



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**LA INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE
LA HIDRÓLISIS DEL EUROPIO TRIVALENTE.**

TESIS QUE PRESENTA

MELANIA JIMÉNEZ REYES

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

7 de noviembre de 2003.

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

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

UAM-I. Secretaría Académica. San Rafael Atlixco N° 186. Col. Vicentina, C.P. 09340.
Delegación Iztapalapa. México D.F.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN.	1
INTRODUCCIÓN.	2
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.	4
1.1. Generalidades sobre el europio.	4
1.2. Hidrólisis del europio.	6
1.3. Determinación de las constantes de hidrólisis.	13
1.3.1. Potenciometría.	13
1.3.2. Extracción con disolventes en presencia de un ligante competitivo.	14
1.4. La constante del producto de solubilidad del $\text{Eu}(\text{OH})_3$.	17
1.5. La constante de estabilidad del EuCl^{2+} .	19
1.6. La teoría de la interacción específica de iones.	22
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.	26
2.1. Soluciones estándar.	26
2.2. Medidas potenciométricas.	27
2.3. Diagramas $\text{pEu}_{(\text{ac})}$ versus pC_H .	29
2.4. Determinación por el método potenciométrico de la constante de estabilidad del $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$.	30
2.5. Determinación por el método de extracción con disolventes de la constante de estabilidad del $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$.	31
2.6. Determinación por el método de extracción con disolventes de la constante de estabilidad del EuCl^{2+} .	33
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	35
3.1. Influencia de la fuerza iónica sobre la constante del producto de solubilidad del $\text{Eu}(\text{OH})_3$.	35
3.2. Influencia de la fuerza iónica sobre la primera constante de hidrólisis.	47
3.3. Comportamiento del europio en el sistema de extracción con disolventes con HDBM en 2M NaCl y determinación de la primera constante de hidrólisis.	55
3.3.1. Comportamiento del europio en el sistema de extracción con	55

disolventes.	
3.3.2. La determinación de la primera constante de hidrólisis por extracción con disolventes.	57
3.4. La constante de estabilidad del EuCl^{2+} en medios de varias fuerzas iónicas.	60
CONCLUSIONES.	67
APÉNDICE 1: Cálculo de la solubilidad del europio.	69
APÉNDICE 2. Identificación de especies de europio en medios ácido y alcalino, por electroforesis.	71
APÉNDICE 3. Remoción de europio de soluciones acuosas mediante el uso de zeolitas.	73
APÉNDICE 4. Identificación del estado de oxidación del europio en solución después de la irradiación neutrónica.	74
REFERENCIAS.	76

DEDICATORIA

A mis hijos:

MELANIA Y JAVIER.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar un sincero agradecimiento a los asesores de esta tesis, el **Dr. Alberto Rojas Hernández** (UAM-I) y el **Dr. Marcos José Solache Ríos** (ININ), por su continuo interés en este trabajo y por la confianza que depositaron en mí.

A los Profesores que me hicieron el honor de participar en el Jurado, **Dres. Antonio Campero Celis** (Presidente), **Laura Galicia Luis** (Secretaria), **Antonio Federico Muñoz Flores**, **Carlos Andrés Galán Vidal** y **Marcos José Solache Ríos** (Vocales), agradezco las valiosas discusiones y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

Agradezco al **Dr. A. Vacca** por la copia del programa SUPERQUAD y a los **Dres. I. Puigdomenech**, **M. Muhammed**, **I. Grenthe** y **J. Havel** por la copia del programa MEDUSA.

Agradezco también al **CONACYT** el apoyo financiero al través de los proyectos de investigación 3315P-E y 32124E.

El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Centro Nuclear "Nabor Carrillo Flores" del **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** por lo que agradezco todas las facilidades que estuvieron a la disposición.

RESUMEN

Se presenta un estudio sobre las reacciones de hidrólisis del europio en medios de perclorato de sodio 0.02M, 0.1M, 0.7M, 2M, 3M y 4M y en 2M de cloruro de sodio. Primeramente, mediante un método radiométrico, se establecieron las condiciones de precipitación del europio y a partir de los datos se determinaron la constante del producto de solubilidad y la solubilidad del $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Las constantes de estabilidad de la especie: $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ se determinaron mediante los métodos de extracción con disolventes y potenciométrico, en condiciones tales que la especie insoluble no se formara. Con los valores obtenidos se extrapoló a fuerza iónica cero mediante la teoría de la interacción específica de iones de Brønsted-Guggenheim-Scatchard ($\log K_{ps}^0 = -24.68$ y $\log \beta_{\text{Eu,H}}^0 = -7.36$). Se determinaron también las constantes de estabilidad de la especie EuCl^{2+} en los medios 0.2M, 0.5M y 1M HCl/HClO_4 y se extrapoló a fuerza iónica cero utilizando la teoría mencionada anteriormente ($\beta_{\text{Eu,Cl}}^0 = 24$). Se obtuvo un panorama global de la influencia que sobre la hidrólisis del europio tienen tanto la fuerza iónica, en un intervalo amplio, como el medio, cloruro y perclorato, a una misma fuerza iónica.

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de hidrólisis de los iones de los elementos de las tierras raras, en particular del europio al cual fue enfocado el presente estudio, se presentan evidentemente cuando ese elemento se encuentra en medios acuosos. Y como medios acuosos se pueden entender todos aquellos naturales y artificiales; en los cuales se puede incluir desde el agua pura hasta aquellas soluciones que pueden contener sales disueltas, además de la del europio propiamente. Dentro de los medios naturales se pueden mencionar las aguas subterráneas, las de mar y las salmueras; esos medios abarcan un intervalo muy amplio en la concentración de las sales que se encuentran ellos, es decir, un gran intervalo de fuerza iónica. Ese contenido de sales puede influir en las reacciones de hidrólisis.

Habitualmente, en los medios naturales se encuentra una mezcla de sales de fondo; en particular, de cloruro de sodio en las aguas de mar y en las salmueras. En el laboratorio esos medios pueden simularse sólo con una sal y se prefiere a una que sea considerada como inerte hacia el elemento que se estudia. Un ejemplo típico es el perclorato de sodio porque las constantes de estabilidad de los complejos formados con los iones perclorato son muy bajas.

La determinación de parámetros tales como las constantes de estabilidad o de solubilidad es un conocimiento fundamental que repercute tanto en la obtención y purificación de las sales del elemento como en lo referente al confinamiento de sus desechos. A este respecto, el europio tiene usos nucleares y no nucleares y además forma parte de los productos de fisión del ^{235}U . Por último, hasta ahora se ha considerado que, como su comportamiento químico es similar al del americio, un actínido que no se encuentra en la naturaleza pero que forma parte de los desechos nucleares, los conocimientos sobre el europio permiten predecir a los de aquél. Los sitios de confinamiento de desechos son presumiblemente seguros; sin embargo, en algún momento, pueden estar en contacto con un medio acuoso, ya sean aguas subterráneas, de mar o salmueras, si esos sitios se localizan bajo tierra, en el océano o en minas de sal.

Las reacciones de hidrólisis del europio dan lugar a la formación de especies solubles y de una insoluble, de allí el interés de determinar las constantes de formación y las del producto

de solubilidad. De acuerdo con la investigación bibliográfica sobre la hidrólisis del europio, y en general de las tierras raras, las determinaciones de las constantes de hidrólisis o de productos de solubilidad se han llevado a cabo en medios de fuerza iónica constante, pero no se han hecho intentos experimentales para conocer la influencia de la variación de la fuerza iónica sobre esos parámetros.

Ante ese panorama, el objetivo general de la presente investigación fue conocer la influencia de la fuerza iónica, tanto baja como alta, sobre la hidrólisis del europio trivalente y así predecir el comportamiento de ese ion tanto en un medio ideal de fuerza iónica cero como en un medio saturado. Así, los objetivos específicos fueron los siguientes:

1. Determinar el producto de solubilidad del $\text{Eu}(\text{OH})_{3(s)}$, a 303 K, en medios de perclorato de sodio, de fuerzas iónicas bajas (0.02M, 0.1M y 0.7M) y altas (2M, 3M y 4M), mediante un método radiométrico.
2. Determinar las constantes de hidrólisis del europio, a 303 K, en medios de perclorato de sodio, de fuerzas iónicas bajas (0.02M, 0.1M y 0.7M) y altas (2M, 3M y 4M), mediante dos métodos. Esos métodos fueron el potenciométrico, para todos esos medios y el de extracción con disolventes para 2M NaCl.
3. Determinar la constante de estabilidad del EuCl^{2+} en medios de fuerzas iónicas 0.2M, 0.5M y 1M mediante el método de extracción con disolventes.
4. Extrapolar los valores de las constantes del producto de solubilidad, de hidrólisis y de estabilidad del complejo con el ion cloruro a fuerza iónica cero, mediante la teoría de la interacción específica de iones de Brønsted-Guggenheim-Scatchard.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. GENERALIDADES SOBRE EL EUROPIO.

El europio, de número atómico 63, forma parte del grupo de las tierras raras. Su descubrimiento ha sido asignado por algunos autores a Crookes, en 1889 (Bünzli y Choppin, 1989) y por otros a Demarçay en 1901 (Sáez Puche y Caro, 1998). En la naturaleza, el 48% corresponde al isótopo de masa 151 y el 52% al de masa 153, ninguno de ellos es radiactivo (Lederer, 1968). Su configuración electrónica en el estado elemental se considera como: $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ (Bünzli y Choppin, 1989) y suele encontrarse en el estado trivalente, aunque el divalente es también estable. Esta característica se aprovecha para separar al europio del resto de las tierras raras, ya que es posible reducirlo de un estado de oxidación al otro (Spedding, 1961). Esa misma característica hace que la abundancia del europio sea anómala, comparada con la de sus elementos vecinos, que tienen un sólo estado de oxidación, el trivalente (Morteani, 1991). El europio se utiliza principalmente en la fabricación de tubos de rayos catódicos, de pantallas para rayos X y de lámparas fluorescentes; dentro de la industria nuclear se utiliza como absorbente de neutrones, en las barras de control y de extinción de los reactores; se ha utilizado además en medicina y también como componente de las fibras ópticas (Morteani, 1991). Al igual que muchos otros elementos, el europio se ha utilizado ampliamente en investigación básica y aplicada, sobre todo en el estudio de sus propiedades fundamentales y es, con seguridad, que a partir de esas investigaciones nuevas aplicaciones podrán generarse.

Ya se mencionó que el europio se utiliza como absorbente de neutrones; pues bien, lo es por excelencia porque tiene varios isótopos que se forman sucesivamente y cuyas secciones eficaces de captura neutrónica son muy grandes (desde 320 hasta 13000 barns) (Lederer, 1968). Entre todos los isótopos así formados, el 152 tiene una vida media de 12.7 años y la del 154 es de 16 años (Lederer, 1968). Como productos de fisión del ^{235}U se encuentran los dos isótopos estables del europio, el 151 y el 153, con rendimientos de 0.5% y 0.15%, respectivamente, y también el de número de masa 155, de 1.7 años de vida media,

con un rendimiento de 0.031% (Pascal, 1960). Todos esos isótopos forman parte de los desechos de origen nuclear.

Otro aspecto de interés de los elementos de las tierras raras es su similitud química con el grupo de los actínidos; en particular, al europio se le ha asociado con el americio, del cual no existen isótopos estables en la naturaleza. Uno de los isótopos de éste, quizá el más importante es el de número de masa 241, cuya vida media es de 458 años (Lederer, 1968). El ^{241}Am , emisor de radiación alfa, se forma por el decaimiento beta del ^{241}Pu y éste, a su vez, por la captura múltiple de neutrones del ^{239}Pu . El ^{239}Pu proviene de la cadena de decaimiento beta: ^{239}U , ^{239}Np , la cual se origina en los combustibles nucleares por la reacción (n,γ) del ^{238}U . Todo esto indica que el ^{241}Am se encuentra también en los combustibles irradiados de los reactores nucleares y que por lo tanto también forma parte de los desechos nucleares.

El europio cuya densidad es de 5.24 g/cm^3 a 300K se considera como un metal pesado, de acuerdo con el criterio de que lo es aquél cuya densidad sea 5 veces mayor que la del agua. Sin embargo, desde el punto de vista químico, la toxicología de este elemento y sus compuestos ha sido poco estudiada. En particular, se ha reportado al cloruro de europio como dañino porque es irritante y se recomienda un manejo cuidadoso (Oxford University, 2003). Sobre la toxicología de las tierras raras en general se sabe que se absorben lentamente por los pulmones o por iryección, tienden a concentrarse en el hígado y en el esqueleto y una vez en éste pueden pasar años antes de que se eliminen completamente (Bastarache, 2003). En Estados Unidos, la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) no ha establecido un límite de exposición permisible ni el NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) el límite de exposición recomendable (Environmental Chemistry, 2003). La EPA (Environmental Protection Agency de Estados Unidos) recomienda la determinación del europio, por fluorescencia de rayos X en partículas finas ($<2.5 \mu\text{m}$) suspendidas en aire (Environmental Protection Agency, 2001). Las normas oficiales mexicanas no incluyen al europio como contaminante químico.

Por el contrario, los isótopos radiactivos del europio sí están incluidos dentro de las regulaciones, tanto de la EPA como de las normas oficiales mexicanas. En particular, la norma NOM-005-NUCL-1994 (Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias,

1996) informa sobre los límites anuales de incorporación (LAI) y las concentraciones derivadas en aire (CDA), para personal ocupacionalmente expuesto, considerando 40 horas por semana. Los números atómicos de los isótopos de europio allí incluidos son del 145 al 158. Por ejemplo, para el $^{152m1}\text{Eu}$, por la vía de inhalación, el LAI es de 2×10^8 Bq y el CDA es de 1×10^5 Bq/m³. A manera de comparación, se puede citar, por ejemplo al ^{241}Am , cuyos valores son 2×10^2 Bq (LAI) y 8×10^{-2} Bq/m³ (CDA), los cuales indican que este último es un isótopo de alto riesgo, mientras que la radiotoxicidad de dicho isótopo del europio se considera moderada.

El almacenamiento de esos desechos nucleares se ha realizado hasta ahora, en ambiente presumiblemente seguros, entre ellos se mencionan el fondo del mar y algunas minas de sal, donde suelen presentarse globos de salmuera; ambientes ambos en donde se encuentran concentraciones elevadas de sales, sobre todo de cloruro de sodio, y, en donde podría existir, en un momento dado, contacto con soluciones acuosas. Esta es una razón, además de la obtención de conocimientos como investigación fundamental, para que los estudios sobre la hidrólisis de las tierras raras, entre ellos los del europio, resulten de interés; particularmente en lo que se refiere a la influencia de un parámetro tal como la fuerza iónica.

1.2. HIDRÓLISIS DEL EUROPIO.

El Eu^{3+} en solución acuosa, así como los demás elementos del grupo de las tierras raras, es en realidad un aquo-catión que tiene asociado un cierto número de moléculas de agua en la esfera de coordinación primaria (Bünzli y Choppin, 1989). El número de hidratación depende de la concentración de la solución, de la naturaleza de los contra-iones y de la actividad del agua como solvente, entre otras condiciones. Las especies encontradas como probables para los lantánidos en el estado sólido son $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]$ y $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]$ y puede esperarse que esas mismas se encuentren en solución. Particularmente, para el Eu^{3+} fue calculado un número de hidratación de 9.6.

En sus complejos, el europio trivalente, como sus compañeros de grupo, se comporta como un ácido duro y reacciona de preferencia con bases duras, como el oxígeno. Los cambios de entalpía y de entropía de la formación de complejos 1:1 en solución acuosa parecen estar más influenciados por los cambios en la hidratación de

cationes y aniones que por la combinación de ellos. La formación del complejo se inicia con una disminución de la hidratación de ambos iones, catión y anión, y por ende se genera un cambio positivo de la entropía ($\Delta S > 0$). La deshidratación tiene una entalpía endotérmica ($\Delta H > 0$) por la ruptura de los enlaces ion-agua y agua-agua de las especies hidratadas. Por el contrario, la interacción del catión con el anión, deshidratados, tiene una entalpía negativa y una entropía positiva. Por lo tanto, los cambios que realmente pueden observarse son las sumas de esos efectos contradictorios. El efecto de compensación permite presumir que la energía libre de la deshidratación es pequeña y que por lo tanto el valor de la entalpía es similar al producto de $T\Delta S$ de ese proceso. La observación de que los valores experimentales de ΔH y ΔS para la formación de complejos de lantánidos sean positivos implica que ambos valores ΔH y ΔS de la deshidratación son mayores que los de la combinación; mientras que los valores de ΔG están más relacionados con la combinación misma.

La hidrólisis, es decir, la reacción de un metal con los iones del agua, tanto como las reacciones redox y la formación de complejos con los iones carbonato, es una de las reacciones críticas que controlan el comportamiento del europio en las soluciones acuosas casi neutras o en las francamente alcalinas. La hidrólisis del europio puede representarse mediante las reacciones siguientes:



etc.

Además, la formación de una especie insoluble es una característica de este elemento:



El equilibrio de solubilidad de esa especie se puede representar de la siguiente manera:



En el presente trabajo no se ha tomado en cuenta la formación de las especies polinucleares, debido a que la concentración del europio que se utilizó fue siempre pequeña: $\leq 2 \times 10^{-4} \text{M}$. De acuerdo con la ley de acción de masas, las constantes de estabilidad, K , de las reacciones 1.2.a, 1.2.b y 1.2.c se pueden definir de la siguiente manera:

$$K_{\text{Eu,H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.2.1)$$

$$K_{\text{Eu}(\text{OH})^{2+},\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{OH})^{2+}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.2.2)$$

$$K_{\text{Eu}(\text{OH})_2^+,\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_3][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{OH})_2^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.2.3)$$

Y, con base en ellas, las constantes de hidrólisis, globales o acumulativas, son:

$$\beta_{\text{Eu,H}} = K_{\text{Eu,H}_2\text{O}} \quad (1.2.4)$$

$$\beta_{\text{Eu,2H}} = K_{\text{Eu,H}_2\text{O}} K_{\text{Eu}(\text{OH})^{2+},\text{H}_2\text{O}} \quad (1.2.5)$$

$$\beta_{\text{Eu,3H}} = K_{\text{Eu,H}_2\text{O}} K_{\text{Eu}(\text{OH})^{2+},\text{H}_2\text{O}} K_{\text{Eu}(\text{OH})_2^+,\text{H}_2\text{O}} \quad (1.2.6)$$

De acuerdo con el equilibrio 1.2.e, la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , se define mediante la siguiente ecuación:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} K_w^3 \quad (1.2.7)$$

Se llama solubilidad de un compuesto a la cantidad de sustancia por unidad de volumen que se encuentra disuelta y en equilibrio con el sólido, a temperatura y presión fijas.

$$s \equiv \sum_{i=0}^n \left[\text{Eu}(\text{OH})_i^{3-i} \right]_{\text{sat}} \quad (1.2.8)$$

Las reacciones de hidrólisis se ven afectadas directamente por las condiciones en las que se llevan a cabo, principalmente por las concentraciones de los reactantes, la temperatura y la fuerza iónica. Se entiende por fuerza iónica la mitad de la sumatoria de la concentración, multiplicada por el cuadrado de la carga, de todos de los iones de una solución (Baes, 1976). Este parámetro evalúa, entonces, la composición iónica de las soluciones y se calcula de la siguiente manera:

$$I = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} z_i^2 C_i}{2} \quad (1.2.9)$$

donde z_i es la carga iónica y C_i es la concentración, en molaridad o molalidad. Para las soluciones de electrolitos formados por iones de carga unitaria, tales como el cloruro o el perclorato de sodio, la fuerza iónica es igual a la concentración del electrolito de esa solución.

La hidrólisis del europio trivalente ha sido estudiada por varios investigadores (ver Tabla 1.2.1). Sin embargo, el conjunto de datos no ha sido hasta ahora interpretado claramente debido a las diferencias en las condiciones experimentales empleadas, tales como temperatura, fuerza iónica y composición química; en particular, la concentración del europio. Este último parámetro es muy importante, desde el punto de vista de la posible formación de especies polinucleares. Las medidas de las constantes de hidrólisis pueden ser difíciles, algunas veces, debido a las grandes incertidumbres provocadas por pocos puntos experimentales y a un escaso control de las condiciones experimentales. Para evitar todo eso, la IUPAC recomienda el uso de por lo menos dos técnicas, para la determinación de las constantes de estabilidad y un estricto control de las condiciones experimentales. Ambas recomendaciones se toman en cuenta en el presente trabajo.

A partir de los datos de la Tabla 1.2.1 se pueden observar varios aspectos interesantes, a saber: Desde la primera publicación sobre la hidrólisis del europio, (Moeller, 1946) las investigaciones se han enfocado básicamente a la determinación de la primera constante. De acuerdo con la búsqueda bibliográfica realizada existe un dato sobre la segunda constante de hidrólisis: $\log \beta_{Eu,2H} = -15.45 \pm 0.04$, obtenido en un medio 1M de perclorato de sodio y a 298 K (Nair, 1982), además de los datos incluidos en el programa MEDUSA (Puigdomenech, 1999), -16.38, -25.42, -34.53 (Haas, 1995), correspondientes a la segunda, tercera y cuarta especies, respectivamente.

La extracción con disolventes ha sido el método más utilizado, aunque existen también varias determinaciones realizadas por el método potenciométrico, dos por conductimetría, una por espectrofotometría y una por electroforesis.

Los medios que se han estudiado han sido preparados principalmente con sales de sodio, cloruro y perclorato y también directamente con sales de europio. Los datos en el medio de cloruro de sodio son muy interesantes porque, tal como ya se ha dicho, el

almacenamiento de desechos nucleares se lleva a cabo a veces en contacto con esa sal. Siendo el ion perclorato poco coordinante, en varios trabajos se ha preferido al de sodio para imponer la fuerza iónica, quizá debido a su gran solubilidad. La fuerza iónica de esos trabajos abarca un intervalo muy grande, desde cero hasta 5M de perclorato de sodio y 4M de cloruro de sodio. En este último medio, ese valor es cercano a la saturación (aproximadamente 6M) pero en el perclorato, la saturación se sitúa aproximadamente en 14 M. En el presente trabajo, la mayor parte de las determinaciones se efectuaron en medio de perclorato de sodio, tanto en medios de fuerza iónica baja como alta.

Los estudios sobre las constantes de estabilidad, como una función de la fuerza iónica, se limitan por las condiciones experimentales. En las fuerzas iónicas bajas, el límite depende del método utilizado y de la concentración mínima de europio que se pueda medir. En las fuerzas iónicas altas, el límite depende de la interacción del medio con el método de medición, por ejemplo, las soluciones pueden llegar a ser tan densas que sea difícil homogeneizarlas, durante la adición de reactivos. Más adelante se dará el intervalo escogido para el presente trabajo.

Las determinaciones se han realizado hasta ahora dentro de un intervalo de temperatura relativamente pequeño, entre 288 y 303 K, por lo que las constantes de hidrólisis pueden compararse unas con otras sin introducir demasiado error.

Tabla 1.2.1. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del europio trivalente ($\log \beta_{Eu,H}$).

Método (A)	Medio	$I^{(B)}$, M	T, K	$[Eu^{3+}]_{total}$, M	$\log \beta_{Eu,H}$	Referencia
E D	NaClO ₄	5	298	3.3×10^{-7}	-6.34 ± 0.05	Solache-Ríos,1990
E D	NaCl	4	303	3.3×10^{-7}	-6.31 ± 0.07	Jiménez-Reyes,1994
E D	NaCl	3	303	3.3×10^{-7}	-7.18 ± 0.21	Ramírez-Bernal,1994
T P	NaClO ₄	1	298	-	-8.12 ± 0.02	Nair, 1982
E D	NaClO ₄	1	298	trazas	-8.1 ± 0.4	Lundqvist, 1982
E D	NaCl	0.7	294	trazas	-7.3 ± 0.2	Caceci, 1983a
T P&E	NaClO ₄	0.7	298	0.01	-8.06 ± 0.07	Klungness, 2000
T P	NaClO ₄	0.3	298	$4 - 9 \times 10^{-3}$	-9.69	Frolova, 1966
E D	NaClO ₄	0.1	-	1×10^{-7}	-4.8 ± 0.15	Guillaumont, 1971
T P	NaCl +NaClO ₄	0.05	298	5×10^{-3}	-8.3 ± 0.03	Usherenko, 1972
E D	Solución ^(c)	0.01	303	$\leq 10^{-6}$	-3.3 ± 0.1	Mohapatra, 1989
E P	HCl + KCl	0.005	288	trazas	-2.8 ± 0.05	Marin, 1969
C	HCl EuCl ₃	+ 5×10^{-4}		$< 5 \times 10^{-4}$	-6.68	M'Halla, 1988
T P	Eu ₂ (SO ₄) ₃	≥ 0.001	298	≥ 0.001	-8.89	Moeller, 1946
C	Eu(ClO ₄) ₃	4×10^{-4}	298	4×10^{-4}	-8.7 ± 0.25	Schmidt, 1978
CE	H ₂ O	0	298	0	-7.78	Frolova, 1966
CE	H ₂ O	0	298	0	-7.8	Baes, 1976
CE	H ₂ O	0	298	0	-7.68	Usherenko, 1972
CE	H ₂ O	0	298	0	-7.8	Schmidt, 1978
CE	H ₂ O	0	298	0	-7.76	Klungness, 2000

^(A)E D: extracción con disolventes, T P: titulación potenciométrica, E: Espectrofotometría E P: electroforesis en papel, C: conductimetría, CE: Cálculo por extrapolación. ^(B)Fuerza iónica. ^(C)Solución buffer de acetato.

En el presente trabajo se utilizó una concentración de cloruro o de perclorato de europio 1 o 2×10^{-4} M, las cuales fueron adecuadas para medir los complejos de la hidrólisis del europio, por el método potenciométrico, entonces, la fuerza iónica más baja, experimentalmente posible, fue de 2×10^{-2} M. Este último valor se estableció teniendo en cuenta la siguiente recomendación (Hartley, 1980): la concentración de un electrolito cuyo catión sea trivalente, tal como el europio, no debe exceder del 1% de la concentración de la sal de fondo, para que permanezcan constantes los coeficientes de actividad de las especies de baja concentración. En los experimentos del método de extracción con disolventes, donde se utilizaron isótopos radiactivos y la concentración del europio fue $<10^{-6}$, se impuso también como más bajo un valor de fuerza iónica igual al mencionado. La fuerza iónica más alta fue 4 M de NaClO_4 .

Los datos de la primera constante de hidrólisis no siguen aparentemente un comportamiento fácil de explicar con respecto a la fuerza iónica. Cuando ésta es baja, <1 M, el contraste entre algunos de los valores es impresionante: existen diferencias hasta de casi 7 órdenes de magnitud. En los medios de fuerza iónica alta los datos experimentales parecen indicar que entre mayor sea ésta, la hidrólisis del europio se inicia en medios cada vez más ácidos. Esto, sin embargo, se contrapone con una predicción que se encuentra en la literatura (Baes, 1976). En lo que se refiere a las extrapolaciones hechas hasta ahora para el medio de fuerza iónica cero, todos los autores concuerdan prácticamente en un mismo valor; casi todos ellos partieron de valores similares de la primera constante de hidrólisis, aún en medios de fuerza iónica diferentes.

Todo lo anterior indujo a intentar una determinación sistemática de la primera constante de hidrólisis del europio, tanto en medios de fuerza iónica alta como baja, para lograr comprender la influencia de dicho parámetro y para poder extrapolar, en la medida de lo posible, no sólo hacia fuerza iónica cero sino hasta fuerzas iónicas más altas todavía. Para ese trabajo se escogieron dos métodos, lo que permitió comparar los resultados de uno con los del otro. Uno de ellos fue la potenciometría, para el cual se verificó previamente la ausencia de compuestos insolubles durante la titulación. El otro fue la extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo. Fue muy importante mantener, en ambos métodos, una atmósfera que no propiciara la formación de los complejos con los iones carbonato, los cuales causan interferencia en la determinación.

Ya se dieron los fundamentos del intervalo de fuerza iónica estudiado (0.02 - 4 M), las fuerzas iónicas intermedias se escogieron con base en lo siguiente: El tratamiento y disposición final de desechos nucleares han estimulado la investigación de la conducta química de los productos de la fisión nuclear, bajo diversas condiciones, tales como aquéllas encontradas, por ejemplo, en los océanos y en otros medios acuáticos como las aguas subterráneas, así como en medios de fuerza iónica muy alta, tales como las de las salmueras de las minas de sal, también utilizadas para la disposición final de esos desechos. Los valores de la fuerza iónica para las aguas subterráneas se encuentran entre 0.02 M y 0.24 M (Wanner, 1987; Deutsch, 1997), mientras que para el agua de mar se acepta un valor aproximado a 0.7 M (Dickson, 1979). En medios de fuerza iónica alta, sólo existe un dato en perclorato de sodio (5M) y uno en cloruro de sodio (4M), por lo que resultó interesante realizar determinaciones entre 2 y 4M de la primera de esas sales.

1. 3. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS.

Las constantes de estabilidad de un complejo formado por un núcleo metálico y uno o más ligantes pueden evaluarse por varios métodos. Las condiciones de trabajo deben ser en todos los casos rigurosamente controladas; por ejemplo: la fuerza iónica y la temperatura, deben conocerse porque son parámetros que afectan directamente a la estabilidad del complejo de que se trate. La potenciometría y la extracción con disolventes son quizá los métodos que más se han utilizado con ese propósito. En el presente trabajo, se utilizó el primero de ellos para determinar las constantes de hidrólisis del europio. El segundo de esos métodos, llevado a cabo con el sistema de extracción con dibenzoilmetano y en presencia de los iones diglicolato, como agentes competitivos a la extracción con disolventes, permitió determinar el valor de la primera constante de hidrólisis del europio, en el medio 2M de cloruro de sodio, a 303 K. A continuación se dan de manera sucinta los fundamentos de ambas técnicas.

1.3.1. Potenciometría.

Este método se basa en la adición paulatina de una solución de un ácido o de una base, de concentración conocida, a otra en la que se encuentra, una base o un ácido, con la cual se llevan a cabo una o más reacciones; éstas se siguen al través de los cambios de la

concentración de los iones hidronio en el sistema. Por esa razón esta rama de la potenciometría recibe el nombre de pH-metría. Se requiere entonces de mediciones directas y relativamente exactas de la concentración de esos iones, los cuales toman parte de las reacciones y esas medidas pueden llevarse a cabo, por ejemplo con electrodos de vidrio y calomel conectados a un potenciómetro. Los datos así obtenidos permiten obtener una gráfica con los valores del pC_H (logaritmo inverso de la concentración de los iones hidronio) como una función del volumen de la solución adicionada, denominada curva de titulación.

Habitualmente, los sistemas están constituidos por varios componentes y en ellos se llevan a cabo varias reacciones, por lo que, para el cálculo de constantes de equilibrio se han desarrollado algunos programas de cómputo. El utilizado en el presente trabajo se denomina SUPERQUAD (Gans, 1985) y se basa en la aplicación reiterada del cálculo de los cuadrados de las diferencias generadas entre los potenciales experimentales de la celda de reacción menos los calculados por el propio programa, a partir del modelo químico propuesto. El mínimo de esas diferencias se busca mediante el algoritmo de Marquardt. El programa SUPERQUAD se alimenta con los siguientes datos: volumen inicial y cantidades milimolares de la solución de la celda de reacción, volúmenes y concentración de la solución adicionada y un modelo químico, en el cual se proponen las especies producidas en el sistema de reacción y los valores aproximados de sus constantes de estabilidad. El archivo de salida del programa permite obtener los valores óptimos de esas constantes y un informe estadístico de los datos. En algunos casos, el valor del logaritmo de la constante de disociación del agua resulta también un dato importante para evaluar la certeza de los valores de las constantes de estabilidad de los complejos con europio.

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

El método de extracción con disolventes para la determinación de constantes de hidrólisis, en presencia del ácido diglicólico como ligando competitivo, se ha utilizado en varias ocasiones (Caceci, 1983a; Caceci, 1983c; Choppin, 1991; M. Jiménez-Reyes, 1994; López-González, 1997). A continuación se describe el fundamento de ese método, haciendo énfasis en el europio.

La extracción del europio a una fase orgánica con un agente extractante tal como el dibenzoilmetano (HDBM), puede representarse mediante la siguiente reacción:



Cuando el extractante sólo está presente en la fase orgánica y de acuerdo con la ley de acción de masas tenemos que:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}][\text{H}^+]^3}{[\text{Eu}^{3+}][\overline{\text{HDBM}}]^3} \quad (1.3.2.1)$$

Donde $[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]$, $[\overline{\text{HDBM}}]$, $[\text{Eu}^{3+}]$ y $[\text{H}^+]$ representan a las concentraciones de equilibrio del europio y del extractante en la fase orgánica y la concentración de europio e ión hidronio, en la fase acuosa, respectivamente. El coeficiente de distribución del europio se define de la siguiente manera:

$$D_0 = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}]} = \frac{K_{\text{ext}}[\overline{\text{HDBM}}]^3}{[\text{H}^+]^3} \quad (1.3.2.2)$$

Este coeficiente de distribución depende de la concentración del extractante y del pC_H ; para mantenerlo constante ambos parámetros deben mantenerse también constantes. D_0 puede determinarse experimentalmente midiendo la concentración del europio en las fases orgánica y acuosa, en ausencia de hidrólisis.

Un ligante competitivo a la reacción de extracción puede ser el ion diglicolato. El ácido diglicólico (H_2DG) puede disociarse para formar a los iones HDG^- y DG^{2-} , los logaritmos de las constantes de disociación del ácido diglicólico son 3.74 y 6.54, en 1M NaClO_4 y a 293K (Grenthe y Tobiasson, 1963). Cuando el pC_H del medio y la concentración del H_2DG son las adecuadas, se forma al ion diglicolato en cantidad apreciable, de acuerdo con la siguiente reacción:



El ión diglicolato (DG^{2-}) reacciona con el europio, de manera competitiva a la reacción de extracción, porque la especie formada permanece en la fase acuosa. La reacción de formación, si sólo se forma el complejo 1:1, es la siguiente:



con:

$$K_{\text{Eu,DG}} = \beta_{\text{Eu,DG}} = \frac{[\text{Eu}(\text{DG})^+]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{DG}^{2-}]} \quad (1.3.2.3)$$

y el coeficiente de distribución del europio (D_0) se modifica, así:

$$D_1 = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{DG})^+]} = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Eu,DG}}[\text{DG}^{2-}])} = \frac{D_0}{(1 + \beta_{\text{Eu,DG}}[\text{DG}^{2-}])} \quad (1.3.2.4)$$

donde D_0 es el coeficiente de distribución del europio medido en ausencia del ácido diglicólico y D_1 es el coeficiente de distribución como una función de la concentración del ion diglicolato. La constante de estabilidad, $\beta_{\text{Eu,DG}}$, debe obtenerse generalmente en medios ácidos, es decir, en ausencia de hidrólisis, mediante una gráfica $1/D_1$ versus $[\text{DG}^{2-}]$, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{\text{Eu,DG}}}{D_0} [\text{DG}^{2-}] \quad (1.3.2.5)$$

La hidrólisis del europio ejemplificada en las reacciones de la 1.2.a a la 1.2.c también modifica al sistema de extracción porque las especies formadas no se extraen a la fase orgánica. Es importante hacer notar aquí, que la extracción debe llevarse a cabo en condiciones tales que se evite la precipitación del hidróxido. Considerando en particular a la primera especie de hidrólisis, el coeficiente de distribución es:

$$D_2 = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{DG})^+] + [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}]} = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Eu,DG}}[\text{DG}^{2-}] + \beta_{\text{Eu,OH}}[\text{OH}^-])} \quad (1.3.2.6)$$

En ausencia de iones diglicolato y en presencia de la primera especie de hidrólisis, puede definirse el coeficiente de distribución D_3 de la siguiente manera:

$$D_3 = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}]} = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}]}{[\text{Eu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Eu,OH}}[\text{OH}^-])} \quad (1.3.2.7)$$

De las dos ecuaciones anteriores, tenemos que:

$$\frac{1}{D_2} = \frac{1}{D_3} + \frac{\beta'_{Eu,DG}}{D_3} [DG^{2-}] \quad (1.3.2.8)$$

donde $\beta'_{Eu,DG}$ es una constante de estabilidad condicional, que debe obtenerse en un medio tal que la primera especie de hidrólisis esté presente y que es igual a:

$$\beta'_{Eu,DG} = \frac{\beta_{Eu,DG}}{1 + \beta_{Eu,OH} [OH^-]} \quad (1.3.2.9)$$

Finalmente, la primera constante de hidrólisis del europio puede calcularse como sigue:

$$\beta_{Eu,OH} = \frac{\frac{\beta_{Eu,DG}}{\beta'_{Eu,DG}} - 1}{[OH^-]} \quad (1.3.2.10)$$

y

$$\log \beta_{Eu,H} = \log \beta_{Eu,OH} - \log K_w \quad (1.3.2.11)$$

1.4. LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $Eu(OH)_3$.

El método de titulación potenciométrica da información muy útil acerca de los mecanismos de la hidrólisis, que tienen lugar durante la titulación, al través de la medida de los iones hidronio, en ausencia de fases sólidas. La identidad y la estabilidad de las especies químicas en la solución no son fáciles de determinar, debido a la diversidad de las especies que pueden formarse. La precipitación de los hidróxidos u óxidos de los elementos limita el rango útil de pH (Baes, 1976) durante la determinación de las constantes de estabilidad de los productos de la hidrólisis. Si la precipitación del metal ocurre, entonces la concentración del metal en la solución cambia y puede involucrarse un error sistemático. En general, cuando la concentración de las especies químicas M_{total} es mayor que su solubilidad, precipita. Por consiguiente, la formación del precipitado debe determinarse a lo largo de un intervalo de pC_H .

Algunos estudios sobre la solubilidad y los productos de solubilidad de los fluoruros (Menon, 1981), fosfatos (Firshing, 1991) y óxidos (Moeller, 1944, Moeller, 1951; Yun, 2001) de las tierras raras ya se han realizado, pero la información todavía no es suficiente

sobre la influencia de parámetros tales como la temperatura, la fuerza iónica, etc., en lo que respecta a la precipitación de estos elementos.

La constante del producto de solubilidad para $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ (K_{ps}) se ha informado a dilución infinita (Baes, 1976; Moeller, 1951; Smith, 1976), en un medio 0.001 M $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ (Yun, 2001) y en varios medios de fuerza iónica 0.1 M (Moeller, 1944; Moeller, 1951; Yun, 2001). Estos estudios normalmente se han hecho con sólidos activos, recientemente precipitados, cuyo producto de solubilidad es más alto que el de los sólidos añejos, en los que las partículas son más grandes (Yun, 2001). La Tabla 1.4.1 muestra algunos de los valores informados en la literatura para el K_{ps} del hidróxido de europio, determinados en varios medios. La constante del producto de solubilidad, K_{ps} , fue definida previamente con la ecuación 1.2.7. Durante una titulación típica de europio con el hidróxido de sodio, la concentración del europio en solución puede calcularse por un método radioquímico.

Tabla 1.4.1. Valores tomados de la literatura del logaritmo de la constante del producto de solubilidad ($\log K_{\text{ps}}$). El dato de Baes y Mermer (1976) a fuerza iónica cero está balanceado con protones y es 17.5.

I, M	Medios	$[\text{Eu}^{3+}]$, $\times 10^{-4}$ M	$\log K_{\text{ps}}$	Referencia
0			-25.5 ± 0.4	Yun, 2001
0			-25.6	Smith, 1976
1×10^{-3}	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	0.56-0.34	-25.3 ± 0.4	Yun, 2001
0.1	NaClO_4		-25.45	Yun, 2001
0.1	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	10	-22.8	Moeller, 1944
0.1	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	10	-22.5	Moeller, 1944
0.1	$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	10	-21	Moeller, 1944
0.1	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$	2	-23.04	Moeller, 1951

Kragten y Decnop-Weever determinaron la solubilidad, los productos de solubilidad y las constantes de hidrólisis de varios elementos del grupo de los lantánidos (Ln),

basándose en los diagramas $pL_{n(ac)}$ versus pC_H (Kragten, 1977, Kragten 1978, Kragten 1979; Kragten 1980; Kragten 1982; Kragten 1983a; Kragten 1983b; Kragten 1984; Kragten 1987). Ellos utilizaron precipitados recién preparados y a la espectrofotometría para las determinaciones cuantitativas; el europio no fue incluido en esos estudios.

1.5. LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL $EuCl^{2+}$.

Los iones de los lantánidos trivalentes están clasificados como ácidos de Lewis duros; por lo que, de acuerdo con el Principio de Pearson, esos iones forman preferentemente complejos con ligandos duros. Sin embargo, los complejos de esos iones con el ion cloruro, de dureza intermedia, también son conocidos. Los complejos $LnCl_j^{3-j}$, aunque no muy estables, son potencialmente importantes en sistemas naturales, tales como el agua de mar y las salmueras debido a las altas concentraciones de iones cloruro en esos medios (Wood, 1990).

Las constantes de estabilidad de esos complejos han sido normalmente determinadas en medios concentrados. En el caso de europio, por ejemplo, se han informado varios valores experimentales (Peppard, 1962; Choppin, 1963; Bansal, 1964; Irving, 1964; Sekine, 1967; Khopkar, 1971; Kozachenkov, 1971; Moulin, 1975; Fukasawa, 1982; Mironov, 1982), unos de los cuales se obtuvieron en soluciones 5% metanol / agua y en metanol absoluto (Kozachenkov, 1971). Los datos de la literatura sobre la naturaleza y el comportamiento termodinámico de esos complejos inorgánicos, que incluyen al cloruro como ligando, fueron revisados en los años noventa (Haas, 1995; Millero, 1992; Spahiu, 1995). Las constantes de equilibrio para varios valores de presión y temperatura, 373 - 973 K, fueron predichas (Haas, 1995) y la estabilidad de los complejos del cloruro, parece aumentar con la temperatura. Los valores de la literatura y el modelo de interacción de Pitzer, han sido usados para calcular la constante de estabilidad de los complejos MCl^{2+} ($\beta_{Eu,Cl}$) a dilución infinita, (Millero, 1992) y Spahiu y Bruno seleccionaron el $\log \beta_{Eu,Cl}^0 = 0.34$, para su banco de datos termodinámico (Spahiu, 1995).

En la Tabla 1.5.1 se han incluido los valores encontrados en la literatura sobre la constante de estabilidad del complejo $EuCl^{2+}$, los métodos utilizados han sido el intercambio iónico y la extracción con disolventes; varios de ellos en presencia del ácido dinonil naftalén sulfónico.

El sistema acuoso que incluye Eu^{3+} , EuCl^{2+} y Cl^- se puede estudiar midiendo la concentración del Eu^{3+} o del EuCl^{2+} como una función de la concentración de Cl^- en la solución. La suma de las concentraciones del Eu^{3+} y del EuCl^{2+} debe conocerse y ninguna otra especie de europio debe estar en el sistema. El sistema de extracción de líquido-líquido que puede usarse, para determinar las constantes de estabilidad de EuCl^{2+} , debe cumplir con los requisitos siguientes: las fases orgánicas y acuosas deben ser inmiscibles; el Eu^{3+} debe extraerse de la fase acuosa a la orgánica y el EuCl^{2+} debe permanecer en la acuosa.

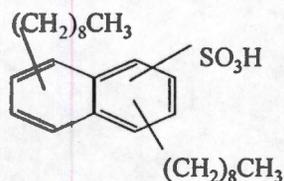
Tabla 1.5.1. Valores de la literatura de la constante de estabilidad ($\beta_{\text{Eu,Cl}}$) del complejo EuCl^{2+} .

Condiciones experimentales	Método	$\beta_{\text{Eu,Cl}}, \text{mol}^{-1}$	$\log \beta_{\text{Eu,Cl}}$	Referencias
I=4 M HClO_4 , 298 K	II	0.53	-0.27	Sekine, 1967
I=4 M NaClO_4 , 298 K	II	0.87	-0.06	Sekine, 1967
I=3 M LiClO_4 , pH 0.8, 293 K	ED	0.52 ± 0.02	-0.28	Fukasawa, 1982
I=1 M, HClO_4 , 295 K	ED	0.9 ± 0.3	-0.045	Peppard, 1952
I=1 M, HClO_4 , 298 K	ED*	0.80 ± 0.12	-0.097	Choppin, 1963
I=1 M HClO_4 , 299 K	II	0.8 ± 0.05	-0.097	Bansal, 1964
I=1 M NaClO_4 , pH=3, 299 K	II	1.35 ± 0.1	0.13	Bansal, 1964
I=1 M HClO_4 , 293 K	II*	0.95 ± 0.15	-0.022	Irving, 1964
I=1 M HClO_4 , 303 K	ED*	0.64 ± 0.03	-0.19	Khopkar, 1971
I=1 M, LiClO_4 , pH 1.5-3.5, 298 K	ED	1.17	0.07	Moulin, 1975
I=0 M, 298 K	CE	1.9	0.28	Millero, 1992 y Haas, 1995
I=0 M, 298 K	CE	2.2	0.34	Mironov, 1982 ; Wood, 1990 y Spahiu, 1995.

ED: extracción con disolventes; II: intercambio iónico; CE: Cálculo por extrapolación.

*Con ácido dinonil naftalén sulfónico.

El ácido dinonil naftalén sulfónico se ha utilizado como agente extractante para la determinación de constantes de estabilidad de varios elementos con iones cloruro u otros ligandos (White, 1960; White, 1961; Choppin, 1963; Irving, 1964; Khopkar, 1968; Khopkar, 1971). La fórmula de este compuesto es:



De acuerdo con varios estudios informados en la literatura (White, 1960; Choppin, 1963; Khopkar, 1971) el ácido dinonil naftalén sulfónico existe como un polímero y habitualmente se representa como $(HD)_x$ (Wood, 1990) Entonces, la reacción del proceso de extracción con disolventes del europio puede representarse como sigue:



La reacción 1.5.a se rige por la ley de acción de masas y la constante de extracción correspondiente es:

$$K_{\text{Eu,D}} = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{H}_{x-3}\text{D}_x)}][\text{H}^+]^3}{[\text{Eu}^{3+}][\overline{(HD)_x}]} \quad (1.5.1)$$

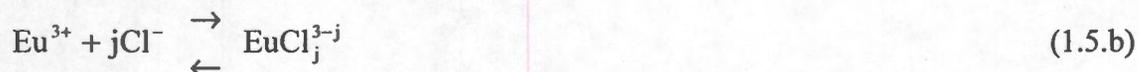
y también por medio del coeficiente de distribución del europio con $(HD)_x$, el cual se define a continuación:

$$D_4 = \frac{[\overline{\text{Eu}(\text{H}_{x-3}\text{D}_x)}]}{[\text{Eu}^{3+}]} \quad (1.5.2)$$

De las dos ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta la expresión logarítmica, tenemos que:

$$\log D_4 = \log K_{\text{Eu,D}} + \log[\overline{(HD)_x}] - 3\log[\text{H}^+] \quad (1.5.3)$$

Dependiendo de la concentración de los iones cloruro en la solución, una o más reacciones pueden tener lugar:



En la presente investigación la concentración de los iones cloruro se mantuvo por debajo de 0.4M y en esas condiciones sólo el complejo EuCl^{2+} se forma. Su constante de estabilidad se define como:

$$\beta_{\text{Eu,Cl}} = \frac{[\text{EuCl}^{2+}]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{Cl}^-]} \quad (1.5.4)$$

Entonces, el coeficiente de la distribución de las especies de europio en el sistema de extracción con disolventes es:

$$D_5 = \frac{[\text{Eu}(\overline{\text{H}_{x-3}\text{D}_x})]}{[\text{Eu}^{3+}] + [\text{EuCl}^{2+}]} \quad (1.5.5)$$

Insertando la ecuación 1.5.4 en la 1.5.5, tenemos que:

$$D_5 = \frac{[\text{Eu}(\overline{\text{H}_{x-3}\text{D}_x})]}{[\text{Eu}^{3+}](1 + \beta_{\text{Eu,Cl}}[\text{Cl}^-])} \quad (1.5.6)$$

y por lo tanto:

$$\frac{1}{D_5} = \frac{1}{D_4} + \frac{\beta_{\text{Eu,Cl}}}{D_4}[\text{Cl}^-] \quad (1.5.7)$$

Si sólo se forma EuCl^{2+} y $[\text{H}^+]$ y $[\overline{(\text{HD}_x)}]$ permanecen constantes, la gráfica de $1/D_5$ versus $[\text{Cl}^-]$ será una línea recta (Choppin, 1963). La pendiente y la intersección al eje de las abscisas nos permiten calcular $\beta_{\text{Eu,Cl}}$ y las desviaciones de la linealidad indicarían la existencia de otros complejos con más ligandos cloruro que el EuCl^{2+} . Los cambios en los coeficientes de actividad de las especies involucradas, con la composición aniónica, a fuerza iónica constante, no alteran significativamente a los valores de constantes de estabilidad (Choppin, 1963; Khopkar, 1971). El efecto complejante de los iones perclorato también se ha supuesto que sea despreciable.

1.6. LA TEORÍA DE LA INTERACCIÓN ESPECÍFICA DE IONES.

Los datos termodinámicos deben estar referidos a un estado estándar seleccionado, cuya definición dada por la IUPAC es la siguiente: el estado estándar de un soluto B es una solución hipotética, a la presión estándar, de concentración 1 mol Kg^{-1} y en la cual el coeficiente de actividad, γ , es la unidad (Grenthe, 1992). Para muchas reacciones las medidas en medios muy diluidos no son fáciles; además, la información termodinámica

precisa sólo puede lograrse en la presencia de un electrolito inerte, de concentración suficientemente alta que asegure que los coeficientes de actividad se mantengan razonablemente constantes en el curso de las medidas. Se presenta aquí un resumen de la información contenida en la literatura sobre los métodos que se utilizan para la corrección de los valores de las constantes de estabilidad, por el efecto de la fuerza iónica (Biedermann, 1975, Grenthe, 1985, Wanner, 1988, Grenthe, 1992), en particular sobre la teoría de la interacción específica de iones, de Brönsted-Guggenheim-Scatchard, (SIT, por sus siglas en inglés). Este método fue escogido porque es el recomendado por la Agencia de Energía Nuclear (NEA por sus siglas en inglés) para la extrapolación a fuerza iónica cero, a partir de datos de alta fuerza iónica. Recientemente, la IUPAC (2002) ha desarrollado un proyecto para el uso de la SIT al través de un programa para computadora.

Los métodos que se utilizan para las correcciones por fuerza iónica son empíricos. Para medios de fuerzas iónicas menores que 0.001M se utiliza la ecuación de Debye-Hückel limitada, para el medio de fuerza iónica 0.1M, se utiliza la ecuación de Debye-Hückel y para medios de fuerza iónica alta se recomiendan las ecuaciones extendidas de Debye-Hückel. Dentro de estas ecuaciones extendidas se encuentra la teoría de la interacción específica de iones.

La manera en la que se llevan a cabo las correcciones de los coeficientes de actividad de acuerdo con la teoría de la interacción específica de iones se ilustra enseguida. En la presente investigación dicha teoría fue utilizada para las reacciones de formación del Eu(OH)^{2+} y del EuCl^{2+} y para la de precipitación del Eu(OH)_3 . Se tomó como ejemplo la primera de ellas. Entonces, para la reacción (1.2.a):

La constante de estabilidad termodinámica es:

$$\beta_{\text{Eu,H}_2\text{O}}^0 = \frac{[\text{Eu(OH)}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]} \frac{\gamma_{\text{Eu(OH)}^{2+}} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{Eu}^{3+}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.6.1)$$

donde las γ representan a los coeficientes de actividad de cada una de las especies de la reacción. De acuerdo con la ecuación anterior, la constante de formación de Eu(OH)^{2+} , $\beta_{\text{Eu,H}}^1$, determinada en un medio 1: 1 tal como la solución acuosa de NaClO_4 y de fuerza

iónica I_m , en molalidad, está relacionada con el valor correspondiente, a fuerza iónica cero, $\beta_{Eu,H}^0$, por la ecuación siguiente:

$$\log \beta_{Eu,H}^1 = \log \beta_{Eu,H}^0 + \log \gamma_{Eu^{3+}} + \log \gamma_{H_2O} - \log \gamma_{Eu(OH)^{2+}} - \log \gamma_{H^+} \quad (1.6.2)$$

Si las concentraciones de Na^+ y ClO_4^- son mucho mayores que las de Eu^{3+} , $Eu(OH)^{2+}$, y H^+ , sólo las molalidades m_{Na^+} y $m_{ClO_4^-}$ son las que deben de tomarse en cuenta para el cálculo de los coeficientes de actividad de todos y cada uno de los iones de la solución. En esas condiciones:

$$\log \gamma_{H_2O} = \log a_{H_2O} = -\frac{2m_{NaClO_4} \Phi_{NaClO_4}}{\ln 10 * 55.51} \quad (1.6.3)$$

donde Φ_{NaClO_4} es el coeficiente osmótico, el cual puede ser calculado de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\Phi_{NaClO_4} - 1 = \frac{0.34733 |z_{Na^+} z_{Cl_4^-}|}{I_m} \left[1 + 1.5 \sqrt{I_m} - 2 \ln \left(1 + 1.5 \sqrt{I_m} - \frac{1}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \right) \right] \quad (1.6.4)$$

Donde z es la carga del ion.

La SIT considera que el coeficiente de actividad γ de un ion puede describirse mediante una ecuación tal como la que se presenta enseguida, tomando por ejemplo al coeficiente de actividad del catión metálico Eu^{3+} . Entonces, $\gamma_{Eu^{3+}}$ se obtiene según:

$$\log \gamma_{Eu^{3+}} = -z_{Eu^{3+}}^2 D + \epsilon_{Eu^{3+}} I_m \quad (1.6.5)$$

D es el término de Debye-Hückel y está definido por:

$$D = \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_j \sqrt{I_m}} \quad (1.6.6)$$

Este término considera a las interacciones electrostáticas de gran alcance entre los iones, en soluciones diluidas. I_m es la fuerza iónica en molalidad. A y B son constantes empíricas, dependientes de la temperatura y, para 303 K, $A=0.5135$ y $B=0.3291 \times 10^8$. a_j es el diámetro eficaz de ion j , hidratado. Para el coeficiente Ba_j , del denominador del término de Debye-Hückel, se propuso inicialmente un valor de 1.5, pero, para algunas especies se ha encontrado que este valor reduce la dependencia de $\epsilon_{(j,k,l,m)}$, de la fuerza iónica, entre

$I_m=0.5$ m y $I_m=3.5$ m. También se han propuesto otros valores para B_{aj} , que van desde 1.0 hasta 1.6. Sin embargo, el parámetro B_{aj} es empírico y como tal, está correlacionado al valor de $\epsilon_{(j,k,I_m)}$. Esta variedad de valores para B_{aj} no representa un intervalo de incertidumbre sino que más bien indica que varios conjuntos diferentes de B_{aj} y $\epsilon_{(j,k,I_m)}$ pueden describir igualmente bien a los coeficientes de actividad promedio experimentales, de un electrolito dado.

ϵ es el coeficiente de interacción específica de iones y se relaciona con las interacciones no electrostáticas de corto alcance, en medios donde la concentración del electrolito es alta. Su valor es pequeño para iones de la misma carga puesto que usualmente están lejos uno del otro debido a la repulsión electrostática.

Introduciendo, la ecuación 1.6.5 y otras similares para cada uno de los términos, en la ecuación 1.6.2, y después de un arreglo matemático, se llega a una ecuación que relaciona $\log\beta_{Eu,H}^1$, determinada en un medio de fuerza iónica I_m , en molalidad, con el valor correspondiente a fuerza iónica cero, $\log\beta_{Eu,H}^0$:

$$\log\beta_{Eu,H}^1 - \Delta z^2 D - \log a_{H_2O} = \log\beta_{Eu,H}^0 - \Delta\epsilon I_m \quad (1.6.7)$$

donde:

$$\Delta z^2 = \sum z^2(\text{productos}) - \sum z^2(\text{reactantes}) \quad (1.6.8)$$

$$\Delta \epsilon = \sum \epsilon(\text{reactantes}) - \sum \epsilon(\text{productos}) \quad (1.6.9)$$

Según la ecuación 1.6.7, la gráfica de $\log\beta_{Eu,H}^1 - \Delta z^2 D - \log a_{H_2O}$ versus I_m debe ser una línea recta, con pendiente $\Delta\epsilon$ e intersección al eje de las ordenadas en $\log\beta_{Eu,H}^0$. La falta de linealidad de la curva indicaría que las consideraciones básicas de la SIT no se han cumplido.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. SOLUCIONES ESTÁNDAR.

Todos los reactivos fueron de calidad analítica y se utilizó siempre agua desionizada para la preparación de las soluciones y en particular, además, recién hervida para las soluciones de hidróxido de sodio.

La solución estándar de europio se preparó a partir del óxido (99.9% de pureza), el cual fue calcinado a 1073 K durante 2 horas. Esto para descartar la presencia del $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$; ya que los compuestos de ese tipo, que forman los lantánidos, son estables entre 823 y 1008 K (Ryabchikov, 1970). En otras ocasiones, el óxido se preparó a partir del nitrato (99.9 % de pureza). El oxalato del europio se precipitó del nitrato adicionando una solución de ácido oxálico saturado; el precipitado fue entonces separado y se calcinó a 593 K y de nuevo a 893 K, según la literatura (Ryabchikov, 1970). El óxido se trató con ácido nítrico, o clorhídrico, después con una mezcla 1:1 agua/acetona, y finalmente los cristales se disolvieron en una solución 1×10^{-3} M de ácido clorhídrico. Un procedimiento similar se siguió en otra muestra, cuyos cristales se disolvieron finalmente en 1×10^{-3} M de ácido nítrico, para la irradiación neutrónica. La concentración del europio en la solución estándar fue 0.039M. En la solución para la irradiación neutrónica la concentración del europio fue 6.6×10^{-5} M.

La fuerza iónica de las soluciones fue impuesta con perclorato o cloruro de sodio. Esas soluciones fueron filtradas con papel Whatman número 40 y sus valores de pH fueron ajustados a 3 con ácido perclórico o clorhídrico, según el caso. Con ese valor de pH se previno la hidrólisis del europio, al iniciar los experimentos.

Las soluciones estándar de hidróxido de sodio se prepararon en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno de alta pureza (99.99%). Inicialmente se preparó una solución acuosa de hidróxido de sodio 50% w/v, la cual fue centrifugada para separar al carbonato de sodio insoluble. La titulación de una solución diluida del sobrenadante, con una solución de 0.1M de ácido clorhídrico, mostró que esa solución estaba libre de iones carbonato y que el título era 17.3 M de hidróxido de sodio. A partir de esa solución se preparó una solución

acuosa 0.36 M de hidróxido de sodio y a partir de ésta, finalmente, se prepararon las soluciones a las diferentes fuerzas iónicas. Esas soluciones fueron filtradas con papel Watman número 40, antes de adicionar el hidróxido de sodio. La concentración de las soluciones de hidróxido de sodio fue determinada por titulación con ftalato ácido de potasio. Con este propósito se utilizó una solución de perclorato o cloruro de sodio de pH=3 y de la misma fuerza iónica que la del hidróxido de sodio. Inicialmente, esa solución se neutralizó y luego se adicionó el ftalato ácido de potasio y se procedió a su titulación; el punto final de la reacción se estableció por potenciometría, a $pC_H = 8$.

El isótopo $^{152m1}\text{Eu}$ se puede producir mediante la reacción nuclear (n, γ) del isótopo 151 del europio (47.7 % de abundancia y sección eficaz de captura neutrónica de 2800 b para formar al $^{151m1}\text{Eu}$), por irradiación del europio natural, con neutrones térmicos, en el reactor nuclear TRIGA MARK III del Centro Nuclear de México. Ese isótopo fue obtenido por irradiación neutrónica de la solución de nitrato de europio en el reactor nuclear, durante dos minutos, con un flujo neutrónico de $11 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. El $^{152m1}\text{Eu}$ se identificó por medio de su espectro de la radiación gamma (122 KeV, 0.344 KeV, 842 KeV, 963 KeV, principalmente), el cual se obtuvo con un detector de GeH; ninguna radiación interferente fue observada y la vida media (9.2 horas) fue verificada (Lederer, 1968). La radiactividad del $^{152m1}\text{Eu}$, durante el resto de los experimentos, fue medida con un detector de NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos (Picker Spectroscaler).

2.2. MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS.

Las medidas potenciométricas se llevaron a cabo con un equipo de alta precisión (Radiometer, TIM 900, ± 0.001), provisto de un electrodo combinado (vidrio - AgCl/Ag) y una tribureta automática (ABU 93, volúmenes totales en cm^3 : 25, 5 y 1, volumen mínimo dispensado 0.2%). El electrodo fue calibrado antes de cada experimento con soluciones comerciales certificadas de pH 4 y 7. Una atmósfera de nitrógeno se mantuvo sobre las soluciones durante las medidas debido a que la disolución gradual del dióxido de carbono atmosférico altera las medidas potenciométricas. Los experimentos se llevaron a cabo a $303.0 \pm 0.1 \text{ K}$; esa temperatura estuvo controlada con un baño de agua a temperatura constante (Cole Parmer, Polystat) y una celda de doble pared.

Las medidas del pH en las soluciones de fuerza iónica 0.02M NaClO₄ fueron consideradas como idénticas a los valores del pC_H; sin embargo, para los otros medios se determinaron las líneas de calibración pC_H versus pH (logaritmo inverso de la concentración de iones hidrógeno versus medidas potenciométricas). Con este propósito, se prepararon soluciones de HCl: 1.2 X10⁻² M, 1.2 X10⁻³M y 3.7 X10⁻⁴M y de NaOH: 1 X10⁻²M, 4 X10⁻³ y 1 X10⁻³ M, a las cuales se les midió el pH en repetidas ocasiones. Las soluciones alcalinas se prepararon en el interior de la caja de guantes, con atmósfera de nitrógeno y las partes alícuotas se mantuvieron en frascos sellados hasta el momento de su medición. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 303 ± 0.1 K. Con los valores promedio se trazaron las rectas del pC_H (logaritmo inverso de las concentraciones de iones hidrógeno) como una función del pH medido en el potenciómetro. Las ecuaciones obtenidas con los valores promedio se encuentran en la Tabla 2.2.1. En esa misma tabla se encuentran los valores de la constante de disociación del agua, a 303 K utilizados en la presente investigación, excepto el de fuerza iónica 0.02M, que fue: -13.84. Baes y Mesmer (1976) dieron valores del log K_w para medios de fuerza iónica 0, 0.1, 0.5, 1,2,3 y 4M, a 298K. Para obtener el de fuerza iónica 0.7 fue necesaria la extrapolación utilizando los valores de entre 1 y 4 M. El de 0.02M se consideró igual al de 0. Todos los valores fueron calculados para 303K mediante la relación de Van't Hoff : $\ln K_{w,303} = \ln K_{w,298} + (\Delta H^0/R)(1/298 - 1/303)$, donde $\Delta H^0 = 13.36$ Kcal y $R = 1.987 \times 10^{-3}$ Kcal/K (Snoeyink y Jenkins, 1987).

Tabla 2.2.1. Ecuaciones de las rectas de calibración de las medidas potenciométricas y valores de la constante de disociación del agua, a 303 K. En todos los casos r= 0.9999.

Fuerza Iónica	Ecuación de la recta	Log K _w
0.1 M NaClO ₄	pC _H = 1.02 pH - 0.079	-13.62
0.7 M NaClO ₄	pC _H = 1.05 pH + 0.152	-13.56
2 M NaClO ₄	pC _H = 1.03 pH + 0.606	-13.81
2 M NaCl	pC _H = 1.06 pH + 0.240	-13.78
3 M NaClO ₄	pC _H = 1.02 pH + 0.717	-14.04
4 M NaClO ₄	pC _H = 1.05 pH + 0.956	-14.26

2.3. DIAGRAMAS $pEu_{(ac)}$ versus pC_H .

Los diagramas $pEu_{(ac)}$ versus pC_H (logaritmo inverso de la concentración del europio en solución versus logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrógeno) se obtuvieron como sigue: se agregaron 50 mm³ de la solución estándar de europio y 200 mm³ de la solución de europio irradiada en el reactor nuclear, a 20 cm³ de una solución de NaClO₄/HClO₄ (el pC_H inicial era 3 y la fuerza iónica, la requerida). La mezcla se agitó durante 5 minutos y entonces se tomaron 1.3 cm³ de la solución, los cuales se centrifugaron durante 2 minutos a 16000 revoluciones por minuto (Hermle labnet, tipo Z323) y 1 cm³ de la solución sobrenadante se utilizó para las medidas de radiactividad. Resulta pertinente aclarar que la fase sólida no es visible en las condiciones del presente trabajo y que el manejo de los tubos que lo contienen debe ser muy cuidadoso. El valor del pH de la solución también fue registrado. El volumen tomado se devolvió a la celda de titulación, entonces, un volumen conocido de una solución de NaOH fue agregado y después de 5 minutos se tomó otro volumen de alícuota. Los procesos de adición de la solución de NaOH, centrifugación y medidas de pH y de radiactividad se repitieron hasta que el pC_H fue aproximadamente 9. Las medidas de radiactividad fueron corregidas teniendo en cuenta la vida-media del ^{152m1}Eu y el tiempo de decaimiento desde la primera medida. Los valores del $pEu_{(ac)}$ se calcularon tomando en cuenta la dilución debida a la adición paulatina de líquido, a la solución. Las concentraciones del hidróxido de sodio usadas para las determinaciones de la solubilidad fueron entre 2×10^{-3} y 3.6×10^{-3} M, en el medio de la fuerza iónica requerida de perclorato de sodio.

La tasa de conteo límite fue determinada tomando una cantidad conocida de la solución del europio irradiada con neutrones, a la cual se midió la radiactividad. Después se diluyó a la mitad, varias veces y a cada vez se efectuaron medidas de radiactividad. Estos experimentos fueron hechos a $pC_H = 2$. Se encontró que la gráfica de la tasa de conteo como una función de la concentración del europio tenía una correlación alta ($r=0.9997$) sólo cuando la tasa de conteo era mayor que 260 cuentas/unidad de tiempo. Por consiguiente, de 260 cuentas/unidad de tiempo fue considerado como la tasa de conteo mínima. En realidad, la tasa de conteo utilizada como mínima fue de 1000 cuentas/unidad de tiempo.

La concentración total de europio en solución $[Eu']_{ac}$ fue calculada de la siguiente manera:

$$[Eu']_{ac} = \frac{Eu_0^{3+}}{V_t} \frac{R}{R_0}$$

donde:

Eu_0^{3+} : es la cantidad inicial de europio, en mmol,

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

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

R_0 es la radiactividad inicial total.

2.4. DETERMINACIÓN POR EL MÉTODO POTENCIOMÉTRICO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL $Eu(OH)^{2+}$ (Jiménez-Reyes, 1999).

Los experimentos para el método de titulación potenciométrica se llevaron a cabo como sigue: La concentración de las soluciones utilizadas para la determinación de constantes de hidrólisis fue 9.5×10^{-5} M para el europio y de entre 2.0×10^{-3} y 2.5×10^{-3} M de hidróxido de sodio. El volumen inicial en la celda de titulación fue de 20 cm^3 de la solución $NaClO_4 / HClO_4$, cuyo pC_H se impuso igual a 3 para prevenir la hidrólisis del europio y las fuerzas iónicas fueron 0.02, 0.1, 0.7, 2, 3 y 4 M. La fuerza iónica 2M se impuso con perclorato o cloruro de sodio, el resto con perclorato. La solución inicial se agitó durante 30 minutos, pasado ese tiempo, el pH de las soluciones se mantenía constante. Un flujo de nitrógeno se mantuvo sobre la solución durante los experimentos. El volumen gastado de la solución de hidróxido de sodio (en adiciones de 10, 15 o 20 mm^3) y las medidas del pH fueron los datos registrados. Los valores del pC_H fueron calculados por medio de las ecuaciones dadas antes (Tabla 2.2.1). El criterio de estabilidad del equipo fue de 0.5 mV/s y el tiempo máximo de estabilización fue de 900s.

Los datos utilizados para el cálculo de la primera constante de hidrólisis estuvieron delimitados, al inicio, por la neutralización del medio ácido inicial, en exceso, y al final, de acuerdo con el diagrama $pEu_{(ac)} \text{ versus } pC_H$, justo antes del inicio de la zona de saturación. Esos fueron los datos que se trataron matemáticamente con el programa SUPERQUAD (Gans, 1985), para calcular la primera constante de hidrólisis. Por lo menos se realizaron seis experimentos bajo las mismas condiciones para analizar la reproducibilidad.

2.5. DETERMINACIÓN POR EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ (Jiménez-Reyes, 1999).

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

Los experimentos de extracción con disolventes del europio se hicieron a partir de soluciones acuosas 2M NaCl y TES (ácido sulfónico N-tris [hidroximetil] metilo-2-aminoetano, cuyo $\text{pK}_a = 7.4$), el cual se agregó como buffer. El pC_H de las soluciones se ajustó entre 7.06 y 11.87. Las fases orgánicas eran soluciones de HDBM en benceno, entre 0.1M y 0.002 M. Las fases orgánicas y acuosas fueron equilibradas previamente a las extracciones del europio. Para esto, ambas fases se agitaron juntas hasta que el pC_H de la fase acuosa no cambió. Las soluciones de todos los experimentos se manipularon siempre en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno y los frascos se sellaron en las mismas condiciones para evitar la presencia de CO_2 .

5 cm^3 de la solución 2 M de NaCl, un volumen igual de la fase orgánica y 50 mm^3 de la solución radiactiva de europio se usaron para las extracciones. La concentración del europio en cada experimento era 6.6×10^{-7} M y estuvo marcado con $^{152\text{m1}}\text{Eu}$. Los frascos se colocaron dentro de un baño de agua a temperatura controlada (303 ± 0.1 K) y con agitación (Cole Palmer, Polystat). Se experimentó con tiempos de agitación de 5, 10, 15, 30 y 45 minutos y 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 20 horas. El tiempo de agitación requerido para lograr el equilibrio fue de por lo menos 2 horas, porque los experimentos no eran reproducibles con tiempos de agitación más cortos; para los experimentos subsecuentes se escogió un tiempo de 2.5 horas. Después de agitar, las muestras se centrifugaron durante 5 minutos, entonces se tomaron 4 cm^3 de cada fase y se midió la radiactividad del $^{152\text{m1}}\text{Eu}$. El coeficiente de distribución del europio, D, fue calculado mediante la radiactividad en la fase orgánica

dividida entre la de la fase acuosa. La radiactividad total fue medida con 50 mm³ de la solución radiactiva agregados a 4 cm³ de 1M ácido clorhídrico. Para medir la radiactividad restante, adsorbida sobre las paredes de los frascos de vidrio, éstos se enjuagaron con 4 cm³ de una solución 1M de ácido clorhídrico y se midió la radiactividad.

Un potenciómetro (Orion) con un electrodo combinado (vidrio - AgCl / Ag) se utilizó para las medidas del pH en las fases acuosas. Este equipo fue calibrado tal como se describió antes y la ecuación utilizada se encuentra en la Tabla 2.2.1.

Los experimentos de extracción con disolventes del europio, para determinar la primera constante de hidrólisis, se hicieron en medios ácidos (pC_H 2.92 y 3.35) y básicos (pC_H de 7.71, 7.80 y 7.81). Todas las soluciones acuosas estuvieron libres de CO₂ y se manejaron en una atmósfera de nitrógeno. Las fases acuosas estaban compuestas como está descrito arriba, más el volumen requerido (algunos mm³) de la solución de ácido diglicólico (H₂DG), para cada concentración. Las fases orgánicas fueron 5 cm³ de una solución de HDBM, el cual extrae al europio en medios neutros y alcalinos y óxido tri-n-octil fosfina (TOPO), el cual lo extrae en medios ácidos, ambos en benceno. Las concentraciones de H₂DG, HDBM, TOPO y TES usadas en cada lote de experimentos se muestran en la Tabla 2.5.1. Los frascos, conteniendo las fases orgánica y acuosa se agitaron entonces durante 2 horas a 303 ± 0.1 K. La separación de las fases y las mediciones se hicieron tal como fue descrito anteriormente.

Tabla 2.5.1. Concentraciones de las soluciones utilizadas para medir la primera constante de hidrólisis por el método de extracción con disolventes en 2M NaCl.

Soluciones	pC _H		
	2.92	3.35	7.71-7.81 ^(*)
[HDBM], M	3 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻³	4-1.6 x 10 ⁻²
[TOPO], M	3 x 10 ⁻²	6 x 10 ⁻³	0
[H ₂ DG], M	1 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻³

HDBM y TOPO, soluciones de dibenzoilmetano y tri-n-octil fosfina en benceno. H₂DG, soluciones acuosas de ácido diglicólico. ^(*)Un total de 0.01M TES (ácido sulfónico N-tris-[hidroximetil]metil-2-aminoetano) fue añadido a la solución 2M NaCl, como buffer.

2.6. DETERMINACIÓN POR EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL EuCl^{2+} (Jiménez-Reyes, 2002).

Las fases acuosas de los sistemas de extracción con disolventes se prepararon con mezclas de soluciones de ácidos clorhídrico y perclórico, de varias concentraciones, para ajustar la fuerza iónica y la concentración de los iones cloruro. En la Tabla 2.6.1 se dan los detalles sobre la composición de dichas mezclas de soluciones. Las fuerzas iónicas fueron 0.2M, 0.5M y 1M. Las fases orgánicas fueron soluciones del ácido dinonil naftalén sulfónico en n-heptano, cuyas concentraciones fueron 0.005%, 0.1% y 0.5% para cada fuerza iónica, respectivamente.

La concentración de europio para los experimentos de la extracción con disolventes fue 1.6×10^{-6} M y el europio estuvo marcado con $^{152\text{m1}}\text{Eu}$. El tiempo del contacto de las fases fue de 2.5 horas. Después de separar las fases, se midió la radiactividad de cada una de ellas y el coeficiente de distribución, D_s , fue calculado como el cociente de la radiactividad de la fase orgánica entre la de la acuosa.

Tabla 2.6.1. Composición química de las fases acuosas utilizadas para la determinación de la constante de estabilidad del EuCl^{2+} . Volumen total 2.05 cm^3 .

Experimento	Volumen de $0.2\text{M HCl}, \text{ cm}^3$	Volumen de 0.2M $\text{HClO}_4, \text{ cm}^3$	HCl, M	HClO_4 , M	I, M
a	0	2	0	0.195	0.195
b	0.5	1.5	0.049	0.146	0.195
c	1	1	0.098	0.098	0.195
d	1.5	0.5	0.146	0.049	0.195
e	2	0	0.195	0	0.195

Experimento	Volumen de $0.5\text{M HCl}, \text{ cm}^3$	Volumen de 0.5M $\text{HClO}_4, \text{ cm}^3$	HCl, M	HClO_4 , M	I, M
f	0	2	0	0.488	0.488
g	0.5	1.5	0.122	0.366	0.488
h	1	1	0.244	0.244	0.488
i	1.5	0.5	0.366	0.488	0.488
j	2	0	0.488	0	0.488

Experimento	Volumen de 1M $\text{HCl}, \text{ cm}^3$	Volumen de 1M $\text{HClO}_4, \text{ cm}^3$	HCl, M	HClO_4 , M	I, M
k	0	2	0.000	0.976	0.976
l	0.5	1.5	0.244	0.732	0.976
m	1	1	0.488	0.488	0.976
n	1.5	0.5	0.732	0.244	0.976
o	2	0	0.976	0	0.976

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 LA INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Las figuras de la 3.1.1 a la 3.1.6 muestran los diagramas $p\text{Eu}_{(\text{ac})}$ versus $p\text{C}_\text{H}$, en medios de fuerza iónica 0.02, 0.1, 0.7, 2, 3 y 4 M NaClO_4 . Las medidas de la radiactividad del europio, en la zona de $p\text{C}_\text{H}$ superior a la mostrada en esos diagramas, estuvieron por debajo de la tasa de conteo límite (1000 cuentas/minuto) y por consiguiente se desecharon; esos datos correspondieron a valores de $p\text{Eu}_{(\text{ac})} \geq 6.5$.

Los valores de las constantes del producto de solubilidad se calcularon mediante las ecuaciones 1.2.7 y 3.1.1.

$$K_{\text{ps}}(\text{H}) = \frac{[\text{Eu}']_{\text{ac}}}{[\text{H}^+]^3} \quad (3.1.1)$$

Si se define a k_i como el producto de ionización a lo largo de un intervalo de $p\text{C}_\text{H}$, entonces tenemos que:

$$\log k_i(\text{H}) = 3p\text{C}_\text{H} - p\text{Eu}_{(\text{ac})} \quad (3.1.2)$$

Esa ecuación correspondería, en la zona no saturada, a la reacción:



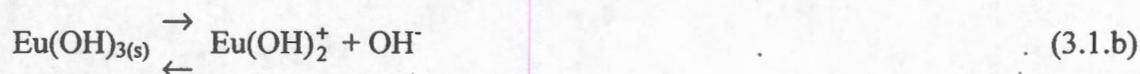
La constante del producto de solubilidad, $K_{\text{ps}}(\text{H}^+)$ puede ser calculada en el límite de validez de dicha ecuación, es decir, en el límite de las zonas de saturación y no-saturación.

Para cada medio se obtuvo una gráfica de $\log k_i(\text{H})$ como una función del $p\text{C}_\text{H}$. En la figura 3.1.7 se presenta un ejemplo de ellas y en el pie de esa misma figura se encuentra la región en la cual se cumple con la ecuación 3.1.2, con un coeficiente de correlación >0.9999 . En la Tabla 3.1.1 se encuentran las ecuaciones obtenidas en la región de $p\text{C}_\text{H}$ mencionada así como los valores del $p\text{C}_\text{H}$ límite. Éste se considera como el que divide a las zonas de saturación y no-saturación de las soluciones del europio y se calculó como el promedio de dos valores, el máximo en el que es válida la ecuación 3.1.2 y el siguiente

valor experimental, con el cual el coeficiente de correlación de la ecuación de la recta correspondiente a la 3.1.2 es <0.9999 . Ese pC_H corresponde al inicio de la precipitación. Tal como puede observarse en esa tabla, la pendiente de todas las rectas obtenidas es prácticamente 3 y esas rectas interceptan el eje de las ordenadas en un valor de $pEu_{(ac)}$ muy cercano a 4, ya que el valor de la concentración inicial del europio fue $1 \times 10^{-4} M$. Además, los valores del pC_H de precipitación se incrementan con la fuerza iónica. Un intento de correlacionar los valores de los pC_H de precipitación con la fuerza iónica produjo un polinomio de tercer grado ($pC_{Hpp} = 0.055I^3 - 0.3577I^2 + 0.742I + 7.21$ ($r=0.998$)) que sólo sería válido dentro del intervalo de pC_H considerado en el cálculo. Los valores obtenidos por extrapolación a fuerzas iónicas mayores tendrían que ser verificados.

Los resultados de $\log K_{ps}$ y los de solubilidad (cuyos detalles de cálculo se encuentran en el Apéndice 1) se encuentran en la Tabla 3.1.2.

En la misma figura 3.1.7 se observa que ya en la región de saturación, los datos ya no obedecen a la ecuación 3.1.2. Esto se debe a la formación de las otras especies de hidrólisis, de acuerdo con las reacciones siguientes:



Los productos de ionización correspondientes a esas reacciones son, respectivamente:

$$\log k_i(H) = pC_H - pEu(OH)_2^+ \quad (3.1.3)$$

y

$$\log k_i(H) = 2pC_H - pEu(OH)^{2+} \quad (3.1.4)$$

Las zonas de pC_H en las que una y otra reacción tienen lugar prácticamente se superponen una con la otra y delimitarlas es experimentalmente difícil porque las constantes de formación de una y otra especie son muy similares. Por lo tanto, en la región en la que ambas especies se encuentran, la pendiente resultante de las ecuaciones 3.1.3 y 3.1.4 tendrá un valor entre 1 y 2. Esto es precisamente lo que se observa en la figura 3.1.7. Finalmente, el único equilibrio que tiene lugar corresponde al de la reacción 3.1.a.

Tabla 2.6.1. Composición química de las fases acuosas utilizadas para la determinación de la constante de estabilidad del EuCl^{2+} . Volumen total 2.05 cm^3 .

Experimento	Volumen de 0.2M HCl, cm^3	Volumen de 0.2M HClO ₄ , cm^3	HCl, M	HClO ₄ , M	I, M
a	0	2	0	0.195	0.195
b	0.5	1.5	0.049	0.146	0.195
c	1	1	0.098	0.098	0.195
d	1.5	0.5	0.146	0.049	0.195
e	2	0	0.195	0	0.195

Experimento	Volumen de 0.5M HCl, cm^3	Volumen de 0.5M HClO ₄ , cm^3	HCl, M	HClO ₄ , M	I, M
f	0	2	0	0.488	0.488
g	0.5	1.5	0.122	0.366	0.488
h	1	1	0.244	0.244	0.488
i	1.5	0.5	0.366	0.488	0.488
j	2	0	0.488	0	0.488

Experimento	Volumen de 1M HCl, cm^3	Volumen de 1M HClO ₄ , cm^3	HCl, M	HClO ₄ , M	I, M
k	0	2	0.000	0.976	0.976
l	0.5	1.5	0.244	0.732	0.976
m	1	1	0.488	0.488	0.976
n	1.5	0.5	0.732	0.244	0.976
o	2	0	0.976	0	0.976

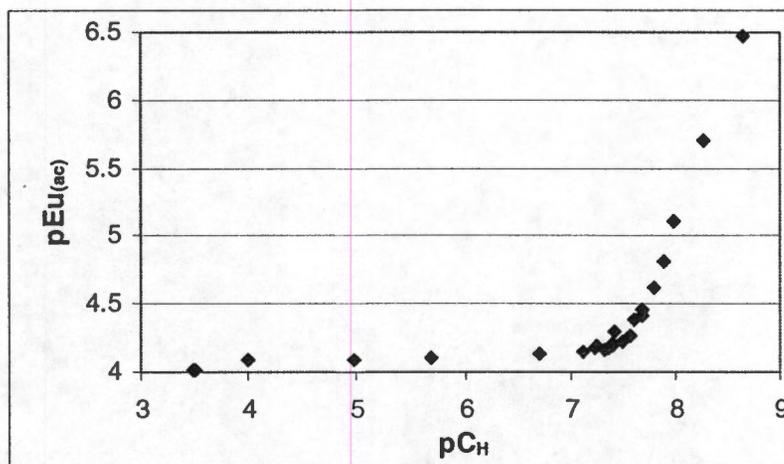


Figura 3.1.3. Diagrama $pEu_{(ac)}$ versus pC_H en medio de fuerza iónica 0.7M $NaClO_4$.

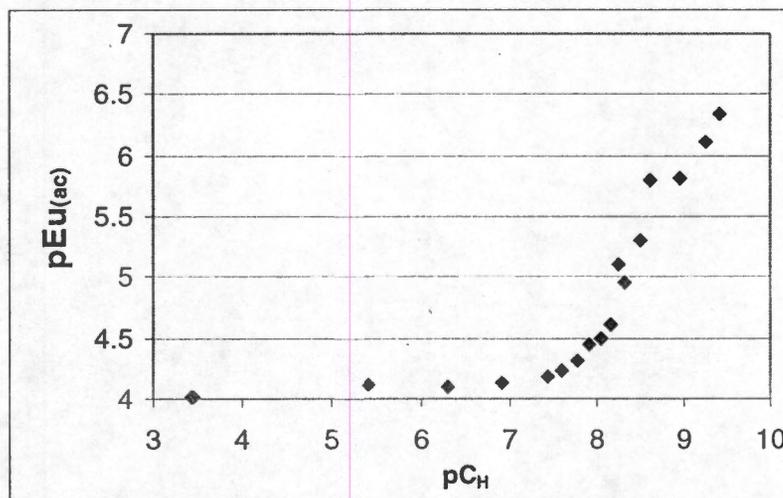


Figura 3.1.4. Diagrama $pEu_{(ac)}$ versus pC_H en medio de fuerza iónica 2M $NaClO_4$.

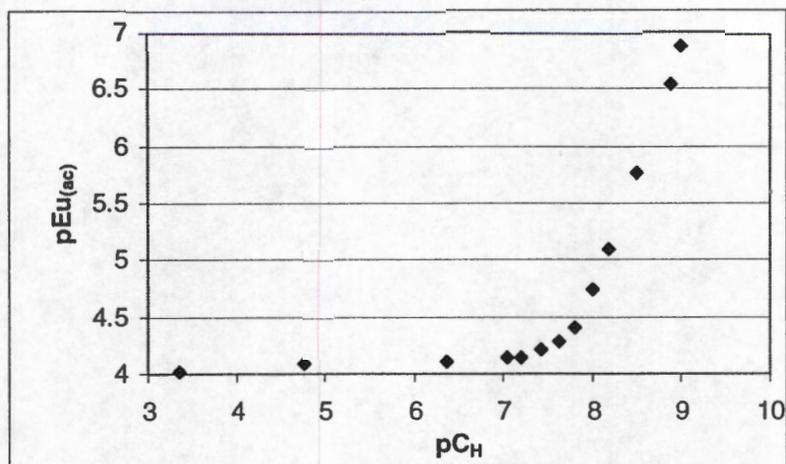


Figura 3.1.5. Diagrama $pEu_{(ac)}$ versus pC_H en medio de fuerza iónica 3M $NaClO_4$.

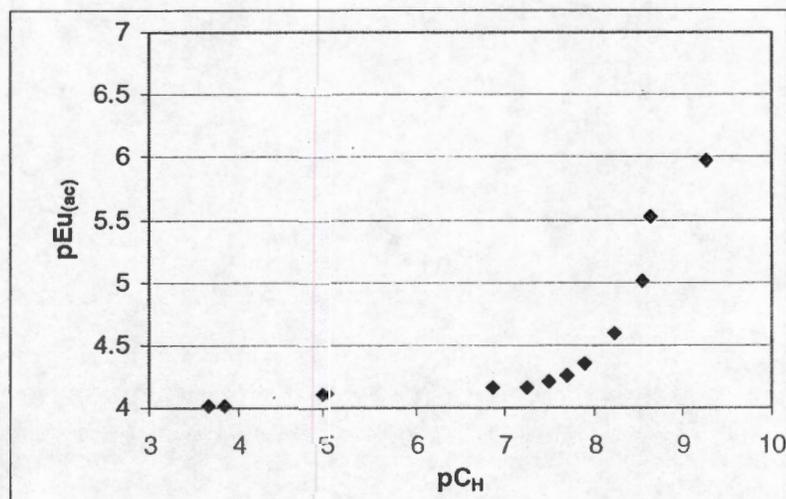


Figura 3.1.6. Diagrama $pEu_{(ac)}$ versus pC_H en medio de fuerza iónica 4M $NaClO_4$.

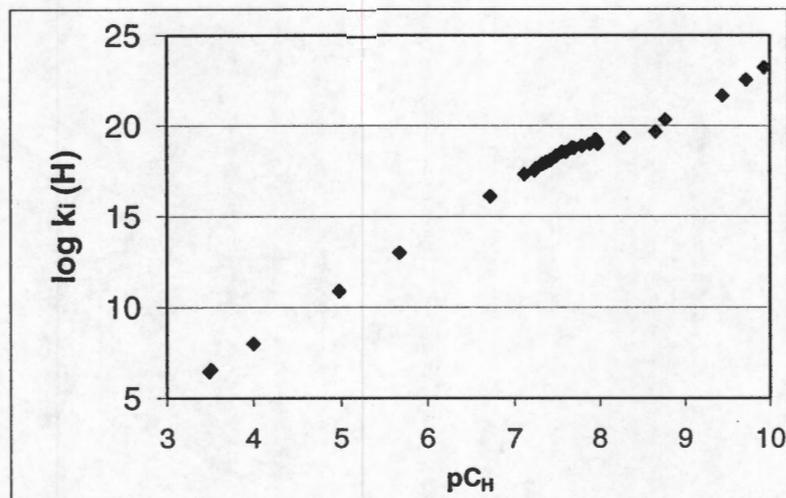


Figura 3.1.7. Gráfica del $\log k_i(H)$ del europio *versus* pC_H , obtenida a partir de los datos del diagrama $pEu_{(ac)}$ *versus* pC_H , en $0.7M$ $NaClO_4$. La ecuación 3.1.2 es válida sólo en el intervalo de pC_H , entre 3.48 y 7.49, con un coeficiente de correlación >0.9999 : $\log K_{ps}(H^+) = 2.98 pC_H - 3.91$.

Tabla 3.1.1. Ecuaciones de las rectas de las zonas de no-saturación y valores límite de pC_H . Los datos fueron obtenidos a partir de los diagramas $pEu_{(ac)}$ *versus* pC_H . Los coeficientes de correlación son mayores que 0.9999.

I, M	Ecuaciones de las rectas	pC_H inicial de precipitación
0.02	$\log k_i(H) = 2.96 pC_H - 3.91$	7.21 ± 0.15
0.1	$\log k_i(H) = 2.95 pC_H - 3.88$	7.29 ± 0.04
0.7	$\log k_i(H) = 2.98 pC_H - 3.91$	7.59 ± 0.04
2	$\log k_i(H) = 2.96 pC_H - 3.87$	7.68 ± 0.12
3	$\log k_i(H) = 2.95 pC_H - 3.85$	7.72 ± 0.14
4	$\log k_i(H) = 2.95 pC_H - 3.83$	7.70 ± 0.10

Tabla 3.1.2. Resultados obtenidos sobre la constante de solubilidad del europio, ($\log K_{ps}(\text{OH}^-)$ y $\log K_{ps}(\text{H}^+)$) y la solubilidad (s) en medios de varias fuerzas iónicas.

I, M	Intervalo de pC_H	Intervalo de $[\text{Eu}] \times 10^{-5}, \text{M}$	$\log K_{ps}(\text{OH}^-)$	$\log K_{ps}(\text{H}^+)$	s, M
0.02	7.11 - 7.32	5.6 - 4.5	-24.18±0.38	17.34±0.38	6.7×10^{-7}
0.1	7.26 - 7.31	4.9 - 7.3	-23.37±0.01	17.49±0.01	8.9×10^{-7}
0.7	7.56 - 7.61	6.9 - 5.7	-22.12±0.05	18.56±0.05	1.9×10^{-6}
2	7.60 - 7.77	5.9 - 4.8	-22.65±0.29	18.78±0.29	1.4×10^{-6}
3	7.62 - 7.81	5.1 - 4	-23.32±0.33	18.8±0.33	1.2×10^{-6}
4	7.7 - 7.89	5.5 - 4.4	-23.70±0.35	19.08±0.35	1.3×10^{-6}

La Figura 3.1.8 muestra el comportamiento de los valores de $K_{ps}(\text{H}^+)$ como una función de fuerza iónica obtenidos en los medios de fuerza iónica 0.02M, 0.1M y 0.7M. Esos puntos se ajustan a una línea recta cuya ecuación fue $\log K_{ps}(\text{H}^+) = 1.8 I + 17.31$. Por lo tanto, $\log K_{ps}^0(\text{H}^+)$ es igual a 17.31 y además, tomando en cuenta el valor del $\log K_w$ a fuerza iónica cero y a 303 K como -13.84, entonces, $\log K_{ps}^0(\text{OH}^-) = -24.21$. Este valor es del mismo orden de magnitud que el informado previamente, -24.5 (Baes, 1976). Ahora bien, los datos obtenidos en medios de fuerza iónica alta no siguen el mismo comportamiento porque ese modelo deja de ser válido para dichos medios.

Otro intento de correlacionar $\log K_{ps}$, se realizó teniendo en cuenta la teoría de la interacción específica de iones (Grenthe, 1985). De acuerdo con la definición de la constante del producto de solubilidad:

$$K_{ps}^0 = \{[\text{Eu}^{3+}] \{[\text{OH}^-]\}^3\} = K_{ps}^1 \gamma_{\text{Eu}} \gamma_{\text{OH}}^3 \quad (3.1.5)$$

y la mencionada teoría:

$$\log K_{ps}^1 - 12D = \log K_{ps}^0 - \Delta \epsilon I_m \quad (3.1.6)$$

es posible obtener una gráfica lineal de $\log K_{ps}^1 - 12D$ versus la molalidad del ion perclorato.

La molalidad de las soluciones de alta fuerza iónica fue calculada con base en la molaridad

y la densidad, para las de baja fuerza iónica, la molalidad se consideró igual a la molaridad. Los términos de Debye-Hückel, D , fueron calculados utilizando la ecuación 1.6.6. La Tabla 3.1.3 y la figura 3.1.9 muestran los resultados obtenidos cuando el coeficiente B_{aj} del término de Debye-Hückel es igual a 1.

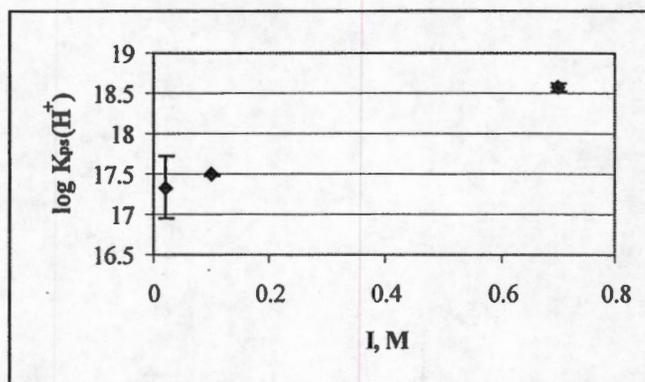


Figura 3.1.8. Log $K_{ps}^1(H^+)$ versus la fuerza iónica en molaridad, entre 0.02M y 0.7M NaClO₄. $\log K_{ps}^1(H^+) = 1.8 I + 17.31$, $r=0.9999$.

De acuerdo con la ecuación de la Figura 3.1.9, $\log K_{ps}^0 = -24.68$; valor muy similar al -24.5, reportado previamente por Baes y Mesmer (Baes, 1976). Ese mismo cálculo fue hecho considerando al término $B_{aj}=1.5$ y la ecuación obtenida fue $\log K_{ps}^1 - 12D = -0.51 I_m - 24.5$, $r=0.96$. Para este valor de B_{aj} se encuentran en la literatura los valores de $\epsilon(Eu^{3+}, ClO_4^-) = 0.49$ y $\epsilon(OH^+, ClO_4^-) = 0.04$ (Grenthe, 1985) y de acuerdo con la SIT $\epsilon(Eu(OH)_3, ClO_4^-) = 0$.

Por lo anterior, con la condición explícita de $B_{aj} = 1.5$, el valor de $\Delta\epsilon = 0.53$ está en buen acuerdo con lo esperado. Este hecho confirma que siendo B_{aj} un parámetro empírico siempre está correlacionado con el valor de ϵ .

En la Tabla 3.1.4 se presenta una comparación de los valores obtenidos en el presente trabajo, de $\log K_{ps}(OH^-)$ y $\log K_{ps}(H^+)$, con los reportados en la literatura. El valor obtenido del $\log K_{ps}$ para 0.1M NaClO₄ / HClO₄ (-23.37 ± 0.01) es similar a los previamente informados, -23.04, (Moeller, 1951) para el mismo medio y casi una unidad logarítmica

menor que los obtenidos en 0.1M de sulfato (-22.5) o de nitrato (-22.8) de europio (Moeller, 1944). Sin embargo, es diferente, en dos órdenes de magnitud del informado recientemente, -25.45 (Yun, 2001), también en medio de perclorato de sodio.

Tabla 3.1.3. Datos sobre la aplicación de la teoría de la interacción específica de iones.

I, m	D	log K _{ps}	logK _{ps} -12D
0.02	0.0636	-24.18	-24.95
0.1	0.1234	-23.37	-24.67
0.7	0.234	-22.12	-24.92
2.228	0.3075	-22.65	-26.34
3.377	0.3325	-23.32	-27.31
4.526	0.3493	-23.70	-27.89

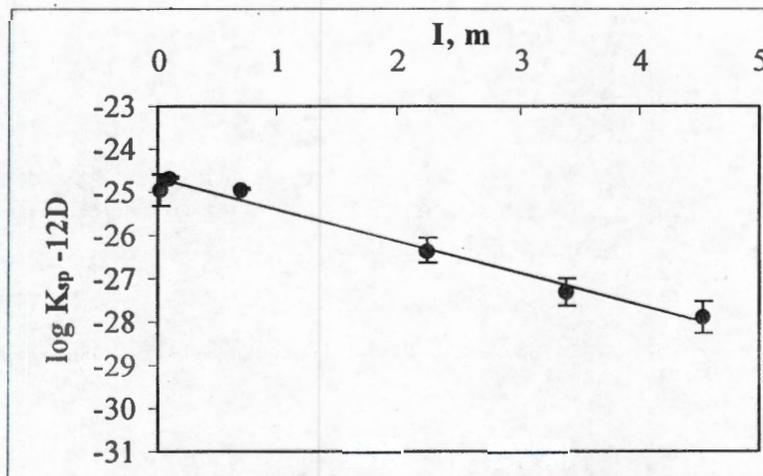


Figura 3.1.9. Aplicación de la teoría de la interacción específica de iones a los datos de las constantes del producto de solubilidad. $\text{Log } K_{ps}^I - 12D = -0.73 I_m - 24.68$, $r=0.99$.

Tabla 3.1.4. Valores de la constante del producto de solubilidad $\log K_{ps}$ tomados de la literatura y obtenidos en el presente trabajo (PT).

I, M	Medios	[Eu] x10 ⁻⁴ , M	log K _{ps} (OH)	log K _{ps} (H ⁺)	Referencia
0			-24.5	17.5	Baes, 1976
0			-25.5 ± 0.4		Yun, 2001
0			-25.6		Smith, 1976
0			-24.68		(PT)
1x10 ⁻³	NaClO ₄ / HClO ₄	0.56-0.34	-25.3 ± 0.4		Yun, 2001
0.02	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-24.18±0.38	17.34±0.38	(PT)
0.1	NaClO ₄		-25.45		Yun, 2001
0.1	Eu(NO ₃) ₃	10	-22.8		Moeller, 1944
0.1	Eu ₂ (SO ₄) ₃	10	-22.5		Moeller, 1944
0.1	Eu(CH ₃ COO) ₃	10	-21		Moeller, 1944
0.1	NaClO ₄ / HClO ₄	2	-23.04		Moeller, 1951
0.1	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-23.37±0.01	17.49±0.01	(PT)
0.7	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-22.12±0.05	18.56±0.05	(PT)
2	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-22.65±0.29	18.78±0.29	(PT)
3	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-23.32±0.33	18.8±0.33	(PT)
4	NaClO ₄ / HClO ₄	1.0	-23.70±0.35	19.08±0.35	(PT)

Con respecto a la solubilidad (Tabla 3.1.2), este parámetro se incrementa con la fuerza iónica, desde 6.7×10^{-7} M ($I = 0.02$ M) hasta alcanzar un valor máximo de 1.9×10^{-6} M cuando $I = 0.7$ M. En particular, el valor obtenido en la presente investigación para $I = 0.1$ M NaClO₄/HClO₄ (8.9×10^{-7} M) es casi igual al encontrado por Moeller y Foguel (1951) en un medio idéntico y que es 8×10^{-7} M. Anteriormente, Moeller y Kremers (1944) habían hallado el mismo valor para un medio 0.1M de nitrato de europio y valores ligeramente mayores para sulfato (1×10^{-6} M) y acetato (2.5×10^{-6} M). No se hallaron datos obtenidos en medios de otra fuerza iónica. Entre 2 y 4M, la solubilidad permanece prácticamente

constante entre 1.2×10^{-6} M y 1.4×10^{-6} M. De acuerdo con los datos de $\log K_{ps}^0$ y de $\log \beta_{Eu,H}^0$ (que se darán más adelante) la solubilidad a dilución infinita es 5.5×10^{-7} M. Es importante remarcar aquí que, de acuerdo con lo expuesto en el Apéndice 1, el cálculo de la solubilidad está directamente relacionado con la formación de la primera especie de hidrólisis que es soluble y que por lo tanto no solamente depende del $\log K_{ps}$ sino también del $\log \beta_{Eu,H}$. En la figura 3.1.10 se halla una gráfica del comportamiento de las solubilidades de las especies Eu^{3+} y $Eu(OH)^{2+}$, de la suma de ambas y, a manera de comprobación, el resultado obtenido con la ecuación A1.1, del apéndice 1.

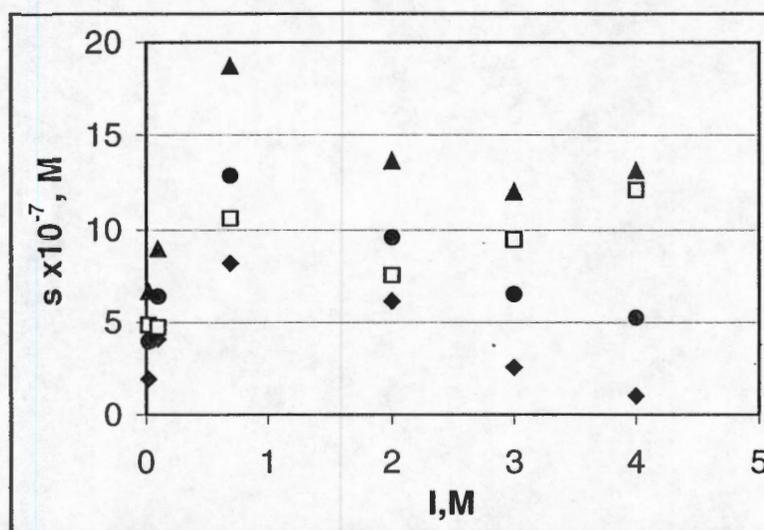


Figura 3.1.10. La solubilidad de \blacklozenge Eu^{3+} , $Eu(OH)^{2+}$ y \blacktriangle la suma de ambas especies *versus* la fuerza iónica. \bullet Representa a la solubilidad calculada como $s = \sqrt[4]{K_{ps}/27}$

La presencia de una especie neutra, como única presente en un medio alcalino de $pH=12$, fue comprobada mediante electroforesis de alto voltaje, en papel (ver el Apéndice 2). De acuerdo con los resultados expuestos, la remoción del europio de soluciones acuosas puede realizarse mediante su precipitación, provocada por la imposición de un valor adecuado del pC_H . Las zeolitas permiten esa remoción (ver el Apéndice 3) aún a partir de soluciones ácidas debido a su capacidad de captar protones y alterar de esa manera el pC_H del medio. Dicha remoción es completa, aun cuando la concentración del europio es muy baja y la precipitación no puede ser apreciada visualmente.

Otro aspecto que fue investigado dentro del presente trabajo fue la posibilidad de reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} durante la irradiación en el reactor nuclear de las soluciones acuosas de Eu^{3+} . De acuerdo con los datos incluidos en el Apéndice 4, esa reducción no se presenta o el rendimiento es muy bajo y no pudo ser apreciado, o el estado divalente se oxidó antes de la medición. Esta oxidación está directamente influenciada tanto por el oxígeno del ambiente como por una reacción fotoluminiscente (Bunzli, 2003) y en las condiciones del presente trabajo las soluciones irradiadas de europio se mantuvieron expuestas al aire y a la luz.

3.2. LA INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE LA PRIMERA CONSTANTE DE HIDROLISIS DEL EUROPIO.

Los valores de la primera constante de hidrólisis para el europio fueron determinados en soluciones de fuerza iónica 0.02, 0.1, 0.7, 2, 3 y 4 M NaClO₄ y 2M NaCl (M. Jiménez-Reyes, 1999), a 303 K, por titulación potenciométrica, tomando en cuenta los datos obtenidos en los diagramas $pEu_{(ac)}$ versus pC_H sobre la precipitación del europio. Las figuras 3.2.1, A y B, muestran las curvas típicas de titulación potenciométrica; en particular, en la 3.2.1.B se encuentra sólo el intervalo utilizado para los cálculos de la primera constante de hidrólisis mediante el programa SUPERQUAD.

La presencia de especies polinucleares en las soluciones del presente trabajo es improbable debido a la concentración del europio ($\leq 2 \times 10^{-4} M$), por consiguiente sólo especies mononucleares fueron consideradas en la presente investigación. A manera de comparación, se han observado especies polinucleares de samario con soluciones 0.1M de dicho elemento (Kragten y Decnop-Weever, 1979).

Los intervalos de pC_H se seleccionaron como sigue: el punto inicial fue tomado inmediatamente después de que el ácido fue neutralizado, es decir, después de la primera inflexión de la curva de titulación (de acuerdo con la primera derivada de la curva) y el punto final fue seleccionado considerando la ausencia total de precipitado. Esto último fue establecido con los diagramas $pEu_{(ac)}$ versus pC_H . En la Tabla 3.2.1 se encuentran los resultados obtenidos, los parámetros estadísticos, χ^2 y Σ resultantes del programa de SUPERQUAD y los intervalos de pC_H dentro de los cuales se encontraron los datos para el cálculo. El valor obtenido de la primera constante de hidrólisis en 2M de cloruro de sodio, -8.29 ± 0.02 , fue muy similar al obtenido en perclorato de sodio.

Los valores de las constantes de hidrólisis se encuentran también en la Tabla 3.2.2 para que puedan ser comparados con algunos datos de la literatura.

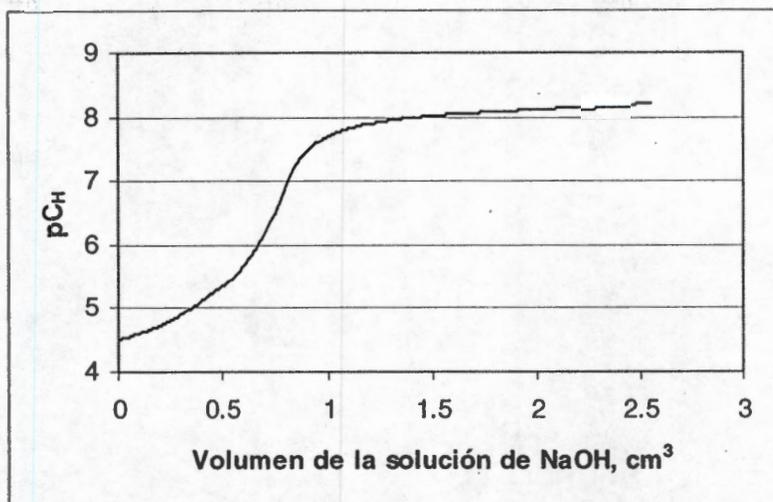


Figura 3.2.1.A. Curva típica de titulación potenciométrica de europio. $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-4}$ M; $[\text{NaOH}] = 2.3 \times 10^{-3}$ M; $I = 2\text{M NaClO}_4$; $T = 303$ K. De acuerdo con el cálculo de la primera derivada, la inflexión máxima correspondiente a la neutralización del ácido en exceso se obtuvo con un volumen de 0.7 cm^3 de la solución de NaOH.

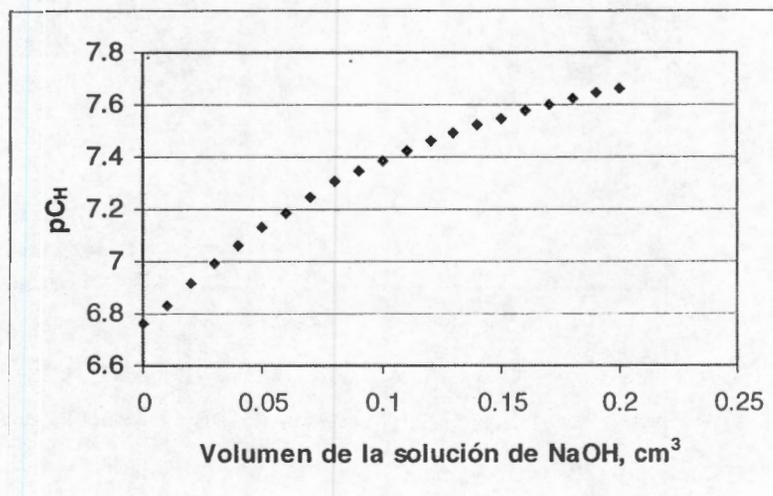


Figura 3.2.1.E. Intervalo de datos utilizado para los cálculos de la primera constante de hidrólisis del europio, los cuales fueron tomados de la curva 3.2.1.A; el volumen inicial corresponde al de 0.7 cm^3 de esa figura, el volumen final al pCH del inicio de la precipitación). $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-4}$ M; $[\text{NaOH}] = 2.3 \times 10^{-3}$ M; $I = 2\text{M NaClO}_4$; $T = 303$ K.

Tabla 3.2.1. Valores de la primera constante de hidrólisis en los medios de fuerza iónica impuesta con perclorato de sodio. En el programa SUPERQUAD χ^2 debe ser <12.6 al 95% de confianza, SIGMA representa el error promedio en cada punto.

I, M	Intervalo de pC _H	No. de puntos	χ^2	SIGMA, mV	No. de experimentos	Log $\beta_{1,H}$
0.02	6.4-7.20	34	12±6	9±2	6	-7.60 ± 0.10
0.1	6.45-7.28	18	7±4	4±1	5	-7.90 ± 0.06
0.7	6.69-7.58	17	9±3	9±4	7	-8.10 ± 0.09
2	6.82-7.65	17	5±2	7±1	5	-8.24 ± 0.10
3	6.55-7.60	41	18±10	10±1	4	-7.90 ± 0.07
4	6.58-7.61	62	3±1	15±7	6	-7.61 ± 0.06

Nuestros experimentos fueron hechos con las soluciones sin efecto amortiguador y aunque se liberaron sólo cantidades muy pequeñas de iones de H_3O^+ , con respecto a la cantidad de precipitado, se podrían presentar cambios en los valores de pH porque el sistema estaba cerca de la neutralidad, produciendo una situación de desequilibrio. Sin embargo, de acuerdo con Kragten, la reacción en el equilibrio ocurre muy lentamente o bien, no ocurre (Kragten, 1978).

Se intentó calcular la segunda y tercera constantes de hidrólisis; sin embargo los parámetros estadísticos resultantes de SUPERQUAD no fueron aceptables. Esta conducta podría atribuirse a la baja concentración de las especies correspondientes en el intervalo de pC_H estudiado.

Tabla 3.2.2. Valores de la primera constante de hidrólisis del europio, tomados de la literatura y obtenidos en el presente trabajo (PT).

$\log \beta_{Eu,H}^I$	$[Eu^{3+}]$, M	Medios	T, K	Método	Referencia
-6.34 ± 0.05	3.3×10^{-7}	5M NaClO ₄	298	E D	Solache-Ríos,1990
-6.31 ± 0.07	3.3×10^{-7}	4 M NaCl	303	E D	Jiménez-Reyes,1994
-7.61 ± 0.06	$1.5 - 0.7 \times 10^{-4}$	4 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-7.18 ± 0.21	3.3×10^{-7}	3M NaCl	303	E D	Ramírez-Bernal,1994
-7.90 ± 0.07	$1.5 - 0.7 \times 10^{-4}$	3 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-8.24 ± 0.1	$1.5 - 0.7 \times 10^{-4}$	2 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-8.29 ± 0.02	2×10^{-4}	2M NaCl	303	TP	PT
-8.12 ± 0.02	-	1M NaClO ₄	298	TP	Nair, 1982
-8.1 ± 0.4	Trazas	1 M NaClO ₄	298	ED	Lundqvist, 1982
-7.3 ± 0.2	Trazas	0.7M NaCl	294	ED	Caceci, 1983a
-8.06 ± 0.07	ca. 0.001	0.7M NaClO ₄ / HClO ₄	298	E	Klungness, 2000
	0.01			TP	
-8.10 ± 0.09	$1.5 - 0.7 \times 10^{-4}$	0.7 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-4.8 ± 0.15	1×10^{-7}	0.1M HClO ₄ /LiClO ₄	-	ED	Guillaumont, 1971
-7.9 ± 0.06	$1.0 - 0.7 \times 10^{-4}$	0.1 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-8.03 ± 0.03	5×10^{-3}	0.05M NaCl/NaClO ₄	298	TP	Usherenko, 1972
-7.68	0.05	0.05M Eu ₂ (SO ₄) ₃	298	TP	Moeller, 1946

Tabla 3.2.2. (Continuación)

$\log \beta_{Eu,H}^I$	$[Eu^{3+}]$, M	Medios	T, K	Método	Referencia
-7.60±0.10	1.0 - 0.7 X10 ⁻⁴	0.02 M NaClO ₄ / HClO ₄	303	TP	PT
-3.3±0.1	≤1X10 ⁻⁶	0.01M acetate buffer	303	ED	Mohapatra, 1989
-7.78		Dilución infinita	298	CE	Frolova, 1966
-7.8		Dilución infinita	298	CE	Baes, 1976
-7.68		Dilución infinita	298	CE	Usherenko, 1972
-7.8		Dilución infinita		CE	Schmidt, 1978
-7.76		Dilución infinita	298	CE	Klungness, 2000
-7.36		Dilución infinita	303	CE	PT

El número de experimentos fue incluido entre paréntesis. ED: Extracción con disolventes.

E: Espectrofotometría. TP: titulación potenciométrica. C: Cálculo por extrapolación.

En medios de fuerza iónica muy alta, los valores de la primera constante de hidrólisis encontrados en el presente trabajo son diferentes de los que se habían informado previamente. Esto se debe probablemente a diferencias en las condiciones experimentales. El valor que se encontró en la presente investigación para el $\log \beta_{Eu,H}^I$ en 0.7 M NaClO₄ / HClO₄ es similar al valor recientemente informado (Klungness, 2000) (ver Tabla 3.2.2). El valor obtenido para la fuerza iónica 0.1M es muy diferente del informado previamente (Guillaumont, 1971), el cual parece ser demasiado alto, comparado con las tendencias observadas para el $\log \beta_{Eu,H}^I$ de los elementos del grupo de las tierras raras. La comparación de $\log \beta_{Eu,H}^I$ a 0.02M no fue posible porque no se había informado en estas condiciones; sin

embargo, el valor de la investigación presente es similar al informado para un medio de fuerza iónica 0.05 M (Moeller, 1946).

En lo que se refiere a la aplicación de la teoría de la interacción específica de iones a los valores de la primera constante de hidrólisis, se consideró lo siguiente: Las especies reactantes son Eu^{3+} y OH^- , cuyos estados de oxidación (Z) son +3 y -1, respectivamente. El producto es $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, de Z igual a +2. La molalidad de las soluciones de alta fuerza iónica fue calculada con base en la molaridad y la densidad, para las de baja fuerza iónica, la molalidad se consideró igual a la molaridad.

Tomando en cuenta la ecuación 1.6.8, Δz^2 se calculó de la siguiente manera:

$$\Delta z^2 = \sum z^2(\text{productos}) - \sum z^2(\text{reactantes}) = 2^2 + 1^2 - 3^2 = -4 \quad (36)$$

El término de Debye-Hückel, D, fue calculado conforme a la ecuación 1.6.6 y los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 3.2.3. El valor de A fue tomado de la literatura como igual a 0.5135 a 303 K. Para el término B_{aj} se consideraron dos valores 1 y 1.5 y el mejor coeficiente de correlación se obtuvo cuando se usó el primero de esos valores.

La figuras 3.2.2 y 3.2.3 muestran el comportamiento de la primera constante de hidrólisis del europio, primero (Figura 3.2.2) como una función de la fuerza iónica y después (Figura 3.2.3) aplicando la Teoría de la interacción específica de iones. En esas figuras se incluyen los datos del presente trabajo y algunos de la literatura.

Los datos de la figura 3.2.3 ajustan a la ecuación de una recta con un coeficiente de correlación alto, lo que demuestra que la Teoría de la interacción específica de iones fue utilizada con éxito. Esta observación resulta relevante porque esta teoría habitualmente es utilizada hasta un límite superior de fuerza iónica de 3.5M.

De acuerdo con la ecuación dada en la Figura 3.2.3, la cual fue obtenida considerando a $B_{aj}=1$ el valor de $\log\beta_{\text{Eu,H}}^0$ es igual a -7.36 y $\Delta\epsilon$ es igual a -0.238. Cuando $B_{aj}=1.5$, la ecuación obtenida fue $\log\beta_{\text{Eu,H}}^1 + 4D - a_w = 0.166 I_m - 7.44$; entonces de acuerdo con esta ecuación y con los datos de la literatura, referentes a $\epsilon(\text{Eu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.49$ y $\epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.04$, (Grenthe, 1985), tenemos que $\epsilon(\text{Eu}(\text{OH})^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.7$

Tabla 3.2.3. Datos para el cálculo de $\log \beta_{\text{Eu,H}}^0$ según la Teoría de la interacción específica de iones. PT: Presente trabajo.

I, m	D	$\text{Log } \beta_{\text{Eu,H}}^1$	$\text{Log } \beta_{\text{Eu,H}}^1 - \Delta Z^2 * D - a_w$	Referencias
4.526	0.349	-7.6	-6.203	PT
3.37	0.332	-7.9	-6.570	PT
2.23	0.308	-8.24	-7.010	PT
1.1	0.263	-8.12	-7.068	Nair, 1982
1.1	0.263	-8.1	-7.048	Lundqvist, 1982
0.71	0.235	-8.06	-7.121	Klungness, 2000
0.71	0.235	-8.1	-7.161	PT
0.1	0.123	-7.9	-7.406	PT
0.05	0.094	-7.68	-7.305	Moeller, 1946
0.02	0.064	-7.6	-7.346	PT

El valor del coeficiente de interacción específica, ϵ , calculado para el par de iones $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, ClO_4^- es mayor que el del par de iones Eu^{3+} , ClO_4^- . Este coeficiente describe interacciones de corto alcance y debe ser menor en cuanto menor sea la diferencia de cargas del par iónico; por ejemplo, la interacción es pequeña para iones de la misma carga porque usualmente están lejos uno del otro y la repulsión es mayor entre ellos.

Por último, resulta interesante remarcar que el valor de $\log \beta_{\text{Eu,H}}^0$ es más alto que el obtenido experimentalmente a fuerza iónica 0.02M y también lo es con respecto a los valores reportados previamente en la literatura.

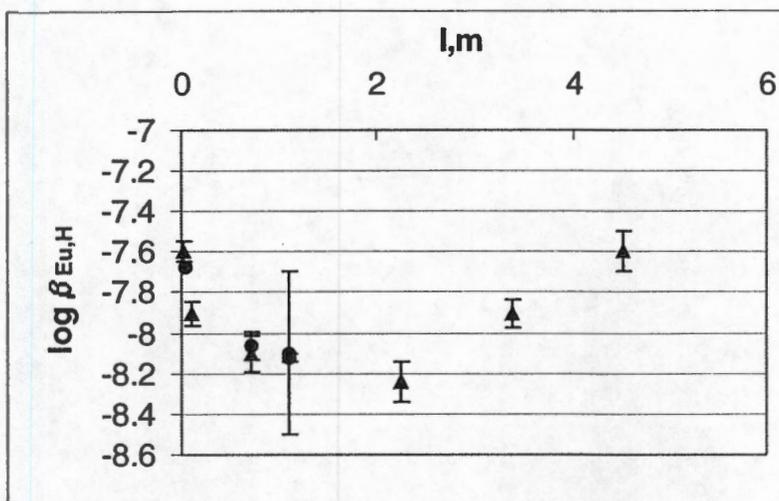


Figura 3.2.2. Log $\beta_{Eu,H}$ versus la fuerza iónica. Los triángulos corresponden a los datos del presente trabajo y los círculos a: Nair, 1982 ($\log \beta_{Eu,H} = -8.12 \pm 0.02$) y Lundqvist, 1982 ($\log \beta_{Eu,H} = -8.1 \pm 0.4$) para 1M, Klugness, 2000 para 0.7M ($\log \beta_{Eu,H} = -8.06 \pm 0.07$) y Moeller, 1946 para 0.05M ($\log \beta_{Eu,H} = -7.68 \pm 0.05$), todos en perclorato de sodio..

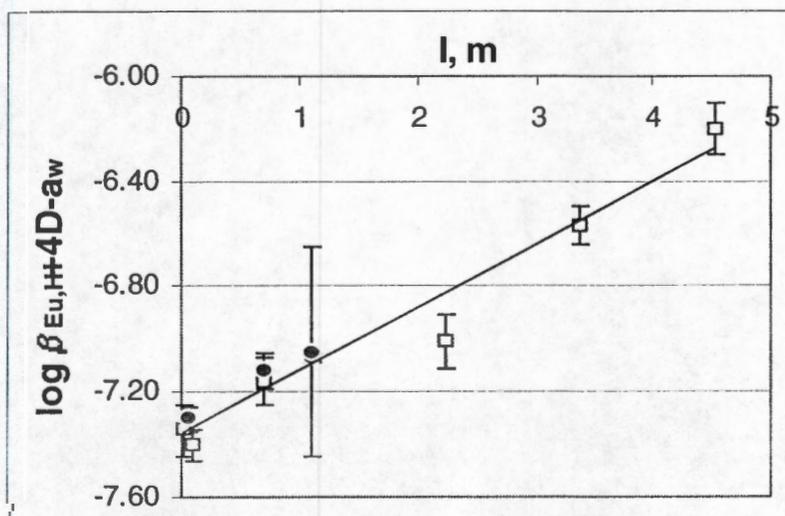


Figura 3.2.3. Aplicación de la Teoría de la interacción específica de iones a los valores de la primera constante de hidrólisis; los cuadrados corresponden a los datos del presente trabajo y los círculos a: Nair, 1982 y Lundqvist, 1982 para 1M, Klugness, 2000 para 0.7M y Moeller, 1946 para 0.05M todos en perclorato de sodio. La ecuación de la recta obtenida con los valores promedio es: $\log \beta_{Eu,H}^I + 4D - a_w = 0.238 I_m - 7.36$ ($r = 0.98$).

3.3. COMPORTAMIENTO DEL EUROPIO (III) EN UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES CON HDBM EN 2 M NaCl, A 303 K Y DETERMINACIÓN DE LA PRIMERA CONSTANTE DE HIDRÓLISIS. (Jiménez-Reyes, 1999)

3.3.1. Comportamiento del europio en el sistema de extracción con disolventes.

La extracción de europio trivalente por HDBM, de soluciones acuosas, normalmente se representa por la reacción siguiente:



En la cual, la especie binaria $\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}$ se extrae a la fase orgánica. A esta reacción la rige la siguiente ecuación:

$$\log D = 3 \log [\overline{\text{HDBM}}] + \log K_{\text{ext}} - 3 \log [\text{H}^+] \quad (3.3.1)$$

Así, al trazar el $\log D$ (donde $D = \frac{\overline{\text{Eu}}}{[\text{Eu}^{3+}]}$) *versus* el $\log [\text{HDBM}]$ se espera una recta con pendiente igual a 3, si se consumen 3 moles de HDBM por cada mol de europio. Es decir, ese valor corresponde al número promedio de ligandos (n_{DBM}). La figura 3.3.1 muestra dos gráficas de $\log D$ *versus* $\log [\text{HDBM}]$, a p_{CH} 7.32 y 9.87. Esos experimentos se hicieron en atmósfera de nitrógeno. Para el primer caso, la pendiente de la línea es 3.0 y es 1.1 para el segundo.

Las medidas de $\log D$ a valores de p_{CH} muy altos no fueron confiables debido a los bajos valores de D obtenidos. Por ejemplo, al $p_{\text{CH}} = 11.8$ los coeficientes de distribución del europio eran 0.03 ± 0.03 con HDBM (entre 0.01 y 0.006 M) en benceno y 0.01 ± 0.01 en benceno puro; en ambos casos los valores de D son despreciables.

También de acuerdo con la ecuación 3.3.1, la variación de $\log D$ con el p_{CH} , a una concentración de HDBM fija en la fase orgánica, dará una línea de pendiente 3 si sólo la reacción 3.3.a tiene lugar. En efecto, experimentalmente se encontró una pendiente de 3 para fases acuosas cuyo p_{CH} era menor que 9.2.

Para los experimentos hechos en atmósfera de nitrógeno, n_{DBM} fue 3.0 ± 0.1 hasta p_{CH} 9.2, este parámetro disminuyó gradualmente y a p_{CH} entre 10.2 y 12 fue 0.1 ± 0.1 . Para los experimentos hechos en la presencia de CO_2 atmosférico, se observó el mismo comportamiento en medios menos básicos: el n_{DBM} fue 2.9 ± 0.2 para los valores de p_{CH} igual o menor que 8.6 y se volvió prácticamente cero a p_{CH} 9.2 y más altos. Según estos datos el número promedio de moles de HDBM por mol de europio disminuye cuando p_{CH}

aumenta, en los medios básicos. Estos resultados están en buen acuerdo con el diagrama $pEu_{(ac)}$ versus pC_H (figura 3.1.4), porque cuando Eu^{3+} predomina en el sistema, se forma el $EuDBM_3$ y la pendiente de la recta es 3. Ese valor disminuye cuando no es el Eu^{3+} la especie predominante en el sistema. Una reducción de la pendiente, de 3 a 2, de una línea obtenida del $\log D$ versus $\log [HTTA]$ se observó en la extracción de Am, pero en los medios ácidos. (Mohapatra, 1989)

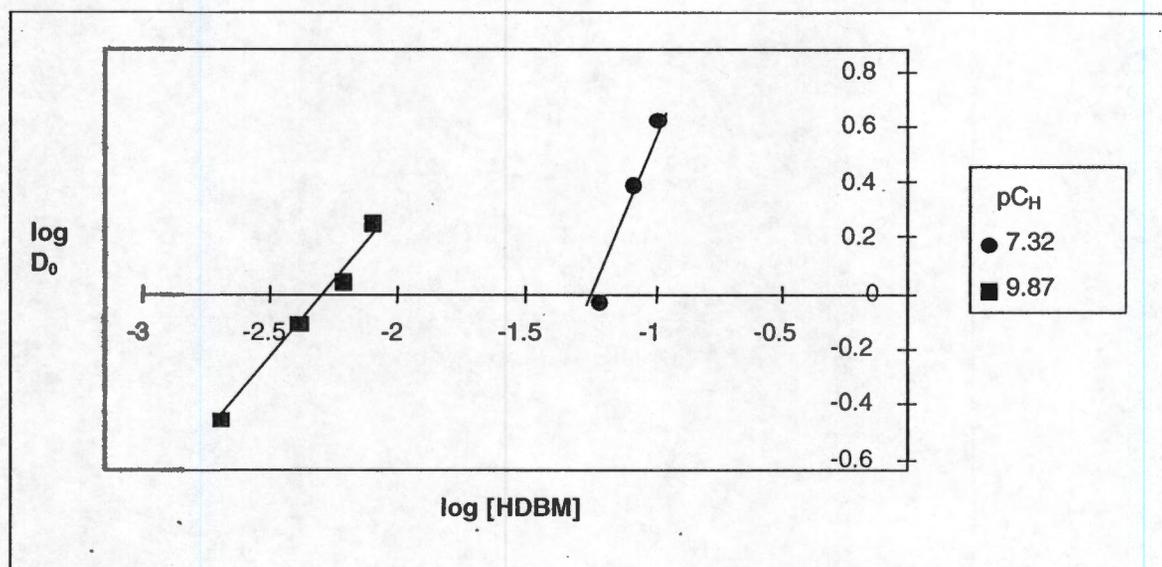


Figura 3.3.1. $\log D_0$ versus $\log [HDBM]$ (A): $pC_H = 7.32$, $\log D = 3.0 \log [HDBM] + 3.7$, $r = 0.99$ y (B): $pC_H = 9.87$, $\log D = 1.1 \log [HDBM] + 2.6$, $r = 0.99$. Esos experimentos fueron hechos en atmósfera de nitrógeno.

La distribución de europio entre las soluciones, paredes de vidrio de los frascos tratadas como descritas anteriormente y el polietileno de las tapas también fue estudiado. Cuando el pC_H era ácido todo el $^{152m1}Eu$ era distribuido entre ambas soluciones, orgánica y acuosa. Pero, para los valores del pC_H mayor que 7.5, $46 \pm 13\%$ de la radiactividad permanecían en la solución, $12 \pm 9\%$ eran adsorbidos por las paredes de vidrio de los frascos y el complemento era adsorbido por el polietileno de las tapas. La radiactividad restante en las soluciones no era exactamente la misma para experimentos hechos en condiciones idénticas; sin embargo, los coeficientes de la distribución fueron determinados con una buena precisión. La concentración baja no influye en la distribución del europio

entre las fases en el sistema de extracción con disolventes pero la precipitación de la especie de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ sí tiene una influencia en la radiactividad total. El complejo $\overline{\text{Eu}(\text{DBM})_3}$ se forma hasta pC_H 9 o 9.5; esto significa que el europio puede extraerse a la fase orgánica hasta esos valores de pC_H . A valores más altos el $\text{Eu}(\text{OH})_3$ sólido predomina y la extracción no se lleva a cabo.

3.3.2. La determinación de la primera constante de hidrólisis por extracción con disolventes.

El sistema de extracción con disolventes arriba descrito se aplicó a la determinación de la primera constante de hidrólisis del europio en una atmósfera libre de CO_2 . $\beta_{\text{Eu,DG}}$ y $\beta'_{\text{Eu,DG}}$ fueron determinadas mediante las ecuaciones siguientes:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_0} + \frac{\beta_{\text{Eu,DG}}}{D_0} [\text{DG}^{2-}] \quad (3.3.2)$$

$$\frac{1}{D_2} = \frac{1}{D_3} + \frac{\beta'_{\text{Eu,DG}}}{D_3} [\text{DG}^{2-}] \quad (3.3.3)$$

La $\beta_{\text{Eu,DG}}$ debe obtenerse en ausencia de hidrólisis (se escogieron valores de pC_H cercanos a 3); mientras que, la constante de estabilidad condicional, $\beta'_{\text{Eu,DG}}$, debe obtenerse en un medio tal que la primera especie de hidrólisis esté presente para que sea diferente de la $\beta_{\text{Eu,DG}}$. La $\beta'_{\text{Eu,DG}}$ fue determinada, además, con valores de pC_H tales que la precipitación del europio no fuera apreciable. La figura 3.3.2 muestra las gráficas típicas de $1/D$ versus $[\text{DG}^{2-}]$. La concentración del ion diglicolato en las soluciones fue calculada teniendo en cuenta la cantidad de ácido diglicólico agregado a la fase acuosa, el valor de la constante de disociación y los pC_H medidos en la fase acuosa, después de la extracción, para cada lote de experimentos. Las constantes de la disociación de ácido diglicólico fueron determinadas en esta investigación por titulación potenciométrica en un medio de fuerza iónica 2M y a 303 K. Los valores obtenidos fueron $\text{pK}_1 = 2.83 \pm 0.18$ y $\text{pK}_2 = 3.90 \pm 0.11$. Ambos valores son similares a los encontrados en la literatura. (Martell, 1977; López-González, 1997)

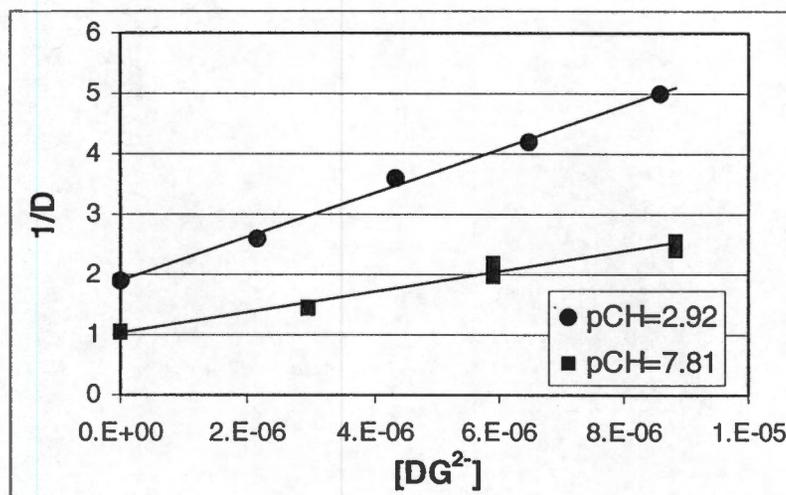


Figura 3.3.2. Típica gráfica de $1/D$ (D_1 o D_2) versus $[DG^{2-}]$. Las ecuaciones de las líneas y sus coeficientes de correlación son: $1/D_1 = 363709 [DG^{2-}] + 1.89$, $r = 0.998$ (para $pC_H = 2.92$) y $1/D_2 = 168652 [DG^{2-}] + 1.03$, $r = 0.98$ (para $pC_H = 7.81$).

Los valores para $\beta_{Eu,DG}$ y $\beta'_{Eu,DG}$ se muestran en la Tabla 3.3.1. Es importante hacer notar que la cantidad de DG^{2-} usada como un ligando competitivo en la extracción de europio, en los medios ácidos y básicos, debe ser sólo bastante para formar a la especie $EuDG^+$. Grandes cantidades de DG^{2-} pueden originar otras especies químicas; entonces, el sistema se volvería más complicado y los valores obtenidos no corresponderían a la primera constante de hidrólisis de europio. El valor promedio para $\beta_{Eu,DG}$ en 2M NaCl a 303 K es $1.89 \pm 0.04 \times 10^5$, el cual puede compararse con un valor informado previamente (Grenthe, 1963) ($3.35 \pm 0.1 \times 10^5$) en medio 1M de $NaClO_4$, a 293 K. La diferencia puede explicarse por la fuerza iónica, la temperatura y la presencia de los iones cloruro. Por consiguiente, la identidad de la especie $EuDG^+$ pudo ser confirmada. Los valores de $\beta'_{Eu,DG}$ eran más bajos que los de $\beta_{Eu,DG}$, tal como era esperado, por la hidrólisis en el medio.

Finalmente, la primera constante de hidrólisis del europio se calculó como sigue:

$$\beta_{Eu,OH} = \frac{\beta_{Eu,DG} - 1}{\beta'_{Eu,DG} [OH^-]} \quad (3.3.4)$$

$$\log \beta_{Eu,H} = \log \beta_{Eu,OH} - \log K_w \quad (3.3.5)$$

Tabla 3.3.1. pC_H , $\beta_{Eu,DG}$ y $\beta'_{Eu,DG}$ en cada lote experimentos de la extracción con disolventes.

pC_H	$\beta_{Eu,DG}$	Log $\beta_{Eu,DG}$	$\beta'_{Eu,DG}$	Log $\beta'_{Eu,DG}$
2.92	192194	5.28		
3.35	186083	5.27		
7.71			143507	5.16
7.80			124554	5.10
7.81			165345	5.22

El log $\beta_{Eu,H}$ obtenido con el método de extracción con disolventes, en un medio 2M NaCl, a 303 K fue -8.45 ± 0.23 . Ese valor promedio es inferior a los obtenidos por el método potenciométrico en 2M NaClO₄ (-8.24 ± 0.1) y 2M NaCl (-8.29 ± 0.02); sin embargo, considerando las desviaciones estándar los valores promedio se superponen.

3.4. LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EuCl^{2+} EN MEDIOS DE VARIAS FUERZAS IÓNICAS (Jiménez-Reyes, 2002).

De acuerdo con la ecuación 1.5.3, las gráficas obtenidos con $\log D_5$ como una función de $\log [\overline{\text{HD}}_x]$ o como una función de $\log [\text{H}^+]$ son ambas líneas rectas, de pendiente 1 y -3 (para los iones trivalentes), respectivamente. Esta conducta se verificó experimentalmente en la investigación presente y estuvo de acuerdo con los datos encontrados en la literatura (White, 1960; Peppard, 1962; Sekine, 1967).

Las gráficas de $1/D_5$ versus $[\text{Cl}^-]$ se dan en la Figura 3.4.1. Las líneas en esta figura son todas rectas, lo que significa que, bajo las condiciones experimentales de la presente investigación, la especie EuCl^{2+} era la única formada.

Las medidas en el medio de fuerza iónica 0.2 M fueron las más difíciles; de hecho, las barras de error, de los puntos de la gráfica $1/D_5$ versus $[\text{Cl}^-]$ (Figura 3.4.1), fueron más amplias que las de los otros medios. En los experimentos de fuerza iónica 0.5 y 1 M, se observó una inflexión de la línea cuando $[\text{Cl}^-] \geq 0.4$ M; este comportamiento también había sido observado antes (Choppin, 1963). Esa inflexión indica la formación de otras especies, tales como EuCl_2^+ o EuCl_3 . En esta investigación se consideraron sólo los puntos ubicados antes de esa inflexión; los otros datos no fueron incluidos en la Figura 3.4.1. El parámetro de correlación (r) de estas líneas rectas es alto lo que confirma la formación de sólo una especie.

Las constantes de estabilidad obtenidas para cada condición experimental se encuentran en la Tabla 3.4.1, la cual también incluye los valores encontrados en la literatura, para la comparación. Según los valores dados en la Tabla 3.4.1, la constante de estabilidad de la especie EuCl^{2+} es sensible a la fuerza iónica de la solución en que se forma.

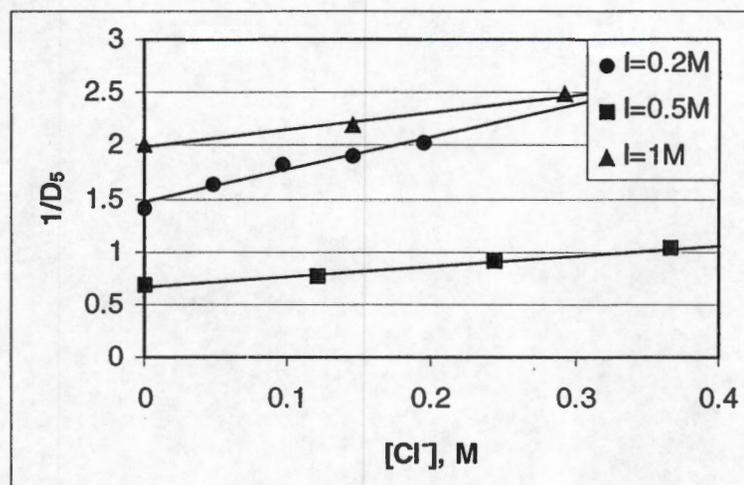


Figura 3.4.1. $1/D_5$ versus $[Cl^-]$, para Eu^{3+} en soluciones de HCl y $HClO_4$ de varias fuerzas iónicas. Las barras de error son del 4 al 8% del valor promedio para $I=0.2M$ y del 1 al 2% para los otros puntos. Las ecuaciones de las rectas son: $1/D_5 = 3.05 [Cl^-] + 1.46$ ($r=0.98$) para $I=0.02 M$; $1/D_5 = 0.97 [Cl^-] + 0.67$ ($r=0.99$) para $I=0.5 M$ y $1/D_5 = 1.65 [Cl^-] + 1.98$ ($r=0.99$) para $I=1 M$.

Varias medidas se encuentran en la literatura, que fueron obtenidas en soluciones de fuerza iónica 1M. Nuestro resultado es estadísticamente equivalente a varias de esas medidas (Peppard, 1962; Choppin, 1963; Bansal, 1964, Irving, 1964). Uno de los valores, sin embargo, es ligeramente diferente (Khopkar, 1971). Todos ellos se obtuvieron en medios muy ácidos. Una diferencia se ha encontrado con los valores obtenidos a la misma temperatura de la presente investigación pero con valores de pH diferentes (Bansal, 1964; Moulin, 1975).

La búsqueda bibliográfica no proporcionó datos sobre la constante de estabilidad para $EuCl^{2+}$ en soluciones de fuerzas iónicas 0.5 M o 0.2 M. Resulta interesante entonces comparar esos datos con los obtenidos para $AmCl^{2+}$, en medios de fuerzas iónicas 0.206 M y 0.5 M, que son 2.25 y 1.72, respectivamente (Ward, 1956). Ambos son similares a los datos obtenidos en la presente investigación para $EuCl^{2+}$. La similitud en la conducta química entre Am^{3+} y Eu^{3+} se ha observado repetidas ocasiones.

Tabla 3.4.1. Comparación de los valores obtenidos de la constante de estabilidad ($\beta_{Eu,Cl}$) del complejo $EuCl^{2+}$. ED: extracción con disolventes; II: intercambio iónico; CE: Cálculo por extrapolación. *Con ácido dinonil naftalén sulfónico. PT: Presente trabajo.

Condiciones experimentales	Método	$\beta_{Eu,Cl}$, mol ⁻¹	log $\beta_{Eu,Cl}$	Referencias
I=4 M HClO ₄ , 298 K	II	0.53	-0.27	Sekine, 1967
I=4 M NaClO ₄ , 298 K	II	0.87	-0.06	Sekine, 1967
I=3 M LiClO ₄ , pH 0.8, 293 K	ED	0.52±0.02	-0.28	Fukasawa, 1982
I=1 M, HClO ₄ , 295 K	ED	0.9±0.3	-0.045	Peppard, 1962
I=1 M, HClO ₄ , 298 K	ED*	0.80±0.12	-0.097	Choppin, 1963
I=1 M HClO ₄ , 299 K	II	0.8±0.05	-0.097	Bansal, 1964
I=1 M NaClO ₄ , pH=3, 299 K	II	1.35±0.1	0.13	Bansal, 1964
I=1 M HClO ₄ , 293 K	II*	0.95±0.15	-0.022	Irving, 1964
I=1 M HClO ₄ , 303 K	ED*	0.64±0.03	-0.19	Khopkar, 1971
I=1 M, LiClO ₄ , pH 1.5-3.5, 298 K	ED	1.17	0.07	Moulin, 1975
I=0 M, 298 K	CE	1.9	0.28	Millero, 1992 y Haas, 1995
I=0 M, 298 K	CE	2.2	0.34	Mironov, 1982; Wood, 1990 y Spahiu, 1995.
I=1 M, HClO ₄ , 303 K	ED*	0.84 ±0.07	-0.078	PT
I=0.5 M, HClO ₄ , 303 K	ED*	1.45 ± 0.01	0.16	PT
I=0.2 M, HClO ₄ , 303 K	ED*	2.1 ± 0.1	0.32	PT
I=0 M, 303 K	CE	24	1.38	PT

Algunas técnicas, tales como intercambio iónico o extracción líquido-líquido no podrían ser aplicables a la determinación de constantes de estabilidad debido a las dificultades que pueden presentarse por la hidrólisis del catión, la adsorción de especies complejas, etc. La hidrólisis del europio no fue posible en las condiciones de la presente investigación debido a la acidez tan alta del sistema utilizado. Por otro lado, la adsorción

de especies de los complejos en los recipientes no tuvo lugar durante los experimentos. Esto fue confirmado mediante la recuperación de la radiactividad en las fases orgánicas y acuosas, después de la extracción, la cual siempre fue completa.

De acuerdo con la teoría de la interacción específica de iones, de Brønsted-Guggenheim-Scatchard, (SIT) la constante de formación, $\log\beta_{Eu,Cl}^1$, determinada en un medio de fuerza iónica I_m está relacionada con el valor correspondiente a fuerza iónica cero, $\log\beta_{Eu,Cl}^0$, por medio de la ecuación siguiente:

$$\log\beta_{Eu,Cl}^1 - \Delta z^2 D = \log\beta_{Eu,Cl}^0 - \Delta \epsilon I_m \quad (3.4.1)$$

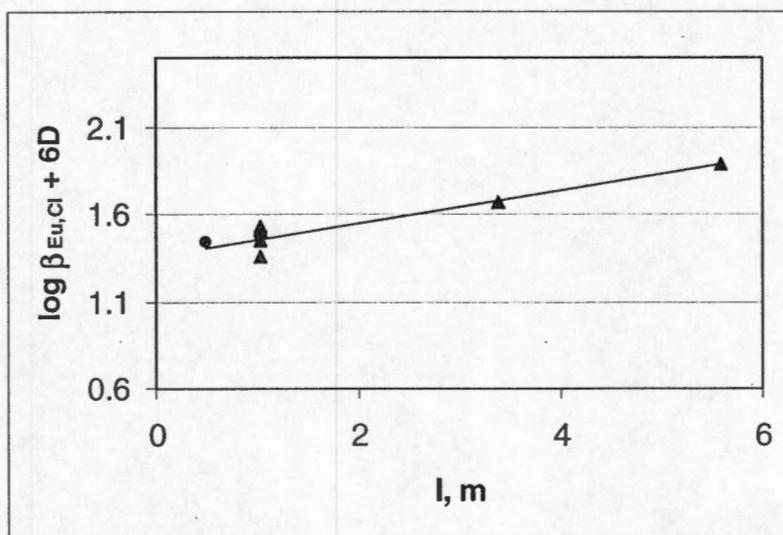


Figura 3.4.2. $\log \beta_{Eu,Cl}^1 + 6D$ como una función de la fuerza iónica, en molalidad. Los datos fueron tomados del presente trabajo (círculos) y de la literatura (triángulos). La ecuación de la recta es: $\log \beta_{Eu,Cl}^1 + 6D = 0.09 I_m + 1.38$ ($r = 0.998$).

La Figura 3.4.2 muestra una gráfica de $\log \beta_{Eu,Cl}^1 + 6D$ versus I_m , la cual se obtuvo con un conjunto de datos proveniente de la presente investigación y de la literatura (Peppard, 1962; Choppin, 1963; Bansal, 1964; Irving, 1964; Sekine, 1967). Todos los datos de la Figura 3.4.2 se obtuvieron en condiciones similares; es decir, en medios de ácido perclórico, excepto el de $I_m = 3.8m$, el cual se obtuvo con soluciones de perclorato de litio de pH muy ácido (Fukasawa, 1982). Los valores de $\beta_{Eu,Cl}$ a $1.03m$ de

fuerza iónica se obtuvieron entre 293 y 303 K (ver Tabla 3.4.1); sin embargo, todos ellos son similares y el promedio y la desviación estándar de esos valores son: 0.86 ± 0.06 . Este valor promedio es el que se tuvo en cuenta para calcular la ecuación de la línea de la Figura 3.4.2. El valor de $\beta_{\text{Eu,Cl}}$ que se obtuvo en la fuerza iónica 0.2M NaClO_4 no fue considerado para el cálculo de $\beta_{\text{Eu,Cl}}$ a dilución infinita porque el método SIT se ha recomendado para fuerzas iónicas altas. I_m se estimó por medio de la molaridad y densidad de las soluciones.

La linealidad de la recta demuestra que el método fue utilizado con éxito. Se utilizaron ambos valores, 1 y 1.5, para B_{aj} en la ecuación 3.4.1. La ecuación lineal obtenida cuando B_{aj} fue 1.5 ($\log \beta_{\text{Eu,Cl}} + 6D = 0.12 I_m + 1.22$) tuvo un coeficiente de la correlación más bajo ($r = 0.89$) que cuando B_{aj} fue 1 ($r = 0.998$). Para el último caso, la ecuación fue $\log \beta_{\text{Eu,Cl}} + 6D = 0.09 I_m + 1.38$. De acuerdo con esta ecuación, $\Delta \epsilon$ es $-0.09 \text{ kg mol}^{-1}$ y $\log \beta_{\text{Eu,Cl}}^0$ es 1.38 ($\beta_{\text{Eu,Cl}}^0 = 24 \text{ mol}^{-1}$). El mismo cálculo se hizo incluyendo el valor de $\beta_{\text{Eu,Cl}}$ obtenido con las soluciones de fuerza iónica 0.2M NaClO_4 y los valores de la pendiente de la intersección fueron prácticamente los mismos, pero el parámetro de correlación era más bajo.

En el medio de ácido perclórico, $\Delta \epsilon$ se define mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta \epsilon = \epsilon(\text{EuCl}^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) - \epsilon(\text{Eu}^{3+}, \text{ClO}_4^-) \quad (3.4.2)$$

De acuerdo con los datos de la literatura (Grenthe, 1985), el término $\epsilon(\text{Ln}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$, para elementos del La^{3+} al Lu^{3+} , se encuentra entre 0.47 y 0.52. Entonces, por interpolación de esos datos, al $\epsilon(\text{Eu}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$ se le asignó un valor de 0.49. Para el término $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ se encontró (Grenthe, 1985) un valor de 0.12. Por consiguiente, conociendo $\Delta \epsilon$, para el término $\epsilon(\text{EuCl}^{2+}, \text{ClO}_4^-)$ se estimó un valor de 0.52. Ese valor es ligeramente mayor que el coeficiente de interacción específica para el par del iones Eu^{3+} ClO_4^- .

El valor del $\log \beta_{\text{Eu,Cl}}^0$ fue incluido en la Tabla 3.4.1 y es más alto, en un orden de magnitud, que el previamente informado (Wood, 1990; Mironov, 1982; Millero, 1992; Haas, 1995; Spahiu, 1995). El valor de la literatura fue obtenido (Wood, 1990) mediante una expresión de Debye-Hückel extendida y modificada, es decir mediante una gráfica

$\log \beta_{\text{Eu,Cl}}^1$ versus $\sqrt{I_m}$ con datos de fuerzas iónicas 1M y 4M. Los valores usados para el presente cálculo incluyeron un rango de fuerza iónica más amplio (0.5, 1, 3 y 4M), cuatro valores de $\log \beta_{\text{EuCl}}^1$ y además el método SIT fue escogido, de acuerdo con la recomendación previa (Grenthe, 1985), por la utilidad de este método para los datos provenientes de medios de fuerza iónica alta. Esos criterios apoyan al valor obtenido en la presente investigación.

De acuerdo con los datos obtenidos, la especie EuCl^{2+} es casi tan estable como el complejo con los iones nitrato. Los complejos del europio con los iones sulfato, fluoruro y carbonato son más fuertes (Peppard, 1962).

Los valores de $\log \beta_{\text{Eu,Cl}}$ obtenidos fueron utilizados para obtener los diagramas de distribución de especies, los cuales fueron calculados usando el programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) (Puigdomenech, 1999) para una concentración de europio 1.6×10^{-6} M, tal como la utilizada en los experimentos de la presente investigación. Los valores de MEDUSA para el $\log \beta_{\text{Eu,2Cl}}$ y $\log \beta_{\text{Eu,3Cl}}$ y para las constantes de hidrólisis no se modificaron. La figura 3.4.3 muestra el diagrama obtenido con la más alta fuerza iónica utilizada en el presente trabajo, 1M de iones cloruro. Los diagramas de distribución de especies revelaron que la presencia del EuCl^{2+} es posible antes de que inicie la precipitación. EuCl^{2+} se forma apreciablemente cuando la concentración del cloruro es mayor que ca. 0.002 M. La presencia de la segunda especie del cloruro de europio, EuCl_2^+ , pudo verificarse experimentalmente por medio de la inflexión de las líneas de $1/D_5$ versus $[\text{Cl}^-]$ (Figura 3.4.1) cuando la $[\text{Cl}^-] \geq 0.4$ M.

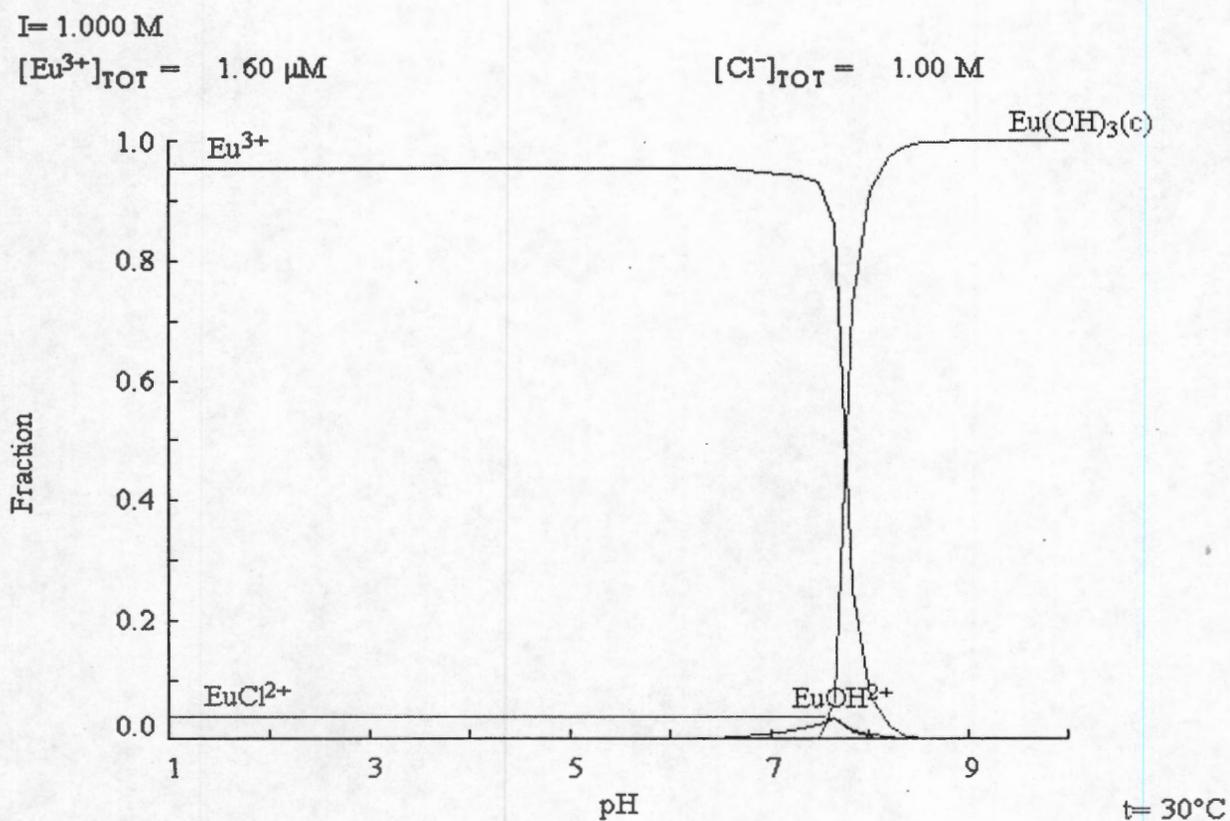


Figura 3.4.3. Diagrama de distribución de especies del europio en un medio 1M de iones cloruro a 303 K.

CONCLUSIONES

El inicio de la precipitación de la especie insoluble del europio depende de la composición y del pC_H del medio. Cuando la fuerza iónica cambia de 0.02 a 0.7M de perclorato de sodio, el pC_H inicial de precipitación se incrementa de 7.2 a 7.6; sin embargo cuando la fuerza iónica se encuentra entre 2 y 4M ese pC_H se mantiene prácticamente constante en 7.7. Esto, se debe a que el proceso depende no sólo de la formación de una especie química, la insoluble, sino también de otra que es soluble, la primera especie de hidrólisis. En medios ácidos de perclorato de sodio la especie predominante es Eu^{3+} , mientras que en medios tan alcalinos como de pC_H 12, la especie insoluble es la única que se encuentra presente. Por eso, algunos minerales tales como las zeolitas, que incrementan el pC_H de las soluciones, provocan la precipitación del europio.

La constante del producto de solubilidad ($\log K_{ps}$) se incrementa con la fuerza iónica desde -24.2 hasta -23.7, en el intervalo de fuerza iónica de 0.02M a 4M. En lo que se refiere a la solubilidad, ésta alcanza un valor máximo en un medio 0.7M $NaClO_4$ (1.9×10^{-6} M) y en medios de fuerza iónica más alta se mantiene prácticamente constante (1.2×10^{-6} M - 1.4×10^{-6} M).

La constante de estabilidad de la primera especie de hidrólisis del europio tiene un valor mínimo cuando la fuerza iónica se sitúa entre 1 y 2 M de perclorato de sodio (-8.1, -8.2); los valores más altos (-7.6), muy similar uno de otro, fueron los de los valores extremos de fuerza iónica del presente trabajo, 0.02M y 4M. Esto significa que la primera especie de hidrólisis es menos estable en el intervalo de fuerza iónica entre 1 y 2 M.

Los valores de la constante de estabilidad del $Eu(OH)^{2+}$, obtenidos por el método potenciométrico, son prácticamente los mismos en medios de fuerza iónica 2M, haya sido ésta impuesta con iones cloruro (-8.29 ± 0.02) o perclorato (-8.24 ± 0.1); aunque por lo general, los iones cloruro forman complejos más estables que los iones perclorato.

La SIT se aplica con éxito para las constantes de estabilidad de las especies $Eu(OH)^{2+}$ y $EuCl^{2+}$ y también para la constante del producto de solubilidad. Además, permite predecir el comportamiento de esos parámetros dentro de un amplio intervalo de fuerza iónica, incluso hasta 4.5m. Con los valores del presente trabajo y otros encontrados;

en la literatura se obtuvieron las ecuaciones que permiten conocer el valor de cada constante a dilución infinita y predecirlos en medios más concentrados.

El sistema de extracción con disolventes con HDBM en presencia del ácido diglicólico como agente competitivo es adecuado para la determinación de la primera constante de hidrólisis del europio, si la experimentación se lleva a cabo en ausencia de iones carbonato, para evitar la interferencia de éstos en el proceso de hidrólisis. Los valores que se obtuvieron por ambos métodos, potenciometría (-8.29 ± 0.02) y extracción con disolventes, (-8.45 ± 0.23) en las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica son consistentes uno con el otro, tomando en cuenta los valores de las desviaciones estándar.

La comparación de los valores encontrados de $\log \beta_{Eu,H}$, $\log K_{ps}$ y $\log \beta_{Eu,Cl}$ con los datos de la literatura y la aplicación exitosa de la SIT refuerzan los datos obtenidos en la presente investigación. Por lo que se puede concluir que la influencia de la fuerza iónica de una solución es decisiva para la formación de las especies químicas, tanto de las solubles como de las que no lo son.

Las investigaciones sobre la determinación de las constantes de estabilidad de las especies que forman los lantánidos con ligantes que existen en la naturaleza repercuten en el conocimiento de la manera en la que estos elementos se comportan en ella, principalmente cuando se encuentran como desechos de la tecnología. El presente trabajo estuvo enfocado sólo a uno de los elementos del grupo, pero resulta interesante prever la evolución de las constantes de hidrólisis y del producto de solubilidad a lo largo de toda la serie. Otro aspecto de interés es abundar en el conocimiento de la estabilidad de los complejos que forman los lantánidos con más de un ion cloruro e incluso con otros ligantes naturales, como los nitratos y los sulfatos. Pocos estudios se han hecho hasta ahora sobre la formación de especies polinucleares de los lantánidos, en particular ninguno con el europio, por lo que también resultará interesante abordar este tema.

El ámbito de investigación de los lantánidos es muy amplio porque son catorce elementos, más el lantano y el itrio, y porque las reacciones de formación de sus complejos están regidas por varios parámetros. Como consecuencia, es muy recomendable un firme control de esos parámetros en la obtención de las constantes de estabilidad.

APÉNDICE 1

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL EUROPIO.

En el presente trabajo se calculó la solubilidad del europio teniendo en cuenta dos opciones, se describen aquí, como un ejemplo, los cálculos relativos al medio de fuerza iónica 0.02M. La opción más simple tiene en cuenta a la ecuación:

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} \quad \text{A1.1}$$

La cual se basa en el equilibrio:



En esas condiciones, $s = 4 \times 10^{-7} \text{M}$. De acuerdo con este cálculo, los valores de s para las fuerzas iónicas 0.1, 0.7, 2, 3 y 4M son: $7 \times 10^{-7} \text{M}$, $13 \times 10^{-7} \text{M}$, $9.5 \times 10^{-7} \text{M}$, $6.5 \times 10^{-7} \text{M}$ y $5.2 \times 10^{-7} \text{M}$, respectivamente.

En un sentido más general (Rojas-Hernández, 1992), la solubilidad del europio se define como la cantidad de sustancia por unidad de volumen que se encuentra disuelta y en equilibrio con el sólido.

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

entonces, teniendo en cuenta la formación del $\text{Eu}(\text{OH})_{(ac)}^{2+}$ y considerándolo como la más abundante de las especies de hidrólisis, se tiene que:

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

Los equilibrios de solubilidad se pueden representar mediante las reacciones siguientes:



Con $pK_{psEu} = pK_{ps1,0} = 24.18$.



con $\log K_{Eu,OH} = \log K_{Eu,H} - \log K_w = -7.60 + 13.84 = 6.24$ y: $pK_{Eu,OH} = pK_{1,1} = -6.24$

El equilibrio global es entonces:



En el cual: $\text{pK}_{\text{ps1,1}} = \text{pK}_{\text{psEu}(\text{OH})} = \text{pK}_{\text{ps1,0}} + \text{pK}_{1,1} = 24.18 - 6.24 = 17.94$. Ahora bien, si se considera que:

$$\text{K}_{\text{ps1,0}} = [\text{Eu}^{3+}]_{(ac)} [\text{OH}^-]_{(ac)}^3 = 10^{-24.18} = 6.31 \times 10^{-25} = s_{1,0} (3s_{1,0} + 2s_{1,1})^3 \quad \text{A1.3}$$

$$\text{K}_{\text{ps1,1}} = [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}]_{(ac)} [\text{OH}^-]_{(ac)}^2 = 10^{-18.02} = 9.55 \times 10^{-19} = s_{1,1} (3s_{1,0} + 2s_{1,1})^2 \quad \text{A1.4}$$

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

$$27s_{1,0}^4 + 54s_{1,0}^3s_{1,1} + 36s_{1,0}^2s_{1,1}^2 + 8s_{1,0}s_{1,1}^3 = 6.56 \times 10^{-25} \quad \text{A1.5}$$

$$9s_{1,0}^2s_{1,1} + 12s_{1,0}s_{1,1}^2 + 4s_{1,1}^3 = 1.14 \times 10^{-18} \quad \text{A1.6}$$

La solución de ese sistema, utilizando la aproximación reiterada es: $s_{1,0} = 1.88 \times 10^{-7}$ M y

$s_{1,1} = 4.78 \times 10^{-7}$ M. Por lo tanto:

$$s = s_{1,0} + s_{1,1} = 6.66 \times 10^{-7} \text{ M.} \quad \text{A1.7}$$

Por último como $[\text{OH}^-] = 3s_{1,0} + 2s_{1,1} = 1.47 \times 10^{-6}$, entonces el pC_H estimado para la solución en el equilibrio es 8.0. Este valor es ligeramente mayor que el del $\log K_{\text{Eu,H}}$ (-7.60).

El resultado de la solubilidad obtenido conforme a la ecuación A1.1 (4×10^{-7} M) es menor que el obtenido considerando la formación del $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, tal como se podía esperar.

APÉNDICE 2

IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE EUROPIO MEDIANTE ELECTROFORESIS DE ALTO VOLTAJE.

La electroforesis en papel es una técnica útil para la separación de especies químicas, aun cuando éstas se encuentren en bajas concentraciones, si los compuestos químicos se encuentran marcados con un isótopo radiactivo. De acuerdo con la literatura (Baes, 1976 y Haas, 1995) las especies posibles del europio en medio básico son: $\text{Eu}(\text{OH})_3$ y $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$, y Eu^{3+} en medio ácido, las cuales pueden ser identificadas mediante electroforesis de alto voltaje, en papel, utilizando al isótopo radiactivo $^{152\text{m1}}\text{Eu}$.

El equipo utilizado fue construido en el laboratorio del Depto. de Química del ININ (Iturbe, 1985). En los experimentos de la presente investigación el electrolito fue una solución 0.5M NaClO_4 de pH=2.5 o de pH=11.9. 10 mm³ de una solución 6.6×10^{-5} M de europio, marcado con $^{152\text{m1}}\text{Eu}$, se aplicaron en el centro de una cinta de papel Watman no. 1, de 1 cm de ancho y 50 cm de largo. Ese líquido se secó con aire caliente y luego la cinta de papel se colocó en el equipo de electroforesis, sobre una hoja de polietileno. Allí, toda la cinta de papel se humedeció ligeramente con el electrolito, se secó el exceso de líquido con papel absorbente y se protegió con otra hoja de polietileno y una cubierta de vidrio. Los extremos de la cinta de papel, recubierto con polietileno, se colocaron dentro de las soluciones de electrolito. Al colocar la tapa del equipo, los electrodos quedaron también dentro de esas soluciones. Entonces se puso en marcha el equipo, habiendo fijado el voltaje en 2000 V. Se hicieron algunos experimentos sobre las condiciones de la electroforesis, variando la corriente aplicada y el tiempo, las que se informan aquí fueron las óptimas.

La figura 1 muestra el electroforegrama obtenido en medio ácido y la figura 2, el obtenido en medio alcalino. En la primera de ellas se aprecia la presencia de una especie de carga positiva, ciertamente el Eu^{3+} . En la segunda de ellas sólo se aprecia una especie neutra, que permanece en el punto de aplicación, seguramente el $\text{Eu}(\text{OH})_3$, insoluble en el medio. Estos experimentos permitieron comprobar la existencia de las especies mencionadas, en cada medio, pero en ninguna de las condiciones experimentales que se intentaron se encontró al $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$, en el medio básico.

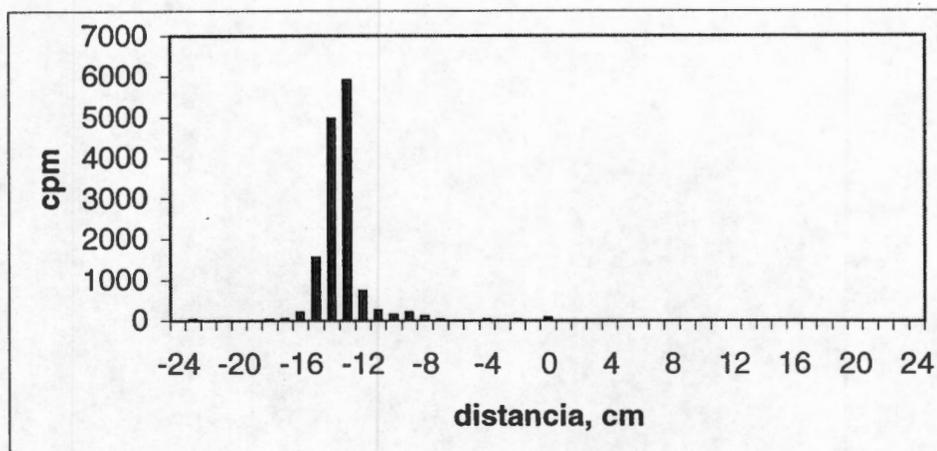


Figura 1. Electroforegrama de europio, marcado con $^{152m1}\text{Eu}$, obtenido en 0.5M NaClO_4 , pH=2.5 y en las siguientes condiciones: 2000V, 21.5 mA, durante 40 minutos.

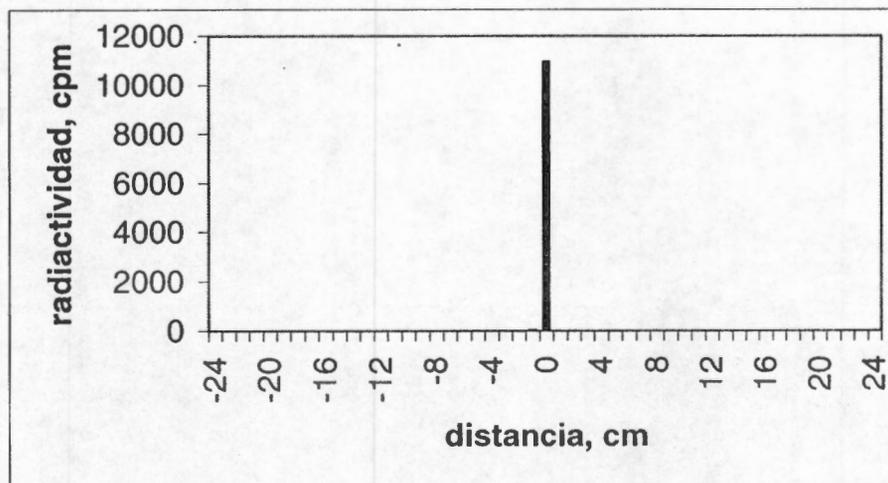


Figura 2. Electroforegrama de europio, marcado con $^{152m1}\text{Eu}$, obtenido en las siguientes condiciones: 0.5M NaClO_4 , pH=11.9, 2000V, 45 mA, durante 7 minutos.

APÉNDICE 3

REMOCIÓN DE EUROPIO DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL USO DE ZEOLITAS.

Las zeolitas son compuestos químicos capaces de remover cationes de las soluciones acuosas. Por ese motivo se exploró su capacidad para remover al europio de soluciones acuosas.

Los experimentos se llevaron al cabo como sigue: 200 mg de zeolita A, o zeolita X, se agregaron a 20 cm³ de una solución 2×10^{-4} M de europio, marcado con ^{152m1}Eu y en medios de fuerza iónica 0.02 M, 0.1 M o 0.7M NaClO₄. El pC_H de esas soluciones se ajustó a 4 o a 10.5. Las mezclas se agitaron durante 90 minutos a 298 ± 0.1 K y después de centrifugar, se midió la radiactividad de una parte alícuota y el pH de las soluciones. Como referencia se utilizó un volumen idéntico de la solución radiactiva, disuelto en un volumen igual al de la parte alícuota, éste de una solución 1M de ácido clorhídrico. El porcentaje de remoción del europio de las soluciones fue calculado tomando en cuenta ambas medidas. Los experimentos descritos mostraron que el europio se removía completamente de las soluciones acuosas en todos los casos. El pC_H final de las soluciones siempre era más alto que 7.6, por lo tanto, el Eu(OH)₃ precipitó bajo estas condiciones. Previamente se había informado (Olguín, 1999) que al usar la zeolita X, otras zeolitas sintéticas y naturales y una arcilla (Olguín, 1994) tal como la bentonita, el pC_H de las soluciones cambia del ácido al neutro o al básico. Estos cambios también se han observado con arenas y arcillas (Legoux, 1992). Cuando el europio se encuentra en concentraciones muy bajas, la separación del precipitado es difícil; sin embargo, la presencia de las zeolitas, además de causar la precipitación, facilita la separación del precipitado.

APÉNDICE 4.

IDENTIFICACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL EUROPIO EN SOLUCIÓN,
DESPUÉS DE LA IRRADIACIÓN NEUTRÓNICA.

El Eu^{2+} es una especie estable, lo cual se refleja por el potencial de la pareja $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ que es igual a -0.43v . Las soluciones acuosas del europio divalente son incoloras (mientras que las del trivalente son amarillo pálido) y se obtienen tratando soluciones del trivalente con agentes reductores diversos como magnesio, aluminio, hierro o cinc. La reducción puede también realizarse electrolíticamente con un cátodo de mercurio. El Eu^{2+} tiene un radio cristalográfico (1.1 \AA) mayor que el del europio trivalente (0.95 \AA) y sus compuestos son generalmente isoestructurales con los del bario.

En la presente experimentación, se irradió una solución de europio (cuya concentración en Eu^{3+} es $6.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ y de $\text{pH}=3$), durante 2 minutos, en la posición experimental de un reactor nuclear cuya dosis es de $5 \times 10^5 \text{ Gy/h}$ (Sánchez-Ocampo, 1985). La dosis por dicho tiempo de irradiación equivale a 16.7 KGy .

Por ese motivo, se investigó la posibilidad de que en esas condiciones se formara la especie divalente y se escogió la técnica de espectrofotometría, en las regiones de la luz ultravioleta y visible. Una diferencia del espectro de la solución inicial de europio trivalente, cualitativo o cuantitativo indicaría la reducción del europio.

Se preparó una solución 0.13M de cloruro de europio y de $\text{pH}=3$ y una porción de ella se irradió en un Gamma-cell con fuente de ^{60}Co cuya dosis, al momento de la experimentación, fue de 749.4 Gy/h . El tiempo de irradiación fue de 24 horas y la dosis total de 18 KGy .

Los espectros de las soluciones, sin irradiar e irradiada fueron cualitativamente idénticos; los datos cuantitativos fueron los siguientes, se dan en la Tabla que se muestra a continuación. De acuerdo con esos datos también cuantitativamente los espectros fueron prácticamente idénticos. Por lo que se puede inferir que si la reducción del europio trivalente se lleva a cabo, el divalente se oxida gradualmente y en las condiciones del presente trabajo no pudo ser observado. Resulta sin embargo interesante una investigación más detallada de esta posibilidad, mediante el uso de otras técnicas de medida.

Espectro	Longitud de onda, nm	Absorbancia	
		Solución sin irradiar	Solución irradiada
Visible	398	0.374	0.372
UV	322	0.144	0.147
	301.7	0.135	0.144
	290	0.120	0.122
	271.6	0.128	0.126
	255.5	0.258	0.259

REFERENCIAS

- Baes Jr. C. F. y Mesmer R. E. (1976) *The Hydrolysis of Cations*. J. Wiley & Sons, Inc. Nueva York.
- Bastarache, E. (2003) http://perso.wanadoo.fr/smart2000/lanthanides_toxicologie.htm
- Bunzli J.-C. G. (2003) Instituto Federal de Tecnología de Lausana, Suiza. Comunicación personal.
- Bünzli J.-C. G. y Choppin G. R. (1989) *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier. Amsterdam.
- Bansal B. M., Patil S. K. y Sharma H. D. (1964) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 993.
- Biedermann G. (1975) en las *Memorias del Dahlem Workshop on the Nature of Seawater*. Editado por E. D. Goldberg, página 339.
- Caceci M. S. y Choppin G. R. (1983a) *Radiochim. Acta* 33, 101.
- Caceci M. S. y Choppin G. R. (1983b) *Radiochim. Acta* 33, 113.
- Caceci M. S. y Choppin G. R. (1983c) *Radiochim. Acta* 33, 207.
- Choppin G. R., Unrein P. J. (1963) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 387.
- Choppin G. R. y Mathur J. N., (1991) *Radiochim. Acta*, 52/53, 25.
- Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (1996) Norma: NOM-005-NUCL-1994. Diario Oficial, 16 de febrero.
- Deutsch J. W. (1997) *Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination*. Lewis Publishers. Nueva York.
- Dickson G. A., Riley J. P. (1979) *Mar. Chem.* 7, 89.
- Dolezal J. y Novák J. (1959) *Chem. Listy* 52, 582; *Chem. Abstr.* (1959) 53, 5918f; valor citado en la referencia número 4 de Nair, 1982.
- Engkwist I. y Albinsson Y. (1992) *Radiochim. Acta* 58/59, 109.
- EnvironmentalChemistry, (2003) <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Eu.html#Regulatory>.
- Environmental Protection Agency (2001) Programa EPA-454/R-01-009.
- Firsching F. H. y Brune S. N. (1991) *J. Chem. Eng. Data* 36, 93.
- Frolova U. K., Kumok V. N. y Serebrennikov V. V. (1966) *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.* 9, 176; *Chem. Abstr.* (1996) 65, 9816c.

- Fukasawa T., Kawasuji I., Toshiaki T., Sato A. y Susuki S. (1982) *Bull. Chem. Soc. Jap.* 55, 726.
- Gans P., Sabatini A. y Vacca A. (1985) *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1195.
- Grenthe I. y Tobiasson I. (1963) *Acta Chem. Scandinavica*, 17, 2101.
- Grenthe I. y Wanner H. (1985) *Guideline on Extrapolation to Zero Ionic Strength*, Report NEA-TDB-2.1, OECD Nuclear Energy Agency Data Bank, 91191 Gif-sur-Yvette, Francia.
- Grenthe I., J. Fuger, etc. (1992) en *Chemical Thermodynamic of Uranium*, editado por H. Wanner e I. Forest, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam.
- Guillaumont R., Désiré B. y Galin M. (1971) *Radiochem. Radioanal. Lett.* 8, 189.
- Haas R., Shock E. L., Sassani D. C. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 4329.
- Hartley F.R., Burgess C. y Alcock R.M. (1980) *Solution Equilibria*. Ellis Horwood Ltd. Chichester.
- Holzbecher Z., Divis L., Král M., Sucha R. y Vlacil F. (1976) *Handbook of Organic Regents in Inorganic Analysis*. J. Wiley & Sons, Nueva York.
- Irving H. M. N. H. y Khopkar P. K. (1964) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1561.
- Iturbe J.L. y Bulbulian S. (1985) *Rev. Soc. Quím. Mex.* 29, 372.
- ©IUPAC (2002) *Ionic Strength Corrections using Specific Interaction Theory*. Version 1.2 para Windows 9X, NT, 2000 y XP. Programado y diseñado por L.D.Pettit con la supervisión de I. Puigdomenech y H. Wanner Disponible al público en la siguiente dirección electrónica: <http://www.iupac.org/projects/2000/2000-003-1-500.html>
- Jiménez-Reyes M. y Solache-Ríos M. (1994) *Radiochim. Acta* 64, 201.
- Jiménez-Reyes M., Solache-Ríos M. y Rojas-Hernández A. (1999) *Radiochim. Acta* 87, 125.
- Jiménez-Reyes M., Solache-Ríos M. y Rojas-Hernández A. (2002) *J. Sol. Chem.* 31, 131.
- Keller C. y Schreck H. (1969) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1121.
- Klungness G. D. y Byrne R. H. (2000) *Polyhedron* 19, 99.
- Kragten J. (1977) *Talanta*, 24, 483.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1978) *Talanta* 25, 147.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1979) *Talanta* 26, 1105.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1980) *Talanta* 27, 1047.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1982) *Talanta* 29, 219.

- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1983a) *Talanta* 30, 134.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1983b) *Talanta* 30, 131.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1984) *Talanta* 31, 731.
- Kragten J. y Decnop-Weever L. G. (1987) *Talanta* 34, 861.
- Khopkar P. K. y Narayanankutty P. (1968) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1957.
- Khopkar P. K. y Narayanankutty P. (1971) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 495.
- Klungness G.D. y Byrne R.H. (2000) *Polyhedron* 19, 99.
- Kozachenko N. N. y Batyaev I. M (1971) *Zh. Neorg. Khim.* 16, 125.
- Lederer C. M., Hollander J. M. y Perlman I. (1968) *Tables of Isotopes*. J. Wiley & Sons: Inc. Nueva York.
- Legoux Y. M., Blain G., Guillaumont R., Ouzounian B. L. y Hussonois M. (1992) *Radiochim. Acta* 58/59, 211.
- López-González H., Jiménez-Reyes M., Rojas-Hernández A. y Solache-Ríos M. (1997) *Talanta*, 44, 1891.
- Lundqvist R. (1982) *Acta Chem. Scand.* A36, 742.
- Marin B. y Kikindai T. C. R. (1969) *Acad. Sc. Paris* 268, Serie C1-C5.
- Martell A.E. y Smith R.M. (1977) *Critical Stability Constant*, Vol. 4, Plenum Press, Nueva York.
- Menon M. P. (1981) *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 63, 283.
- M'Halla J., Chemla J., Bury R. y David F. (1988) *J. Chim. Phys.* 85, 121.
- Millero F. J. (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3123.
- Mironov V. E., Avramenko N. I., Koperin A. A., Blokhin V.V., Eike M. Yu. e Isayeb I. D. (1982) *Koord. Khim.* 8, 636; *Chem. Abstr.* 97, 440 (1982).
- Moeller T. y Kremers H. E. (1944) *J. of Phys. Chem.* 48, 395.
- Moeller T. y Fogel N. (1951) *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4481.
- Moeller T. (1946) *J. Phys. Chem.* 50, 242.
- Mohapatra P. K. y Khopkar P. K. (1989) *Polyhedron* 8, 2071.
- Morteani G. (1991) *Eur. J. Mineral.* 3, 641.
- Moucka V. y Stary J. (1961) *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 763.
- Moulin N., Hussonois M., Brillard L. y Guillaumont R. (1975) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 2521.

- Nair G. M., Keshav Ch. y Joschi J. K. (1982) *Radiochim. Acta* 30, 37.
- Olguín M. T. (1994) Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.
- Olguín M. T., Solache-Ríos M., Acosta D., Bosch P. y Bulbulian S. (1999) *Microp. Mesop. Mat.*, 28, 377.
- Oxford University (2003) http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/EU/europium_III_chloride_hydrate.html
- Pascal P. (1960) *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Tomo XV. Masson et Cie., Éditeurs. París.
- Peppard D. F., Mason G. W. y Hucher I. (1962) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 881.
- Puigdomenech I. (1999) Programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). Royal Institute of Technology. Inorganic Chemistry. 10644 Stockholm Sweden ignasi@inorg.kth.se.
- Ramírez-Bernal M.E. (1994) Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UAEM.
- Ryabchikov J. D. I. y Ryabukhin V. A. (1970) *Chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements*. Ann Arbor-Humphrey Sc. Publ. London.
- Rojas-Hernández A. y Ramírez-Silva M. T. (1992) *Educ. Quím.* 3, 106.
- Sáez P. y Caro P.A. (1998) *Rare Earths*. Cursos de verano de El Escorial. Editorial Complutense. Madrid.
- Sánchez-Ocampo A. y Jiménez-Reyes M. *Rev. Soc. Mex. Fís.* 31, 329-344 (1985).
- Schmidt K. H., Sullivan J. C., Gordon S. y Thompson R. C. (1978) *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14, 429.
- Sekine T., Sakamoto I., Sato T., Taira T. y Hasegawa Y. (1967) *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 251.
- Snoeyink V.L., Jerkins, D. (1987) *Química del agua*. Editorial Limusa, México.
- Solache-Ríos M. y Choppin G.R. VIII Simposio sobre química nuclear, radioquímica y química de radiaciones. Toluca, Mex. 9-13 de julio de 1990.
- Spahiu K. y Bruno J. (1995) *A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises*. MBT Tecnología Ambiental, Cerdanyola, España.
- Spedding F. H. y Daana A. H., Eds. (1961) *The rare earths*. J. Wiley y Sons, Inc. N.Y.

- Smith R. M. y Martell A. E. (1976) *Critical Stability Constants*. Plenum Press. New York.
- Usherenko L. N. y Shorik N. A. (1972) *Russ. J. Inorg. Chem.* 12, 1533.
- Wanner H. (1987) *Radioact. Waste Manag.* 79, 34.
- Wanner H. (1988) *Radiochim. Acta*, 44/45, 325.
- Ward M. y Welch G. A. (1956) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 395.
- White J. M., Tang P. y Li N. C. (1960) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14, 225.
- White J. M., Kelly P. y Li. N. C. (1961) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 337.
- Wood S. A. (1990) *Chem. Geol.*, 82, 159.
- Yun J., Bundschuh T., Neck V. y Kim J. (2001) *Appl. Spectr.*, 55, 273 y referencias allí citadas.

