serie No.	2M NaCl, pC_H	[ADG], M	[DBM], M	[TOPO], M
1	2.99	0.45	0.0029	0.029
2	3.65	0.055	0.00232	0.0232
3	6.64 (*)	0.011	0.00435	0.00877
4	7.64 (*)	0.011	0.00218	0.00429

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

Tabla 3. Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos.

En la Tabla 3 se encuentran los datos referentes a las concentraciones del DBM 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.

Con los datos de las concentraciones iniciales de las soluciones de ácido diglicólico (Tabla 3) y la proporción del ligante completamente disociado, DG^{2-} (Figura 17, anexo A.10) se calcularon las concentraciones de ese ion en cada serie de experimentos. De acuerdo con la literatura, el ion diglicolato es el considerado como ligante competitivo del praseodimio en la extracción con disolventes.⁽²⁴⁾

Las extracciones de praseodimio, se realizaron agitando las fases acuosas y orgánicas en frascos de vidrio, dentro de un baño de agua, “Cole Parmer Polystat, modelo 12050-00 circulator”, a 303 K. Dichos frascos fueron tratados para hacer sus paredes hidrófobas y evitar así la adsorción del praseodimio, de acuerdo con lo propuesto en la literatura.⁽³⁰⁾ El tiempo de agitación más adecuado se determinó experimentalmente (20 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 10 mm^3 de la solución de praseodimio 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 4 se presentan los resultados referentes a la recuperación del praseodimio en solución, después de la extracción con disolventes; ésta se calculó de la siguiente manera:

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

En esta tabla se puede observar que esas pérdidas por adsorción en las paredes de los recipientes, son despreciables.

pC_H	$Pr_{Soln} (\%)$
2.99	98 ± 17
3.65	99 ± 90
6.64	92 ± 2.7
7.64	90 ± 10

Tabla 4. Praseodimio remanente en solución, después de la extracción con disolventes.

En las Figuras de la 7 a la 10, 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 (Figuras 7 y 8) y en presencia (Figuras 9 y 10) de hidrólisis del praseodimio. Cada punto representa el promedio de entre 6 y 10 valores. En las Figuras 7 y 8 se incluyen todos los puntos experimentales y sólo se trazó la línea correspondiente a la $\beta_{1,DG}$. Al relacionar las ecuaciones de las Figuras 7 y 8

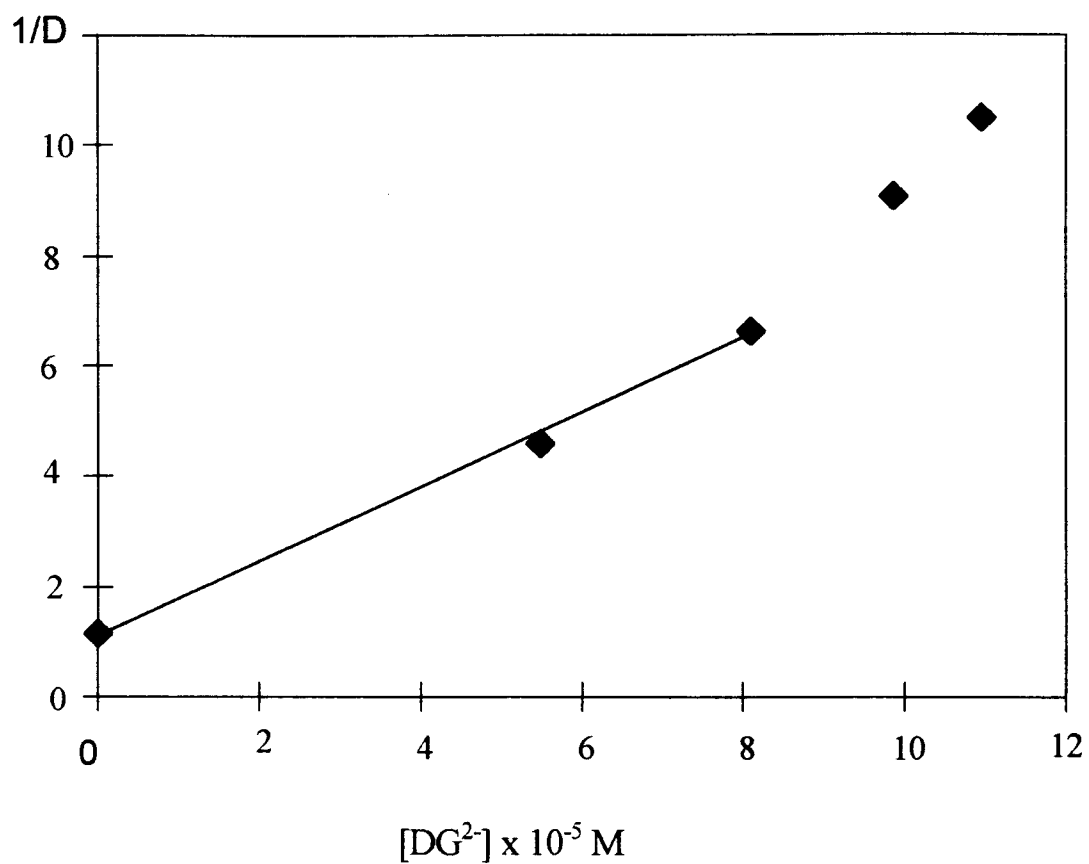


Figura 7. 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato, $pC_H = 2.91 \pm 0.16$. $1/D = 63441 [DG^{2-}] + 1.123$ ($r = 0.998$)

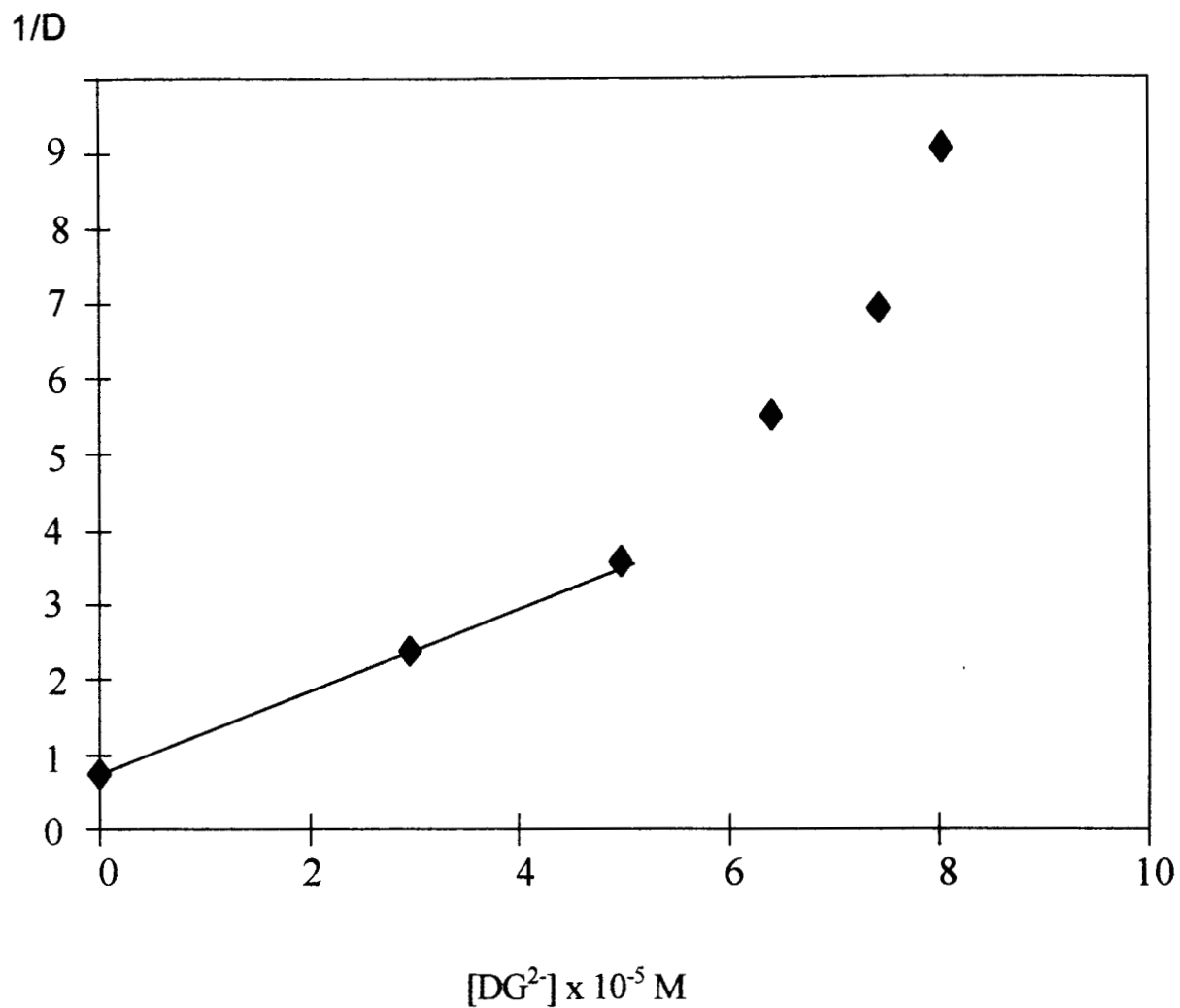


Figura 8. $1/D$, como una función de la concentración de los iones diglicolato

$pC_H = 3.52 \pm 0.18$.

$$1/D = 54606[DG^{2-}] + 0.7344 \quad (r = 0.99997)$$

1/D

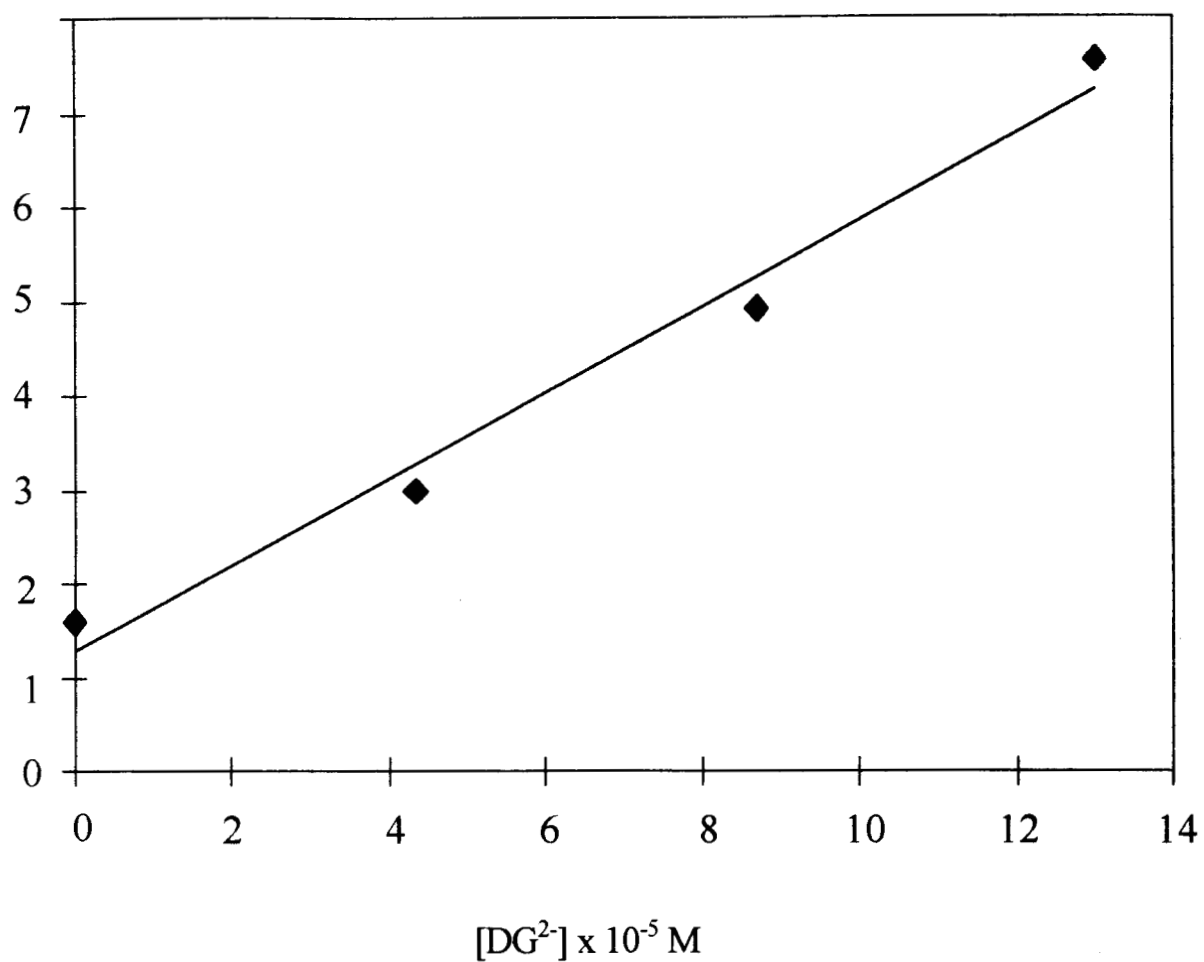


Figura 9. 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato

$pC_H = 6.64 \pm 0.11.$

$$1/D = 43582[DG^{2-}] + 1.330 \quad (r = 0.989)$$

1/D

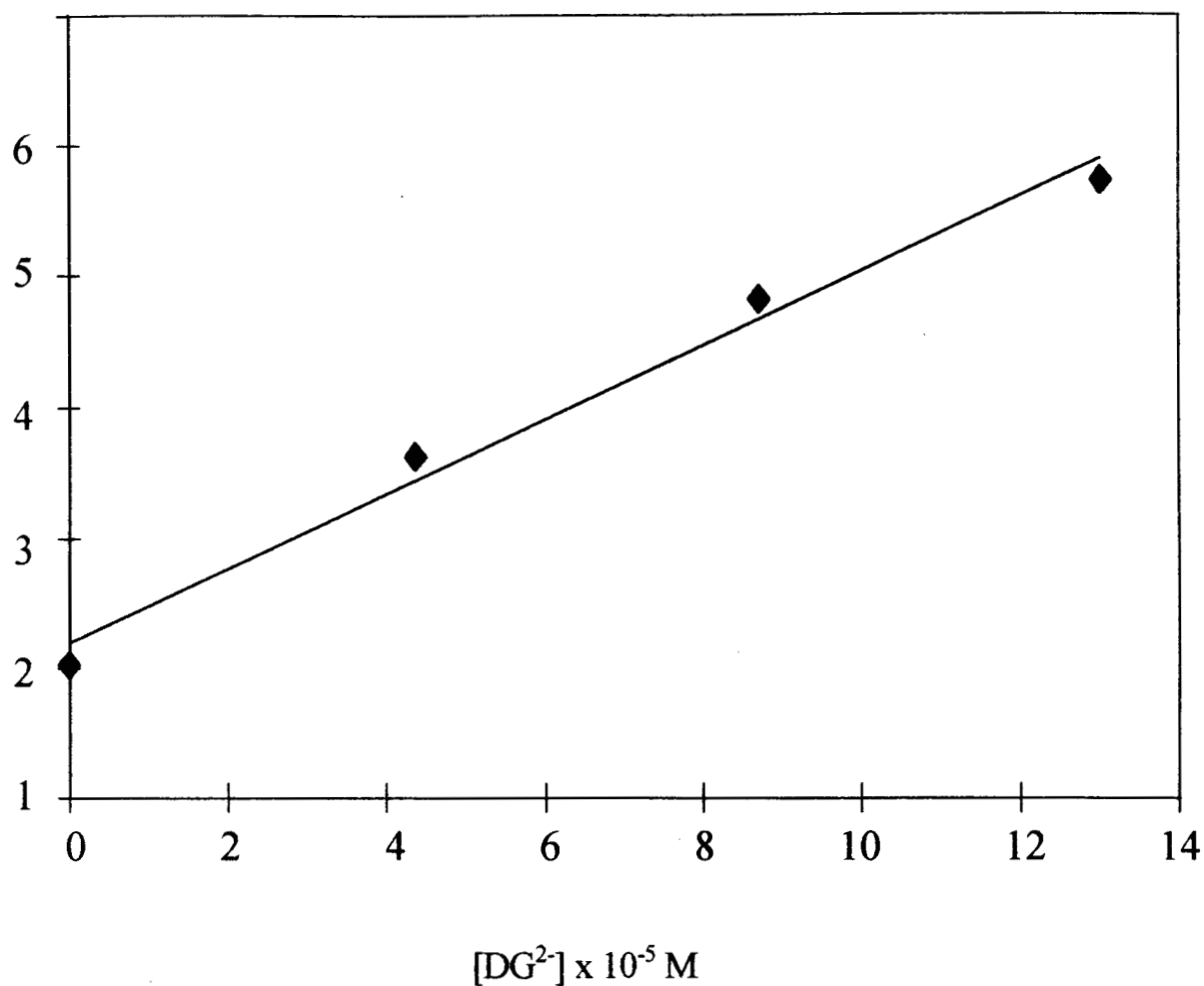


Figura 10. 1/D como una función de la concentración de los iones diglicolato, $pC_H = 7.64 \pm 0.01$. $1/D = 24916[DG^{2-}] + 2.31$ ($r = 0.991$)

con la ecuación 10 se obtuvieron los valores del $\log \beta_{1,DG}$ y con las ecuaciones de las figuras 9 y 10 y la ecuación 15 se obtuvieron los valores de las $\beta'_{1,DG}$. En la Tabla 5, se presenta un resumen de los datos obtenidos a partir de cada una de las series de experimentos.

pC_H	$[OH^-], M$	$\beta_{1,L}$	$\beta'_{1,L}$
2.91		61855	
3.52		74355	
6.64	8.32×10^{-8}		32704
7.64	8.32×10^{-7}		10797

Tabla 5. Resumen de resultados obtenidos (2M NaCl):

La concentración de los iones hidroxilo en el medio se calculó tomando en cuenta que:

$$K_W = [OH^-][H^+] \quad (21)$$

y además, como K_W es una función de la temperatura, ésta se calculó a 303 K con la ecuación siguiente.^(13, 31)

$$\ln K_{W,303K} = \ln K_{W,298K} + \frac{\Delta H_0}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{303} \right] \quad (22)$$

donde: $\Delta H_0 = 13.36 \text{ Kcal}$, $R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ Kcal / K mol}$ y $K_{W,298K}$ en un medio de fuerza iónica 2M es de 9.82×10^{-15} .^(13, 31) Entonces, el valor del $pK_{W,303K}$ calculado fue de 13.69.

Al relacionar los valores de $\beta_{1,DG}$, $\beta'_{1,DG}$ de la tabla 5, y la concentración de los iones hidroxilos en el medio, la $\beta_{1,OH}$ (primera constante de hidrólisis del praseodimio III) se calculó de la ecuación 18, por ejemplo, considerando los valores obtenidos con la serie de pC_H de 2.91 y 6.64:

$$\beta_{1,OH} = \frac{\frac{61855}{32704} - 1}{8.32 \times 10^{-8}} = 10713448$$

de donde $\log \beta_{1,OH} = 7.03$ y de acuerdo con la ecuación 21;

$$\log \beta_{1,H} = 7.03 - 13.69 = -6.66.$$

Los valores obtenidos del $\log \beta_{1,OH}$ se presentan en la Tabla 6.

pC_H	$\frac{\beta_{1,DG}}{\beta'_{1,DG}}$	$\log \beta_{1,OH}$	$\log \beta_{1,H}$
2.91 y 6.64	$\frac{61855}{32704}$	7.03	-6.66
3.52 y 6.64	$\frac{74355}{32704}$	7.18	-6.51
2.91 y 7.64	$\frac{61855}{10797}$	6.75	-6.94
3.52 y 7.64	$\frac{74355}{10797}$	6.85	-6.84
		$\bar{X} \log \beta_{1,OH} = 6.95 \pm 0.19$	$\bar{X} \log \beta_{1,H} = -6.74 \pm 0.19$

Tabla 6. Valores obtenido de $\log \beta_{1,OH}$ y $\log \beta_{1,H}$ en el medio 2 M NaCl.

Dentro del error experimental, el $\log \beta_{1,H}$ de la Tabla 6 es similar al obtenido por R. Guillaumont et al.,⁽³⁾ (-7.1 ± 0.15) en medio 0.1 M de $LiClO_4$, a 298 K, por el método de extracción con disolventes.

VI. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.

El procedimiento se inició con la elección de la concentración adecuada del Pr^{3+} , en la cual éste no precipitara como hidróxido durante el proceso de titulación. Para ello se realizaron valoraciones potenciométricas en el medio 2 M de cloruro de sodio, a la temperatura de 303 K, con las soluciones siguientes de nitrato de praseodimio: 7.3×10^{-3} M, 3.6×10^{-3} M y 4.5×10^{-4} M e hidróxido de sodio 1×10^{-2} M, para las dos primeras y 1.25×10^{-3} M para la última. 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 cm^3 (“Brand Burette Digital II”) y baño de agua para controlar la temperatura “Cole Parmer Polystat Constant temperature Circulator”, modelo 12101-10. La precisión del potenciómetro es de una milésima en pH y el del control de temperatura de 0.1K

La concentración idónea del praseodimio, en la que ya no se observó la precipitación del hidróxido, fue 4.5×10^{-4} M. Por esa razón se utilizó una solución 1.7×10^{-4} M de Pr^{3+} , la cual se tituló con una solución 1.25×10^{-3} M de NaOH. En estas condiciones se efectuaron por lo menos tres titulaciones, para verificar la reproducibilidad del método.

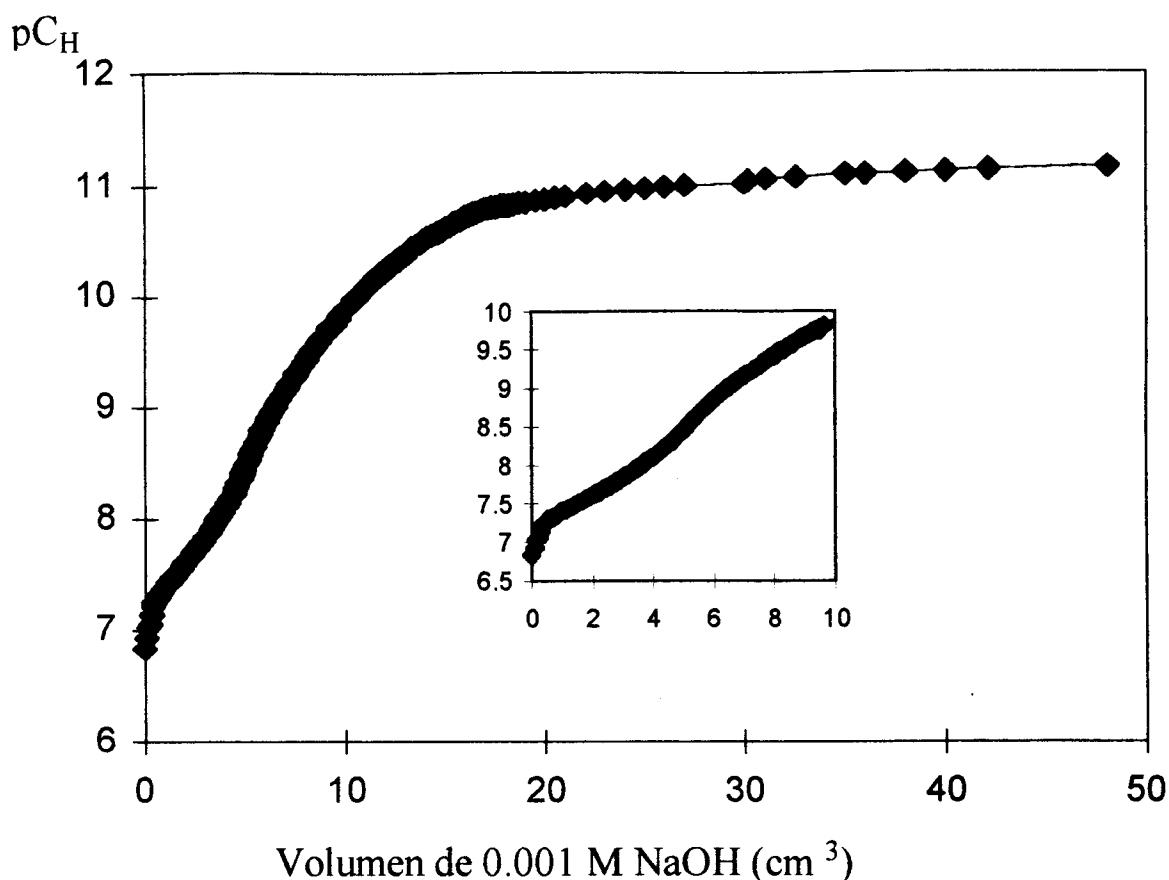


Figura 11. Curva típica de titulación potenciométrica directa de 10 cm³ de praseodimio (1.7×10^{-4} M) con hidróxido de sodio (1.25×10^{-3} M), en el medio 2 M de NaCl, a 303 K.

En la Figura 11 se muestra una curva típica de titulación directa de una solución de nitrato praseodimio. Las primeras dos inflexiones de la curva están muy cerca una de otra, por lo que no se logran apreciar claramente. En el detalle central es notoria la tercera inflexión, en la que se consumen aproximadamente tres equivalentes de hidróxido por una mol de praseodimio. En la Tabla 7, se presentan los valores de las tres constantes de Brönsted de la hidrólisis del praseodimio, las cuales fueron

calculadas con los datos de la Figura 11 y refinadas con el programa SUPERQUAD.

Equilibrio Químico	log β	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2-} + \text{H}^+$	-7.68 ± 0.07	21.7	17.96
$\text{Pr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	-15.09 ± 0.03		
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.80 ± 0.39		
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.68 ± 0.01		

Tabla 7. Constantes de disociación de Brönsted de la hidrólisis del praseodimio, en medio 2 M de cloruro de sodio, obtenidos por el método potenciométrico y refinados con SUPERQUAD.

Las tres constantes fueron refinadas simultáneamente con el log K_w . En esa 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 11. El log K_w es similar al valor calculado en el capítulo V. Los valores del log $\beta_{1,H}$ de -7.70 ± 0.07 y log $\beta_{1,2H}$ de -15.10 ± 0.03 se pueden comparar con los reportados por Ciavata y colaboradores⁽⁵⁾ (log $\beta_{1,H}$ de -8.74 ± 0.01 y log $\beta_{2,2H}$ de -14.23 ± 0.01 este último para la especie $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$). Si se considera que estos últimos valores fueron obtenidos a 333 K, 30 grados más que la del presente trabajo se encuentra similitud entre los valores. Es importante hacer notar que el log $\beta_{1,2OH}$ y el log $\beta_{1,3OH}$ no habían sido reportado antes.

En la Figura 12 se muestra el diagrama de distribución, de las especies del praseodimio presentes en este sistema de estudio, el cual fue construido a partir de las constantes de hidrólisis de la Tabla 7. En ella se observan los intervalos de pH en los que se encuentran cada una de las especie en solución. Pr^{3+} a $\text{pH} < 9$, la Pr(OH)^{2+} entre 5.5 y 9, Pr(OH)_2^{-1} entre 6.5 y 11 y la Pr(OH)_3 , de 7.5 en adelante. Se hace notar además que Pr(OH)^{2+} no es nunca la especie predominante.

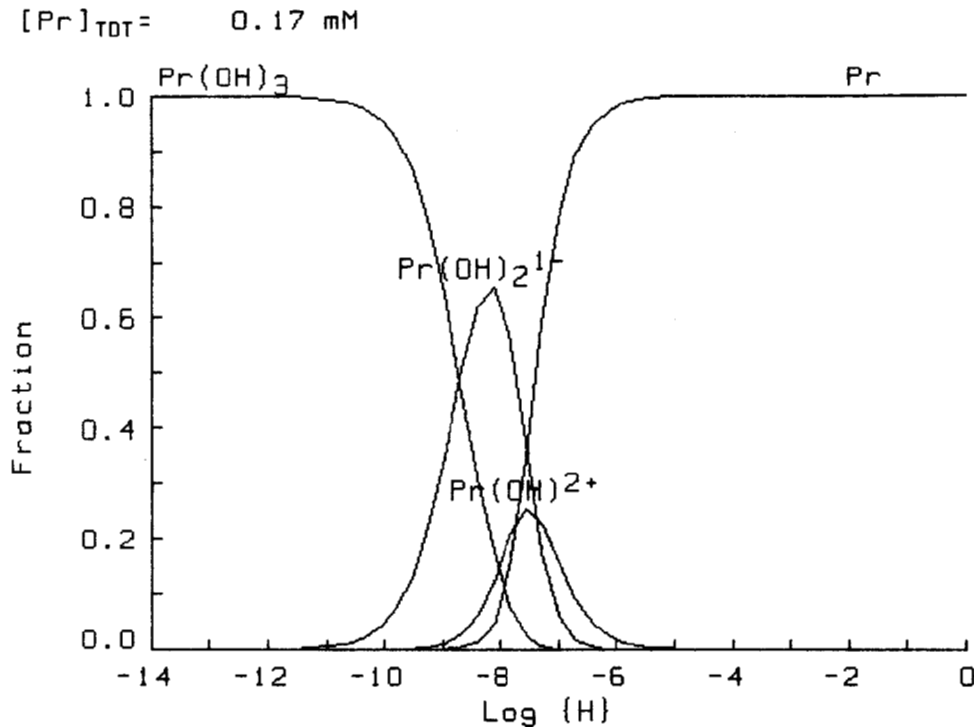


Figura 12. Diagrama de distribución de las especies en solución del praseodimio como una función del $\log [\text{H}^+]$, obtenido con los datos experimentales reportado en la Tabla 7.

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

Los resultados que se obtuvieron en ambos métodos se muestran en la Tabla 8. Es claro que los valores obtenidos en los capítulos V y VI para el $\log \beta_{1,H}$ de $\text{Pr}(\text{OH})^{2+}$ son muy diferentes aunque coinciden con valores reportados anteriormente, con técnicas iguales.

Equilibrio Químico	Extracción con disolventes	Potenciométrico
	$\log \beta_{1,H}$	$\log \beta_{1,H}$
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-6.74 ± 0.19	-7.68 ± 0.07

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

En los experimentos de extracción con disolventes, no se realizaron en atmósfera inerte ni se burbujeó nitrógeno en las soluciones y en el potenciométrico, la experimentación se realizó en atmósfera de nitrógeno.

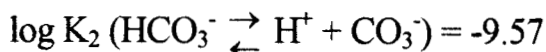
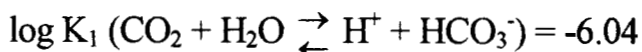
Como una hipótesis se propuso que existen especies interferente, tales como los carbonatos, debido al CO_2 del aire, por la condición en que se llevó a cabo la experimentación de la extracción.

VII.1. DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS CARBONATOS DE PRASEODIMIO.

El experimento que permitió elucidar el problema consistió en considerar a los iones carbonato que se forman con el CO₂ del ambiente en el sistema de extracción con disolventes. Para ello se determinaron mediante el método potenciométrico las constantes de estabilidad de los carbonatos de praseodimio y de las constantes de disociación del ácido carbónico, en 2 M de NaCl, a 303 K, datos que no se encuentran en la literatura.

Los experimentos se realizaron a partir de 10 cm³ de una solución 7.3 10⁻⁵ M de Pr³⁺, los cuales se agitaron durante la noche dentro de la celda de titulación, en contacto con el aire, y por lo tanto con CO₂. Al día siguiente, el sistema se mantuvo con una corriente de nitrógeno sobre su superficie y se inició la titulación con NaOH 10⁻³ M. Para registrar las lecturas se dejaron transcurrir cinco minutos, entre cada adición de hidróxido. En la Figura 13, se muestra una curva típica de titulación directa, obtenida en esas condiciones.

A partir de los datos de titulación y de los datos reportados en la literatura para el CO₂ 0.031 M en 1 M de NaClO₄ a 25 °C,⁽³²⁾ y para las constantes de formación siguiente:⁽³²⁾



se propusieron dos modelos para refinar los datos de la figura 13 con el programa de cómputo SUPERQUAD. En la Tabla 9, se muestran los resultados obtenidos con uno y otro modelo.

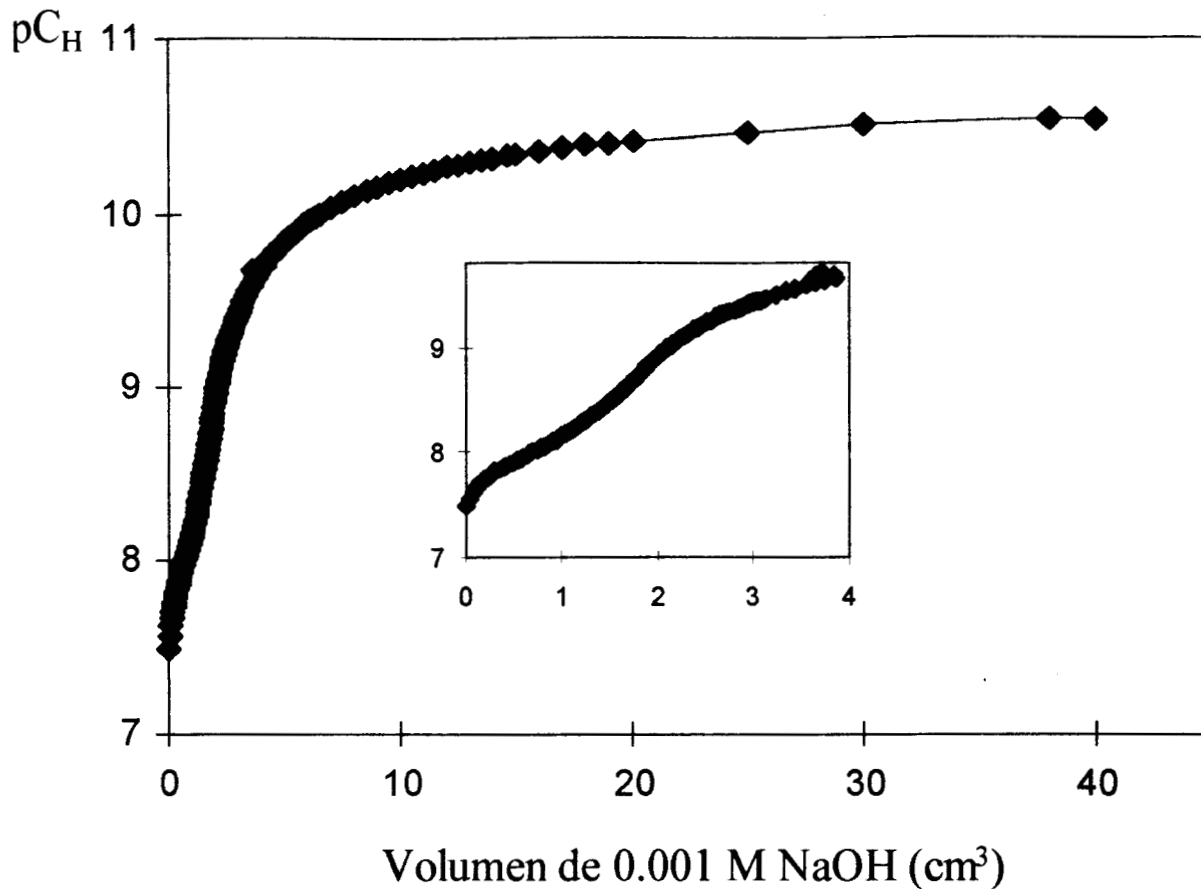


Figura 13. Curva típica de titulación potenciométrica directa de 10 cm^3 de praseodimio ($7.3 \times 10^{-5}\text{ M}$) con hidróxido de sodio (10^{-3} M), en el medio 2 M de NaCl , a 303 K . La solución se puso previamente en contacto con el aire del ambiente, por 12 horas.

Equilibrio Químico	log β	σ	χ ²
a) Modelo sin considerar complejos Pr(CO ₃) _i			
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.68 *	5.6	19.37
$\text{Pr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.09 *		
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.80 *		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	5.97 ± 0.07		
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	11.14 > ± 0.15		
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.72 ± 0.01		
b) Modelo considerando complejos Pr(CO ₃) _i			
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.68*	3.95	15.03
$\text{Pr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.09 *		
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.80 *		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	5.93 ± 0.08		
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	11.15 > ± 0.15		
$\text{Pr}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{CO}_3)^+$	9.90 ± 0.02		
$\text{Pr}^{3+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$	16.94 ± 0.02		
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.72 ± 0.01		

*Estos valores se mantuvieron fijos durante el refinamiento, y fueron tomados de la Tabla 7.

Tabla 9. Constantes de disociación de Brönsted de la hidrólisis del praseodimio, en medio 2M de cloruro de sodio en presencia de los complejos de carbonato y del ácido carbónico, obtenidas por el método potenciométrico y refinadas por SUPERQUAD.

En el primer caso, no se consideraron los complejos de carbonato de praseodimio y en el segundo sí. Cabe hacer notar que en igualdad de concentración de Pr^{3+} ($7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$) los valores de pC_H al inicio de la curva son más bajos en presencia de CO_2 que en ausencia de éste, lo que puede considerarse como evidencia experimental de la formación de complejos de Pr (III) con CO_3^{2-} . Los valores para las constantes de disociación del ácido carbónico refinadas, en uno y otro modelo son similares. Sin duda el mejor es el que considera a los complejos de carbonato de praseodimio, ya que el valor de σ_{total} es casi la mitad del obtenido con el otro modelo. Esto demuestra la presencia de los carbonatos de praseodimio. La desviación estándar para el $\log \beta$ de la disociación del bicarbonato es grande, por lo que el valor de esa constante debe ser considerado con precaución.

En la Figura 14 se presenta el diagrama de distribución de las especies presentes en este sistema de estudio, el cual fue construido a partir de las constantes, de hidrólisis y de los complejos con carbonatos, obtenidas en el presente trabajo (Tabla 9b), se incluye también a la especie $\text{Pr}(\text{DG})^+$.⁽²⁴⁾

En el diagrama de distribución de la figura 14, a $\text{pC}_\text{H} = 6.64$ puede observarse que las especies más importantes de praseodimio III en el sistema son: Pr^{3+} , PrDG^+ , $\text{Pr}(\text{CO}_3)^+$, y $\text{Pr}(\text{OH})^{2+}$, por lo que la ecuación 13 debería modificarse en el método de extracción con disolventes para considerar la formación de $\text{Pr}(\text{OH})^{2+}$. Por otra parte, a $\text{pC}_\text{H} = 7.64$, las especies de praseodimio III más importantes son: $\text{Pr}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Pr}(\text{OH})^{2+}$, Pr^{3+} , $\text{Pr}(\text{CO}_3)_2^-$ y $\text{Pr}(\text{DG})^+$, por lo que en ese caso la ecuación 13 debe incorporar a las especies $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Pr}(\text{CO}_3)_2^-$, además de $\text{Pr}(\text{CO}_3)^+$.

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.60 \text{ mM}$

$[\text{Pr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 14.50 \text{ } \mu\text{M}$

$[\text{DGA}^{2-}]_{\text{TOT}} = 11.00 \text{ } \mu\text{M}$

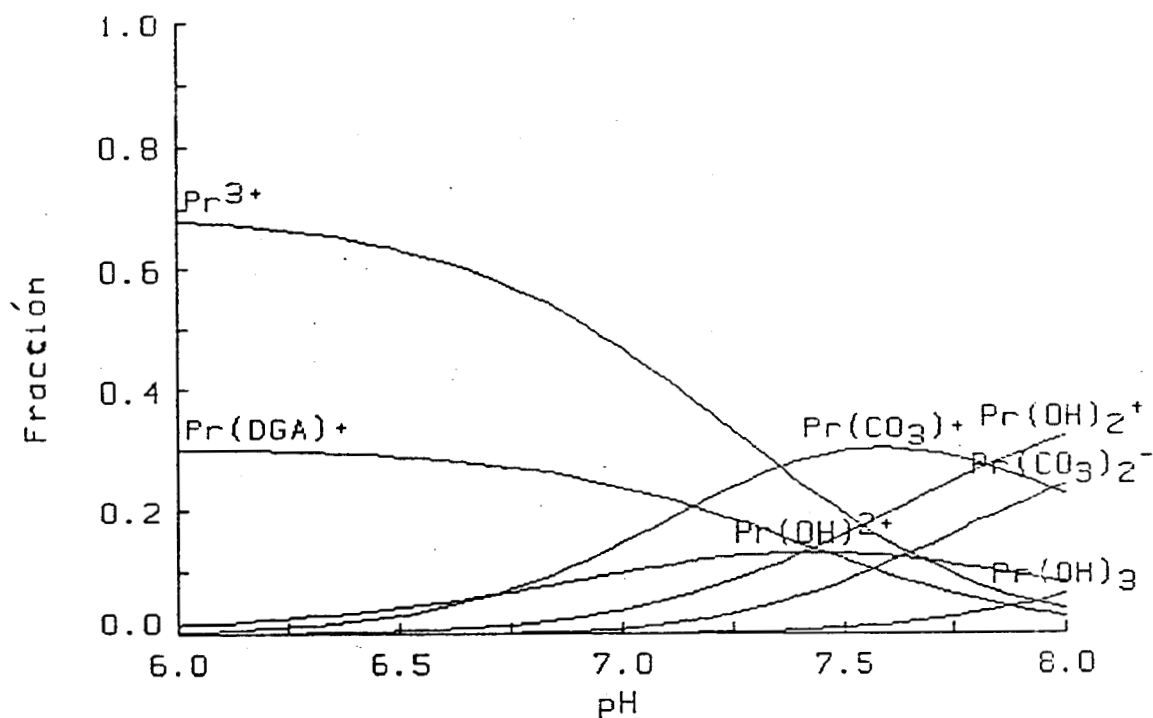


Figura 14. Diagrama de distribución de las especies del praseodimio, presentes en el sistema de estudio, considerando los datos de la Tabla 9 y el β_{DG} obtenido a $pC_{\text{H}} = 2.91$.

VII.2. INFLUENCIA DEL CO₂ EN EL LOG β_{1,H} OBTENIDO POR EL METODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES EN PRESENCIA DE UN LIGANTE COMPETITIVO

Con los datos del modelo que considera a los carbonatos de praseodimio, se ajustó el cálculo de la β_{1,H} obtenida por el método de extracción con disolventes, dada la evidencia de estas especies, y a que los experimentos de extracción no se realizaron en atmósfera inerte ni se burbujeó nitrógeno en las soluciones.

Al considerar la presencia de los complejos con carbonato (Y²⁻) y el Pr(OH)₂⁻ en la fase acuosa, la ecuación 13, queda de la siguiente manera:

$$D_2 = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}]}{[\text{Pr}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_{1,2\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,\text{L}}[\text{L}^{2-}] + \beta_{1,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}] + \beta_{2,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}]^2)} \quad (21)$$

Una gráfica 1/D₁ contra [L²⁻], permite calcular la constante de estabilidad condicional del complejo diglicolato de praseodimio (β'_{1,L}), por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D'_0} + \frac{\beta'_{1,\text{L}}}{D'_0}[\text{L}^{2-}] \quad (22)$$

Donde β'_{1,L} es igual a:

$$\beta'_{1,\text{L}} = \frac{\beta_{1,\text{L}}}{1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_{1,2\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}] + \beta_{2,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}]^2} \quad (23)$$

D'₀ de la ecuación 22 fue definido a partir de la ecuación 16 y tomando en cuenta los carbonatos y los productos de hidrólisis, queda como sigue:

$$D'_0 = \frac{[\overline{\text{PrX}_3}]}{[\text{Pr}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{OH}}[\text{OH}^-] + \beta_{1,2\text{OH}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}] + \beta_{2,\text{Y}}[\text{Y}^{2-}]^2)} \quad (24)$$

Si el pC_H y la concentración de los iones carbonatos son constantes el denominador de la ecuación 24 es también una constante.

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (23), β_{1,OH} puede ser calculado como sigue:

$$\beta_{1,OH} = \frac{\beta_{1,L} - 1 - \beta_{1,Y}[Y^{2-}] - \beta_{2,Y}[Y^{2-}]^2 - \beta_{1,2OH}[OH^-]^2}{\beta'_{1,L} [OH^-]} \quad (25)$$

Para el cálculo de la β_{1,OH}, mediante la ecuación 25 se utilizaron los valores que se obtuvieron por el método potenciométrico (ver tabla 9b), de las constantes de estabilidad de los complejos de carbonatos de praseodimio y de Pr(OH)₂⁺. La concentración de los iones carbonatos ([Y²⁻]) se calculó a partir de la concentración del CO₂ refinado por SUPERQUAD (5.66 X 10⁻⁴ M), de las constantes de disociación del ácido carbónico y del pC_H (pC_H=6.64 la [CO₃²⁻] = 8.855 X 10⁻⁸ M y para pC_H=7.64 la [CO₃²⁻] = 2.475 X 10⁻⁸ M).

De acuerdo con la figura 14, para el cálculo con los datos del pC_H = 7.64, se utilizó la ecuación 25 tal cual y para el pC_H = 6.64 se consideró como despreciable el término relativo a la especie Pr(OH)₂⁺.

En la Tabla 10, se presenta un resumen de los datos obtenidos a partir de cada una de las series de experimentos.

pC _H	[OH ⁻], M	β _{1,L}	β' _{1,L}
2.91		61855	
3.52		74355	
6.64	8.32 X 10 ⁻⁸		17609
7.64	8.32 X 10 ⁻⁷		10797

Tabla 10. Resumen de resultados obtenidos (2M NaCl):

Al relacionar los valores de β_{1,DG}, β'_{1,DG} de la tabla 10, y la concentración de los iones hidroxilos en el medio, la β_{1,OH} (primera constante de hidrólisis del

praseodimio III), se calculó de la ecuación 25, por ejemplo, considerando los valores obtenidos con la serie de pC_H de 2.91 y 7.64:

$$\beta_{1,OH} = \frac{\frac{61855}{10797} - 1 - 10^{5.94}[8.855 \times 10^{-8}] - 10^{11.15}[8.855 \times 10^{-8}]^2 - 10^{12.35}[8.32 \times 10^{-7}]^2}{8.32 \times 10^{-7}} = 575481$$

de donde log β_{1,OH} = 5.76 y de acuerdo con la ecuación 21;

$$\log \beta_{1,H} = 7.03 - 13.72 = -7.96.$$

Los valores obtenidos del log β_{1,OH} y log β_{1,H} se presentan en la Tabla 11.

pC _H	$\frac{\beta_{1,DG}}{\beta'_{1,DG}}$	log β _{1,OH}	log β _{1,H}
2.91 y 6.64	$\frac{61855}{17609}$	6.99	-6.72
3.52 y 6.64	$\frac{74355}{17609}$	7.16	-6.56
2.91 y 7.64	$\frac{61855}{10797}$	5.76	-7.96
3.52 y 7.64	$\frac{74355}{10797}$	6.29	-7.42

Tabla 11. Valores obtenido de log β_{1,OH} y log β_{1,H} en el medio 2 M NaCl.

Los valores del log β_{1,OH} son diferentes entre ellos. Esto puede deberse a lo siguiente: de acuerdo con la figura 14, las especies formadas por la hidrólisis al pC_H de 6.64, se encuentran en muy bajas concentraciones. Esta consideración permitió despreciar los valores que se han calculado con el pC_H de 6.64 y para los fines de este trabajo, sólo se consideraron los valores del log β_{1,OH} de 5.76 y 6.29

cuyo promedio fue $\bar{X} \log \beta_{1,\text{OH}} = 6.025 \pm 0.27$. La $\log \beta_{1,H}$ obtenida con esos datos y el $\log K_w = -13.72$ fue: $\bar{X} \log \beta_{1,H} = -7.69 \pm 0.27$

VIII. COMPARACIÓN DEL LOG $\beta_{1,H}$ OBTENIDO POR AMBOS MÉTODOS, CONSIDERANDO LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS

$\text{Pr}(\text{CO}_3)_i$

Los resultados que se obtuvieron en ambos métodos se muestran en la Tabla 12.

Equilibrio Químico	Extracción con disolventes	Potenciométrico
	$\log \beta_{1,H}$	$\log \beta_{1,H}$
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.69 ± 0.27	-7.68 ± 0.07

Tabla 12. Comparación de los valores del $\log \beta_{1,H}$ por extracción con disolventes y por potenciometría, considerando la formación de complejos $\text{Pr}(\text{CO}_3)_i$.

En la tabla 12 se presentan los valores que se obtuvieron en cada uno de los métodos. En ella se observa que estos valores son iguales entre ellos; debido a eso el valor del $\log \beta_{1,H}$ del praseodimio, es confiable en las condiciones de fuerza iónica (2M de NaCl) y 303 K. Este valor se ha incluido en la tabla 13 para su comparación con datos de la literatura.

Los resultados mostrados en la tabla 12 sugieren la importancia de la formación de los carbonatos de praseodimio por el CO_2 del aire a concentraciones totales de praseodimio III menores o iguales a 10^{-4} M.

Referencia	Método; T, K	Fuerza Iónica	$[\text{Pr}^{3+}]$	log $\beta_{1,H}$
Moeller, 1946	P; 298	$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	[0.001-0.01 M]	-9.0
Frolova et al., 1966	P; 298	0.3M NaClO_4 + 0.02M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	[0.004-0.009 M] $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$	-9.45
Guillaumont et al., 1971	EXD; 298	0.1 M LiClO_4	$[10^{-7}$ M]	-7.1 ± 0.15
Burkov, et al., 1982	P; 298	3M NaClO_4	[0.2-0.8 M] $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$	-9.56 ± 0.03
Ciavata, et al., 1989	P; 333	3m LiClO_4	[0.03-1 m]	-8.74 ± 0.01
En este trabajo ; 1996	P; 303 EXD; 303	2 M NaCl 2 M NaCl	1.7×10^{-4} M 1.45×10^{-5} M	-7.68 ± 0.07 -7.69 ± 0.27

TABLA 12. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del praseodimio trivalente. Método : P, potenciométrico EXD, extracción con disolventes.

Como se puede observar en la tabla 13, Moeller⁽¹⁾, Frolova et al.,⁽²⁾ y Ciavata et al.,⁽⁵⁾ obtuvieron valores cercanos a -9 del log $\beta_{1,H}$. Todos ellos trabajaron con altas concentraciones de praseodimio (mayores que 1×10^{-3} M⁽¹⁾), lo que da lugar a la precipitación del hidróxido y a la formación de especies polinucleares.⁽⁵⁾ En el presente trabajo se confirmó que el hidróxido de praseodimio precipita cuando la

concentración de ese elemento es $\geq 3.6 \times 10^{-3}$ M y no se observa precipitado cuando $[\text{Pr}^{3+}] \leq 4.5 \times 10^{-4}$ M. Ya se había hecho mención a que el valor reportado por Guillaumont et al.,⁽³⁾ es similar al encontrado en el presente trabajo, sin considerar la presencia de los carbonato de praseodimio.

IX. CONCLUSIONES

En este trabajo se han determinado las constantes de disociación del ácido diglicólico en el medio 2 M de NaCl. Estos valores fueron: $pK_1 = 2.970 \pm 0.002$ y $pK_2 = 3.840 \pm 0.002$, y concuerdan bien con lo reportado en la literatura.⁽²⁹⁾

La adsorción del praseodimio en las paredes de los recipientes, durante la extracción con disolventes fue pequeña, menor que el 10%. Por lo tanto la concentración total del elemento se mantuvo prácticamente constante durante el proceso.

Se han determinado, las constantes de la hidrólisis del praseodimio y las constantes de formación de los complejos de carbonatos de praseodimio por potenciometría y SUPERQUAD en el medio 2M de NaCl, a 303 K. Los valores obtenidos son: $\log \beta_{1,H} = -7.68 \pm 0.07$, $\log \beta_{2,H} = 15.09 \pm 0.03$, $\log \beta_{3,H} = -23.80 \pm 0.3$, $\log \beta_{1,CO_3^{2-}} = 5.93 \pm 0.08$, $\log \beta_{1,2CO_3^{2-}} = 11.15 \pm >0.15$.

El valor del $\log \beta_{1,OH}$ del praseodimio en un medio de fuerza iónica 2M de NaCl, a 303 K, por el método de extracción con disolventes fue de 6.02 ± 0.27 y $\log \beta_{1,H} = -7.69 \pm 0.27$. Para el cálculo se modificó el planteamiento matemático inicial, tomando en cuenta los iones carbonatos y la segunda constante de hidrólisis.

Se ha confirmado la influencia del CO_2 en el medio, por lo tanto, se recomienda trabajar en sistemas cerrados, eliminar el CO_2 de las soluciones o bien considerar a los carbonatos en el cálculo de la $\beta_{1,H}$.

Los valores de $\log \beta_{1,H}$, obtenidos con uno y otro método (-7.68 ± 0.07 y -7.69 ± 0.27), son iguales entre ellos. Así confirmamos que el resultado obtenido es confiable.

A partir de estas conclusiones, se debe tomar con cuidado los datos de constantes de estabilidad de las tierras raras reportado en la literatura, ya que en la mayoría de esos estudios no se han considerado las reacciones con los iones carbonatos.

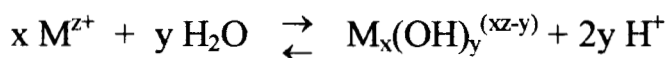
ANEXOS
A.1. HIDRÓLISIS.^(13,14,33)

La palabra "hidrólisis" se aplica a las reacciones químicas en las cuales una sustancia es dividida o descompuesta por el agua. En química inorgánica, a menudo se ha aplicado a las reacciones de sales que suceden en las soluciones y que originan nuevas especies iónicas, precipitados, óxidos, hidróxidos o sales básicas. La hidrólisis de sales puede involucrar al catión, al anión o a ambos; aunque la más común es la que involucra al primero de ellos.

Las reacciones de hidrólisis son mucho más comunes en los cationes, porque muchos átomos metálicos forman uniones fuertes con los ligandos oxígeno e iones OH⁻, que están presentes en el agua en concentraciones que pueden variar de > 0.1 a < 10⁻¹⁴ m, como resultado de la pequeña constante de autoprotólisis del agua a 25 °C.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

De una manera general, la reacción de formación para un producto de hidrólisis puede ser escrita de la siguiente manera.^(13,14,33)



El número y la diversidad de los complejos de hidróxidos formados en la solución y el comportamiento químico del metal pueden ser una función complicada del pH y de la concentración

La determinación de la identidad y estabilidad de los productos de hidrólisis disueltos es difícil por dos razones:

1.- Los complejos de hidrólisis formados son a menudo polinucleares, es decir, contienen más de un ion metálico; además, la diversidad de las especies posibles y el número en que pueden aparecer simultáneamente, complican el problema.

2.- El intervalo de pH sobre el cual los productos de hidrólisis son solubles, se limita por la precipitación de los hidróxidos o los óxidos del catión metálico.

A pesar de estas dificultades, la hidrólisis de cationes se ha estudiado desde hace mucho tiempo; aunque en muy pocos casos se han identificado claramente los principales productos de hidrólisis. Históricamente, el interés en el desarrollo de la hidrólisis había sido separar a los elementos metálicos por precipitación hidrolítica; actualmente, se quiere saber lo suficiente acerca de la hidrólisis de un catión dado, para seleccionar las condiciones que permitan las separaciones cuantitativas, o bien, que la hidrólisis suprima las interferencias para la determinación del metal. Un motivo más, es la necesidad de suprimir la tendencia de algunos elementos a precipitarse durante su almacenamiento.

En el estudio de los organismos vivos, la hidrólisis es a menudo una complicación insospechada. Por ejemplo, en la inyección de una sal metálica en solución, en animales, la hidrólisis puede afectar la absorción del metal en el organismo.

Los productos de hidrólisis solubles son importantes en sistemas donde las concentraciones de los cationes son relativamente bajas y el intervalo de pH amplio. En esas condiciones, dichas especies pueden afectar profundamente el comportamiento químico del metal. En los sistemas acuáticos naturales, las fórmulas y cargas de los productos de hidrólisis formados pueden causar: 1) la adsorción del

metal disuelto sobre la superficie de minerales y partículas sólidas, 2) la tendencia de la especie metálica a coagular partículas coloidales, 3) la solubilidad de hidróxidos y óxidos del metal, 4) la capacidad del metal puede formar complejos en solución, o ser extraído de ésta, por varios agentes naturales o por la adición de reactivos, y 5) el cambio de la capacidad de oxidación o reducción del metal a otros estados de valencia. Obviamente, el conocer la identidad y estabilidad de los productos de hidrólisis del ion metálico, formados en solución, es esencial para entender o predecir el comportamiento químico y, al mismo tiempo, el destino de una traza de metal contaminante, en un cuerpo de agua expuesto a varias condiciones naturales o artificiales.

A.2. SUPERQUAD

Los 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 esa serie, se tiene al programa de cómputo SUPERQUAD. Fue creado por Gans, Sabatini y Vacca,⁽¹⁷⁾ 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, menos 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 en 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.

A.3 SISTEMA DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.^(34,35)

La extracción con disolventes es un proceso en el cual una especie química se transfiere de una a otra fase, ambas líquidas. El estado final del proceso en equilibrio es llamado distribución entre disolventes o reparto (líquido-líquido); y la especie o las especies químicas que se distribuyen entre ambas fases se llama distribuyente. Generalmente las dos fases líquidas están en contacto, y son inmiscibles entre ellas; una es una solución acuosa y la otra es un disolvente orgánico, de ahí el término extracción con disolventes. Un extractante es una sustancia que puede ser un disolvente o bien un sólido en solución con un diluyente adecuado. El extractante puede reaccionar con el distribuyente por: solvatación, formación de quelatos o de pares de iones, o por intercambio iónico, etc., para extraerlo de una a otra fase. El diluyente se usa para disolver al extractante y mejorar sus propiedades físicas, prácticamente sin tener propiedades extractantes propias. El extractante y el diluyente juntos actúan como un disolvente. En el equilibrio, la concentración del distribuyente y de otros componentes del sistema, en cada una de las fases, tienen valores independientes del inicial. Frecuentemente el distribuyente está en bajas concentraciones, con respecto a los otros componentes del sistema, y su reparto se estudia como una función de variables tales como su concentración, la concentración de los otros solutos en el sistema, y la temperatura. Tales estudios se realizan para determinar la especie que se distribuye en las dos fases. La variación de la presión total sobre el sistema no juega un papel importante en la extracción con disolventes.

Los sistemas de distribución se clasifican de acuerdo con: a) La naturaleza de la especie extraída, b) El mecanismo del proceso de extracción, c) La naturaleza del extractante.

Existen dos factores importantes que causan la extracción a la fase orgánica: una afinidad baja del distribuyente por la fase acuosa y una afinidad alta por la fase orgánica. Por afinidad se entiende la energía de interacción total, conocida como energía de solvatación, constituida por interacción electrostática entre iones, interacción de dipolos, formación de vacancias, factores de entropía, etc. De una manera cualitativa, los factores que causan la baja afinidad de una especie a la fase acuosa son:

- a) Carga cero o baja carga. La hidratación de iones aumenta rápidamente con el aumento de carga.
- b) Tamaño grande. La hidratación de iones disminuye cuando incrementa el tamaño.
- c) La naturaleza no polar. Por la baja polaridad, una molécula interactúa menos con los dipolos del agua.
- d) La ausencia de átomos electronegativos en la superficie. La unión del hidrógeno del agua no ocurre al menos que existan átomos electronegativos en la superficie de la especie.
- e) La baja actividad del agua y su estructura altamente ordenada. Los puentes de agentes salinos disminuyen la disponibilidad del agua para la interacción con el distribuyente.

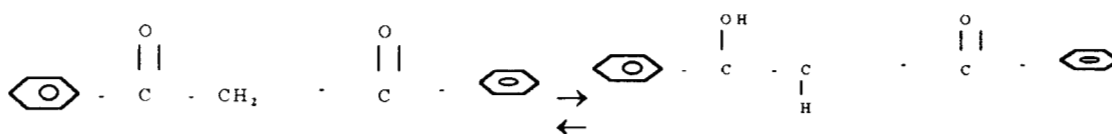
Estos factores causan una afinidad alta por la fase orgánica, pero la variedad de disolventes de diferentes propiedades hace imposible que exista una regla general. Los disolventes de alta o moderada constante dieléctrica, tales como el nitrobenzono, favorecen la capacidad del distribuyente a la disociación iónica sobre otros que no lo son, y los disolventes de estructuras altamente ordenadas de unión-hidrógeno (como los alcoholes) favorecen poco al distribuyente, porque requieren de una baja energía de formación de vacancias sobre los más grandes.

La extracción de compuestos metálicos de soluciones acuosas, por disolventes orgánicos inmiscibles,⁽³⁵⁾ encuentra hoy en día, una amplia aplicación en la química analítica y en la química preparativa de los elementos radiactivos. Ya sea para las separaciones de sus series de desintegración radiactivas naturales, o para la separación de material irradiado, así como para la descripción de otras propiedades químicas, tal como la determinación de constantes de hidrólisis.

En el presente trabajo, se utilizaron dos extractantes: el dibenzoilmetano y el óxido tri-n-octil fosfina.

El dibenzoilmetano (DBM),^(34,36) es una β -dicetona, cuya fórmula estructural es: $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, el peso molecular es 134.09 g/mol, el logaritmo de su constante de disociación K_{HX} es -9.20. El DBM es un sólido con punto de fusión de 142-145 °C, el logaritmo de su coeficiente de distribución K_{DL} es 5.35 en benceno, 5.40 en cloroformo, 4.51 en tetracloruro de carbono.

El dibenzoilmetano es un adecuado extrayente para trabajar en pH neutros debido a su pK de 9.20 y a su alto coeficiente de distribución. Este compuesto presenta el equilibrio ceto-enol de la manera siguiente:



y actúa en su forma enólica, debido a que tiene un hidrógeno que puede ser reemplazado por un equivalente metálico y tiene un oxígeno cetónico, para la formación de un enlace de coordinación.

El Óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO),^(34,36) cuya fórmula estructural es:

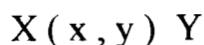
$[CH_3(CH_2)_7]_3PO$, tiene un peso molecular de 386.65 g/mol, es sólido con punto de fusión de 50-54 °C y punto de ebullición de 201-202 °C.

Es un compuesto de carácter donador y extrae por solvatación. Este mecanismo consiste en que la especie, que pasa a la fase orgánica, está compuesta de un anión y un catión que se rodean de moléculas del disolvente orgánico.

A.4 REACCIONES NUCLEARES.^(37,38)

En un contexto general, las reacciones nucleares se definen como las transformaciones inducidas en los núcleos atómicos, por la interacción de éstos con partículas nucleares (neutrones, protones, deuterones, partículas alfa, fotones, núcleos pesados, etc.). Se generan así nuevos núclidos, generalmente inestables y por lo tanto radiactivos, que emiten partículas nucleares iguales o distintas de las iniciadoras de la reacción.

Las reacciones nucleares tienen que estar equilibradas en cuanto al número de masa (A) y al número de protones (Z). Esas reacciones se representan de la siguiente forma:



donde:

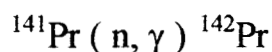
X = núcleo blanco

x = partícula incidente

y = partícula emitida

Y = núcleo resultante

Si el núcleo blanco captura al neutrón y se forma un núcleo compuesto excitado, éste a su vez por emisión de radiación γ muy energético alcanza en fracciones de segundo un estado menos excitado. Esa reacción se conoce como (n, γ) y se representa, por ejemplo, de la siguiente manera:



La probabilidad de las reacciones con neutrones depende esencialmente, de la energía del neutrón incidente y de las características del núcleo blanco. La reacción

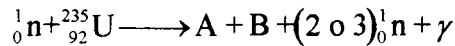
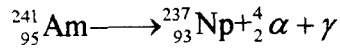
(n, γ) se puede llevar a cabo con neutrones de baja energía cinética (0.025 eV), también llamados neutrones térmicos. Generalmente, al ir aumentando la energía cinética del neutrón, disminuye la probabilidad de producirse la captura y cuando la energía del neutrón llega a ser de 2 a 3 MeV, se llevan a cabo las reacciones de transmutación tales como la (n, p) .

A.5. EL REACTOR NUCLEAR TRIGA MARK III.⁽³⁹⁾

El funcionamiento de un reactor nuclear se basa en la fisión nuclear de ciertos átomos pesados, generalmente U-235, capaces de sufrir una reacción del tipo (n, f) . En esta reacción se produce un promedio de 2 a 3 neutrones por núcleo fisionado, los que a su vez producen nuevas fisiones y permiten establecer una reacción en cadena, que debe controlarse. Así, se obtiene un alto flujo de neutrones en exceso, que pueden utilizarse para irradiar muestras.

La mayoría de los reactores nucleares contienen básicamente los mismos componentes, los cuales son: El combustible, la fuente de neutrones, el moderador para termalizar los neutrones, el refrigerante del combustible usado para extraer el calor generado por la fisión, el sistema de transporte del refrigerante, el sistema de control y las barras de seguridad, para controlar la reacción en cadena, y el edificio del reactor.

En el reactor TRIGA MARK III los neutrones necesarios para iniciar la reacción en cadena, se obtienen de una fuente de neutrones formada por ^{241}Am y ^9Be . Las reacciones que se llevan a cabo en dicha fuente y en el combustible del reactor son las siguientes:



donde A y B representan a los llamados productos de fisión.

El reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México es un reactor para investigación, del tipo piscina, fabricado por la General Atomic Co. Utiliza uranio enriquecido al 20 y al 70%, homogéneamente combinado con hidruro de circonio como moderador. Dentro del núcleo del reactor, se cuenta con varias posiciones experimentales de irradiación:

- a) El sistema fijo de irradiación de cápsulas (SIFCA), útil cuando se requiere irradiar simultáneamente, un número grande de muestras.
- b) El sistema neumático de irradiación de cápsulas (SINCA), se utiliza por la rapidez con que las muestras puedan retirarse del flujo de neutrones, para producir radionúclidos con tiempo de vida media corta.
- c) El dedal central, que tiene el mayor flujo de neutrones, se usa cuando se requiere aumentar radiactividad producida.
- d) El tubo seco, que permite irradiar muestras sin tomar demasiadas precauciones para asegurar su hermeticidad. Este fue la posición experimental utilizada en el presente trabajo.

En la Figura 15 se presenta un corte transversal del núcleo del reactor, que muestra las posiciones descritas.

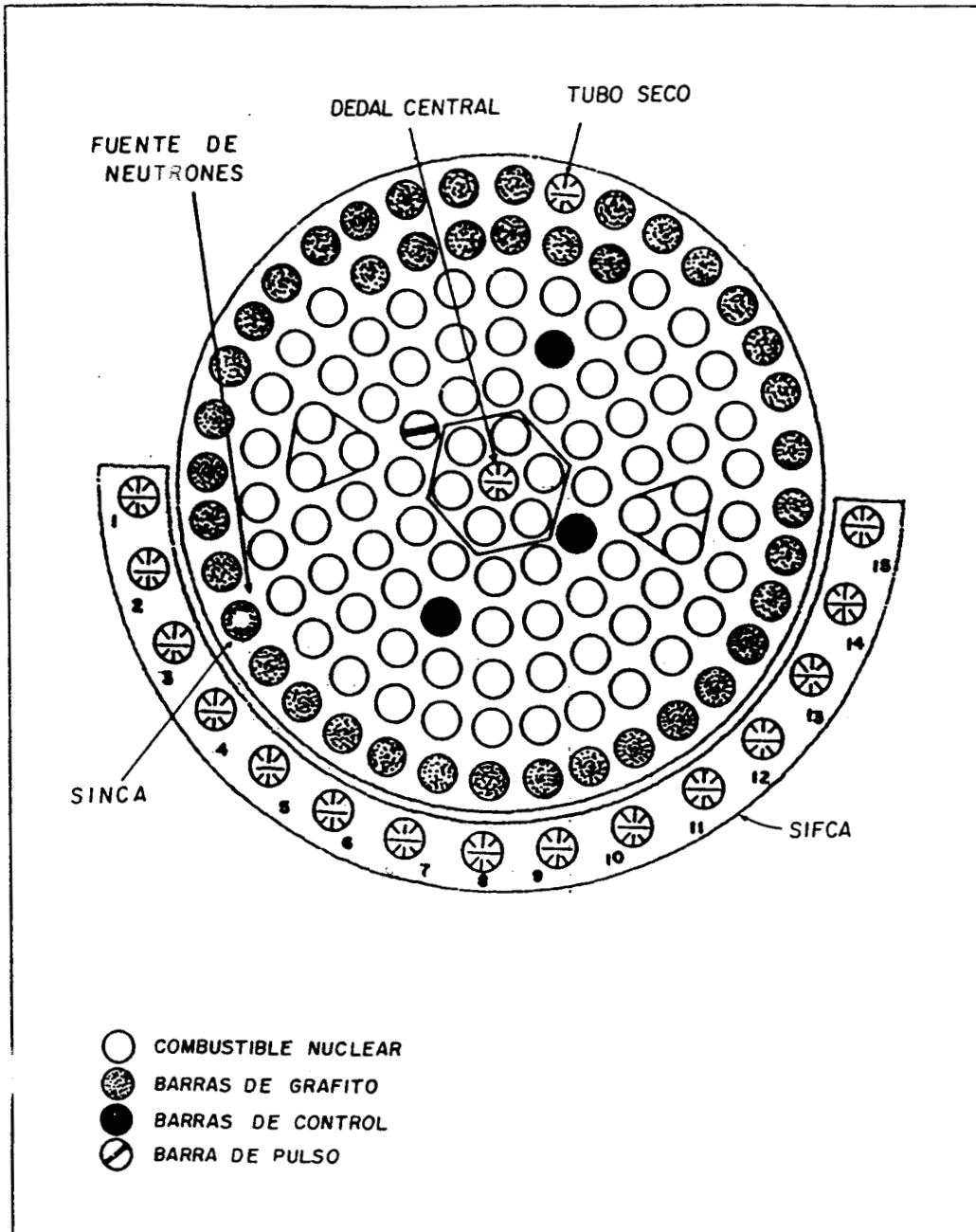


Figura 15. - Corte transversal del núcleo del reactor nuclear Triga Mark III.

A.6. DECAIMIENTO RADIATIVO DEL ^{142}Pr .

Existen varios mecanismos o modos de decaimiento radiactivo, mediante los cuales un átomo tiende a estabilizarse. Los conocidos son ocho: el decaimiento alfa, el beta menos - antineutrino, beta más - neutrino, la captura electrónica, la emisión de rayos gamma, la conversión interna, la transición isomérica y la fisión espontánea.

El ^{142}Pr , utilizado en el presente trabajo, decae de acuerdo con el esquema⁽¹¹⁾ que se muestra en la Figura 16. En esta figura, se observa que el ^{142}Pr emite partículas β^- . Una, para dar directamente al ^{142}Nd , estable, y otra, formando una

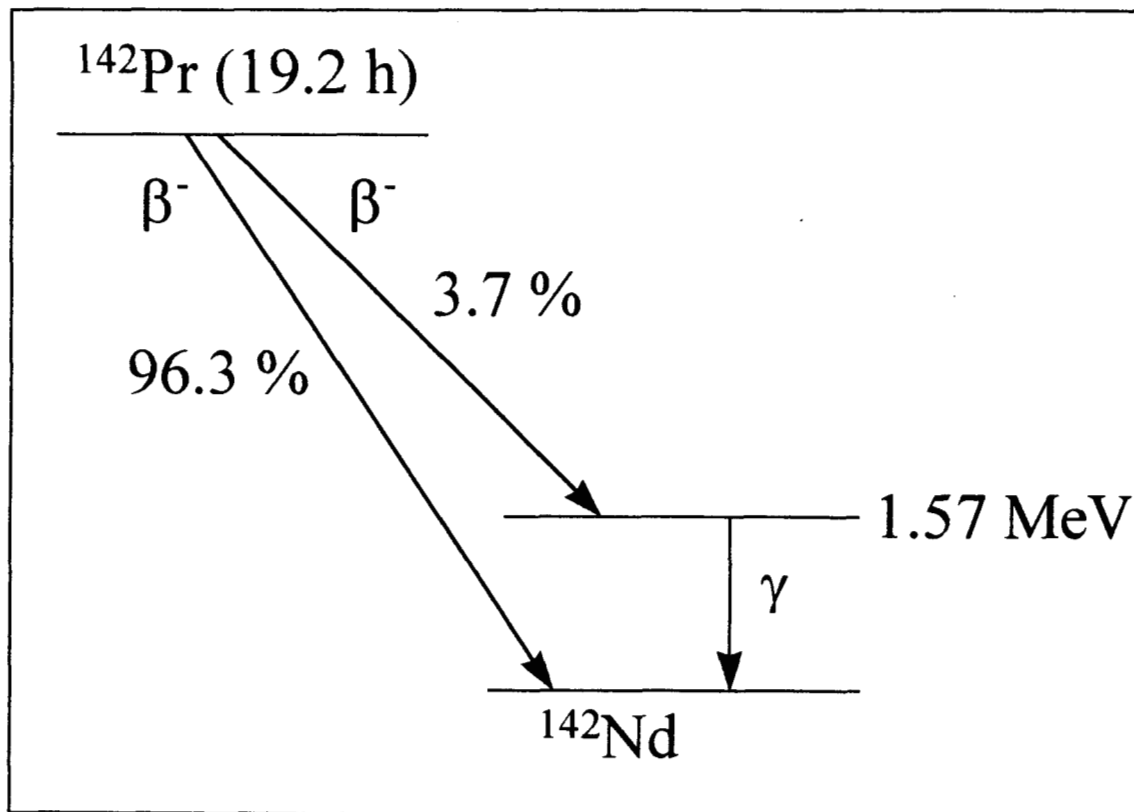


Figura 16. Esquema de decaimiento del ^{142}Pr .

especie intermedia excitada el $^{142}\text{Nd}^*$, el cual al desexcitarse emite una radiación gamma de 1.57 MeV. Esta es la que se aprovecha en las determinaciones cuantitativas de ^{142}Pr .

Para los propósitos de este trabajo sólo se incluirá a la detección del decaimiento por emisión de rayos gamma.

A.7. DETECCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA ⁽³⁸⁾

Los espectrómetros nucleares que miden la radiactividad, constan de un detector de radiaciones, de una fuente de voltaje, de amplificadores para las señales en función de su energía, y una unidad de lectura, ya sea un graficador o un impresor. Los detectores más usados, para la espectrometría gamma son los de centelleo y los semiconductores.

A.8. DETECTORES DE CENTELLEO.

El paso de la radiación nuclear por el cristal del detector de centelleo, provoca la excitación de los átomos del cristal, los cuales al desexcitarse emiten destellos luminosos. Estos producen a su vez una corriente eléctrica, gracias a un dispositivo denominado fotomultiplicador, que aprovecha la centella producida en el detector para que una placa metálica emita electrones.⁽³⁸⁾

Para detectar rayos gamma o X, se emplean con frecuencia sustancias fluorescentes tales como cristales de halogenuros alcalinos (yoduro de sodio o de cesio), activados con talio. Los detectores de centelleo ofrecen una respuesta muy rápida y el impulso eléctrico que originan es proporcional a la energía perdida por la radiación que lo atravesó.

El detector que se usó en este trabajo es un cristal de yoduro de sodio activado con talio.

A.9. DETECTORES SEMICONDUCTORES.

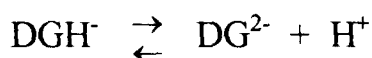
Los detectores semiconductores utilizan la interacción de la radiación con un material, que no es buen conductor ni buen aislante, tal como el germanio puro. Los átomos de este elemento poseen cuatro electrones de valencia, y a temperatura muy baja, en el germanio cristalino, un átomo y su vecino comparten los electrones periféricos unidos por un enlace covalente. A la temperatura del ambiente, los átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio en el cristal y los enlaces pueden llegar a romperse, dejando electrones libres que se mueven en el interior del cristal. En el lugar que deja un electrón queda una vacancia, que equivale a una carga positiva. También debido a las vibraciones, un electrón puede llenar una vacancia cercana.⁽³⁸⁾

Cuando la radiación incide sobre un cristal semiconductor, puesto a muy baja temperatura, la energía absorbida rompe algunos de los enlaces y crea vacancias; si se aplica a los extremos del cristal una diferencia de potencial esos electrones forman una corriente que puede medirse y que es proporcional a la energía absorbida.

El detector utilizado en este trabajo, es un cristal de germanio con una concentración de impurezas menor que 3×10^{10} átomos/cm³.

A.10. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ION DIGLICOLATO.

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



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

$$\text{pK}_1 = -\log \frac{[\text{DGH}^-][\text{H}^+]}{[\text{DGH}_2]}$$

$$\text{pK}_2 = -\log \frac{[\text{DG}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{DGH}^-]}$$

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

$$\chi_{\text{DGH}_2} = \frac{1}{1 + \frac{\text{K}_1\text{K}_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\text{K}_1}{[\text{H}^+]}}$$

$$\chi_{\text{DGH}^-} = \frac{1}{1 + \frac{\text{K}_2}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_1}}$$

$$\chi_{\text{DG}^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_1\text{K}_2} + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_2}}$$

A partir de ellas se trazó el diagrama de distribución de las especies del ácido diglicólico, el cual se presenta en la Figura 17, dentro de un intervalo de pC_H de 0 a 9.

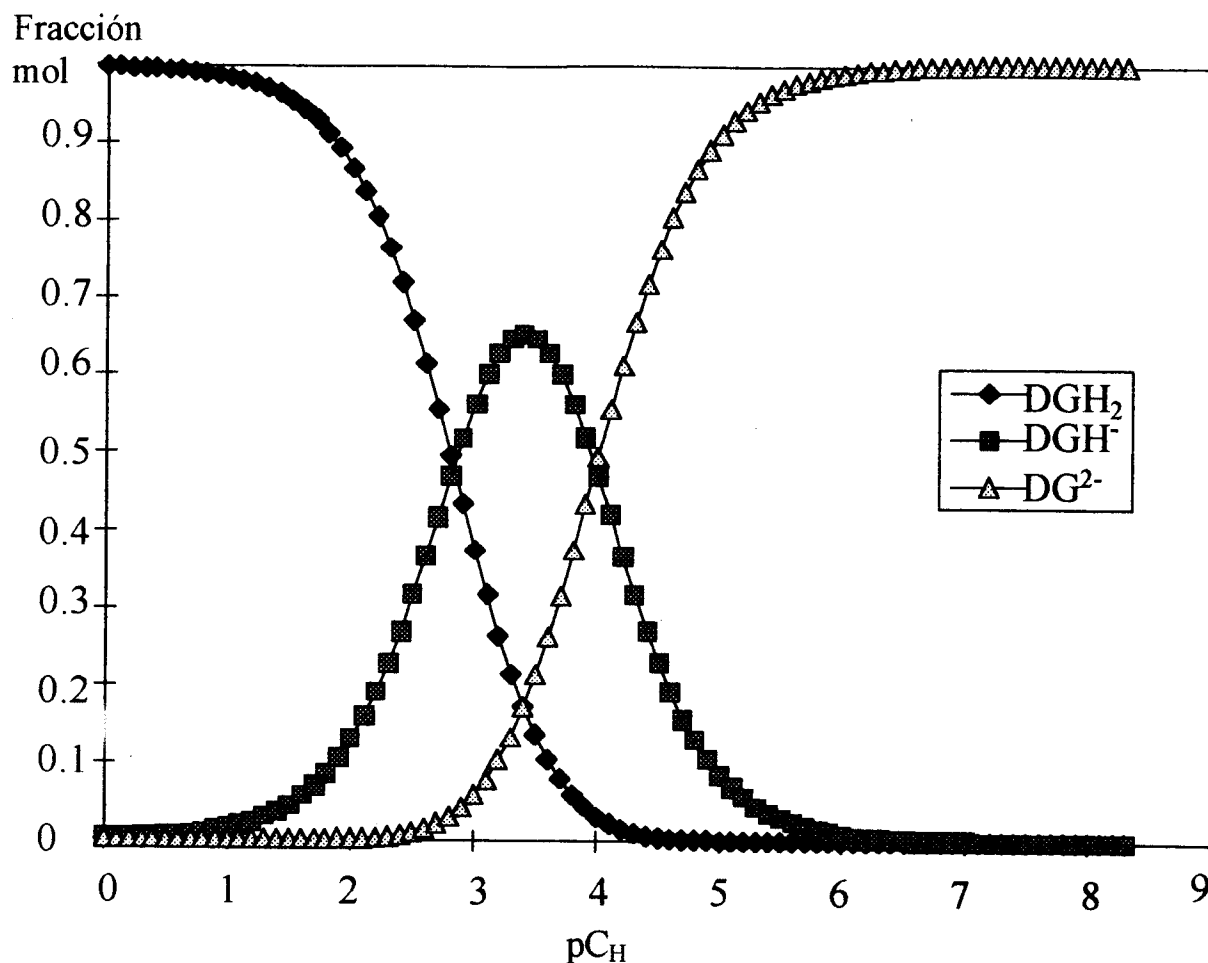


Figura 17. Diagrama de distribución de las especies en solución del ácido diglicólico, como una función del pC_H .

Con los datos ese diagrama, la concentración de ácido diglicólico y el pC_H de trabajo se calcularon la concentración de los iones diglicolato del sistema de extracción con disolventes

REFERENCIAS

- 1.-F. Moeller. J. Phys. Chem. 50, 242 (1946).
- 2.-U.K. Frolova, V.N. Kumok, V.V. Serebrennikov. Izv. Bysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. Teknol. 9, 176 (1966); CA: 65, 9816c (1966).
- 3.-R. Guillaumont, B. Desiré, M. Galin. Radiochem. Radioanal. Letters. 8, 189 (1971).
- 4.-K. A. Burkov, E. A. Bus'ko, I. V. Pichugina. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 27, 362 (1982).
5. -L. Ciavata, R. Porto, E. Vasca. Polyhedron, 8, 983 (1989).
- 6.-International Symposium on Experience in the Planning and Operation of Low Level Waste Disposal Facilities, IAEA-SM-341, Vienna, Austria, 17-21 June 1996.
- 7.-Waste Management Technology Department at Sandia National Laboratoris for the US Department of Energy, Waste Isolation Pilot Plant Carlsband, New Mexico. SAND85-1699 5/87/6330/5000. Sandia National Laboratoris, 1982.
- 8.-Yongsoo Hwan, P. L. Chambré, T. H. Pigford, W. W.-L. Lee. Nuclear Technology, 90, 205 (1990).
- 9.-Spedding, F. H., A. H. Daane. "The Rare Earths". Ed. John Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1961).
- 10.-Kolthoff, I.M., P. J. Elving. "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 8, Par II, Sección A. Ed. Interscience Publisher. N. Y. (1963).
- 11.-C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman. "Tables of Isotopes". Ed. J. Wiley and Sons, Inc., (1968).
- 12.-Pascal Paul. "Nouveau Traité de Chemie Minérale". Masson et Cie Éditeurs, Tomo XV, (19960).

-
- 13.-C. F. Baes, Jr. R. E. Mesmer. "The Hydrolysis of Cations". Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1976).
 - 14.-F.R. Hartley, C. Burgess, R. M. Alcock. "Solution Equilibria". Ed. John Wiley and Sons nc. N.Y. (1980).
 - 15.-Gilbert H. Ayres. "Análisis Químico Cuantitativo". Ed. Harla (1970)
 - 16.-Isaac Feldman. Anal. Chem., 28 No.12 , 1859 (1956).
 - 17.-P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1195 (1985).
 - 18.-M. Solache-Ríos, G. R. Choppin, VIII Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. Toluca, Méx. 9-13 de julio 1990.
 - 19.-M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, Informe Técnico IB-92-25, ININ. (1992).
 - 20.-M. E. Ramírez-Bernal, M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, Informe Técnico IB-94-, ININ. (1994).
 - 21.-M. E. Ramírez-Bernal, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. (1994).
 - 22.-M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, Informe Técnico FQ-95-11, ININ. (1995).
 - 23.-H. López-González, M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, A. Rojas-Hernández, Informe Técnico IB-95-27, ININ. (1995).
 - 24.-I. Grenthe, I. Tobiasson. Acta Chem. Scand., 17, 2101 (1963).
 - 25.-M. S. Caceci, G. R. Choppin, Radiochim. Acta, 33, 101 (1983).
 - 26.-G. R. Choppin, J. N. Mathur, Radiochim. Acta, 52/53, 25 (1991).
 - 27.-M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, Radiochim. Acta, 64 201 (1994).
 - 28.-Q.A. Sangina. "Rare Metals". Izdatel'stu Metallurgiya, Moskva (1964).
 - 29.-A.E. Martell, R.M. Smith. Critical Stability Constants, 4, 133 (1977).
 - 30.-M. S. Caceci, G. R. Choppin, Radiochim. Acta, 33, 113 (1983).

-
- 31.-V. L. Snoeyink, D. Jenkins. "Química del agua". Ed. Limusa Noriega, México (1990).
- 32.-Robert Lundqvist, *Acta Chemica Scandinavica*, A 36, 741 (1982).
- 33.-J.C.G. Bunzli, G.R. Choppin. "Lanthanide Probe in Life, Chemical and Earth Sciences" Theory and Practice. Ed. Elsevier. Amsterdam-N. Y.(1989).
- 34.-Y. Marcus and A. S. Kertes. "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes". Ed. Wiley-Interscience. (1969).
- 35.-V. V. Fomin. "Chemistry of Extraction Processes". Published for the National Science Foundation, Washington, D.C. and the Department of Commerce U.S.A. (1962).
- 36.-Záviš Holzbecher, Ludvík Diviš, Milan Král, Ladislav Šůcha, František Vlácil. "Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis". Ed. John Wiley and Sons Inc. (1976).
- 37.-G. Friendlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, é. M. Miller. "Nuclear and Radiochemistry", Third Edition. Ed. John Wiley and Sons. (1981).
- 38.-Jiménez-Reyes M., *Ciencia y Desarrollo*, 23, 79 (1978).
and Sons, Inc., N.Y. (1968).
- 39.-TRIGA MARK III Reactor Maintenance and Operating Manual for Comision Nacional de Energía Nuclear de México G. A. -6610 (1968), Gulf General Atomic Inc.