

**DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DEL PRODUCTO
DE SOLUBILIDAD DE $\text{Ln}(\text{OH})_3$ Y EL EFECTO DE LOS IONES
CLORURO SOBRE LA HIDRÓLISIS DE LANTANO, PRASEODIMIO
Y LUTECIO EN SOLUCIONES ACUOSAS DE FUERZA IÓNICA
2 MOLAR.**

TESIS QUE PRESENTA
HILARIO D. LÓPEZ GONZÁLEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
JULIO DEL 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE QUÍMICA ANÁLITICA

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE
 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ Y EL EFECTO DE LOS IONES CLORURO SOBRE LA HIDRÓLISIS DEL
LANTANO, PRASEODIMIO Y LUTECIO EN SOLUCIONES ACUOSAS DE FUERZA
IÓNICA 2 MOLAR.

TESIS QUE PRESENTA

HILARIO DOLORES LÓPEZ GONZÁLEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

ASESOR:

Dr. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
IZTAPALAPA, MÉXICO, D.F.
JULIO 2005

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en las instalaciones de Química Analítica de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa (UAM-I) y en el Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Mi más sincero agradecimiento a los doctores:

Marcos José Solache Ríos

Melania Jiménez Reyes

del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por la asesoría de este trabajo, por su apoyo, paciencia y orientación desinteresada en mi formación profesional, pero sobre todo, por la gran amistad que me brindan. A ellos muchas gracias.

-Agradezco al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por el apoyo otorgado para la realización de estudios de doctorado.

-Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), por la realización de mis estudios de doctorado.

-Agradezco al CONACYT el apoyo financiero al través de los proyectos de investigación:

3315P “La hidrólisis de los lantánidos en medios de alta fuerza iónica”

32124E “Comportamiento químico de las tierras raras en solución”

Así como por la beca otorgada para estudios de doctorado.

-Agradezco a la Comunidad Europea al través del programa ALFA No. 94.04-5.0273.9 (proyecto “Metales y problemas medioambientales”) por la beca otorgada para mi estancia en la Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España.

A dios:

Infinitamente te doy gracias por permitirme recibir aquellas cosas grandes que has dispuesto para mí, y para que me concedas el privilegio de ver la realización de imposibles. Muchas gracias por estar presente en mi vida.

A mis padres

Pedro López Merced (+) y Sofía González Montes, con mucho cariño, muchas gracias por su apoyo y confianza.

A mi esposa:

Mónica Beltrán Plata, por su gran amor, comprensión y apoyo, que me proporciona. Te quiero mucho.

A mis hijos:

Carlos y Sofía: los quiero mucho.

A mis hermanos:

Carmen (Conchita), Juan, Bartolomé y Alicia: por su comprensión, apoyo y por los momentos de la vida compartida.

A mi suegro (+), suegra, cuñadas y cuñados

A mis tíos y primos.

AGRADECIMIENTOS

Con un sincero agradecimiento a mis asesores: Alberto Rojas Hernández, Marcos José Solache Ríos y Melania Jiménez Reyes, por sus valiosos conocimientos, dedicación y paciencia para la realización de este trabajo, y sobre todo sus orientaciones para mi vida profesional.

Al honorable miembros del jurado de este trabajo de tesis, les agradezco su paciencia, sus recomendaciones y sugerencias, que gracias a ello se elevó la calidad de este trabajo:

Dr. Rubén Arroyo Murillo

Dra. María Teresa Ramírez Silva

Dra. Leticia Lomas Romero

Dr. Marcos José Solache Ríos

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

A las Dras. Melania Jiménez Reyes, María Teresa Ramírez Silva, Leticia Lomas Romero y al Dr. Rubén Arroyo Murillo quienes evaluaron este trabajo para la recuperación de la calidad de alumno.

Al Catedrático Dr. Alfredo Mederos por sus atenciones recibidas durante mi estancia en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España.

Al Dr. Sixto Domínguez, y a todos los del Departamento de Química Inorgánica (Diego, Joaquín, Laura, Ana, Agustín, Pedro Esparza, Asunción, etc) de la Facultad de Farmacia de la Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España, gracias por su amistad y compañerismo.

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

Al Dr. Marcos José Solache Ríos por su amistad y orientación que me brinda.

A Catalina Ovalle C. por su valiosa paciencia y apoyo en leer el manuscrito.

A las Dras. Silvia Bulbulian G., Melania Jiménez Reyes, Nuria Segovia, por su gran apoyo moral, amistad, conocimientos, ayuda desinteresada y ejemplo que me brindan.

A todo el personal del Departamento de Química del ININ, especialmente a los técnicos (Benilde, Elvia y Marcelino) por su gran ayuda en el laboratorio.
A Elizabeth Teresita, Paco, Jaime, Boni, Jorge Javier, Edo. y Enrique Ordóñez, Marisela, Flor, José Luis, Juan Serrano.

Agradezco al Dr. Ignacio González Martínez por su amistad, por su alegría de ver la vida, por orientarme en los momentos difíciles.

A los Doctores Alberto Rojas, Tere Ramírez, Teresita Oropeza, Laurita, en general a todos los investigadores del Área Química Analítica y de Electroquímica por su amistad y disposición a ayudar.

A mis compañeros del Área de Química Analítica y Electroquímica, porque me distinguen con su amistad, gracias.

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

A Atanasia Monroy, por orientarme en los momentos difíciles.

A todas las personas que no he mencionado y que de alguna manera han influido en mi vida.

Sin importar el orden, a todos:

Muchas Gracias.

“Detrás de cada logro siempre hay un equipo”

Hilario

Julio 2005.

ÍNDICE

	Página
NOMENCLATURA	iv
RESUMEN	1
I INTRODUCCIÓN	3
II OBJETIVOS	4
III ANTECEDENTES	5
III.1 Generalidades del lantano, praseodimio y lutecio	5
III.2 Hidrólisis de los lantánidos	8
III.3 Constante del producto de solubilidad de $\text{Ln}(\text{OH})_3$	13
III.4 Constantes de estabilidad de LnCl^{2+}	16
III.5 Fuerza iónica	17
III.6 Métodos de medición de las constantes de hidrólisis	19
III.6.1 Método potenciométrico	20
III.6.1.1.- SUPERQUAD	22
III.6.1.2.- Número promedio de ligantes (\bar{n})	23
III.6.2 Polinomio de solubilidad (diagramas pLn-pC_H)	25
III.7 Determinación de las constantes de estabilidad de LaCl^{2+} , PrCl^{2+} , LuCl^{2+}	28
IV PARTE EXPERIMENTAL	30
IV.1 Preparación de soluciones estándares de hidróxido de sodio	31
IV.2 Preparación de otras soluciones	31
IV.3 Determinación de la relación del pC_H contra pH en los medios 2 M de NaClO_4 y 2M de NaCl	37
IV.4 Construcción de los diagramas $\text{pLn}_{(\text{ac})}\text{-pC}_H$	39
IV.4.1 Diagrama de flujo para obtener los diagramas $\text{pLn}_{(\text{ac})}\text{-pC}_H$	43
IV.5 Caracterización de la especie insoluble	42
IV.6 Titulaciones potenciométricas	44
IV.6.1 Determinación de las constantes de hidrólisis con el programa de cómputo SUPERQUAD	45
IV.6.2 Determinación de las constantes de hidrólisis con el número promedio de ligantes (\bar{n})	46
IV.7 Diagrama de flujo del método potenciométrico	48

V	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
V.1	Caracterización del precipitado obtenido por la hidrólisis del lantano	49
V.2	Determinación de $\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación de los hidróxidos de La, Pr y Lu en 2M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$ mediante los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$ (Método A)	52
V.3	Determinación del $\log K_{ps}^*$ de $Ln(OH)_3$ y $\log \beta_1^*$ de La, Pr y Lu con el polinomio de solubilidad (Método B) en 2M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$	59
V.4	Comparación del $\log K_{ps}^*$ de los hidróxidos de La, Pr y Lu en los medios estudiados	61
V.5	Determinación del $\log K_{ps}^*$ y $\log \beta_1^*$ del lutecio a diferentes concentraciones	62
V.6	$\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación de los hidróxidos de La, Pr y Lu en función de la densidad de carga	67
V.7	Cálculo de la solubilidad del La, Pr y Lu	70
V.8	Titulaciones potenciométricas para determinar la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu en 2 M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$	77
V.8.1	Determinación de la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu con SUPERQUAD en los medios 2 M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$	80
V.8.2	Determinación de la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu con la ecuación del número promedio de ligantes (\bar{n}) en los medios 2 M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$	81
V.9	Comparación de los valores de $\log \beta_1^*$ de La, Pr y Lu determinados con diferentes métodos en los medios estudiados	83
V.10	$\log \beta_1^*$ de La, Pr y Lu en función de la densidad de carga (z^2/r)	86
V.11	Determinación de las constantes de estabilidad de la especie $LnCl^{2+}$	88
VI	CONCLUSIONES	90
VI.1	Perspectivas del trabajo	91
	ANEXO 1. RADIATIVIDAD	
A.1	Radiactividad	92
A.2	Reacciones nucleares	94
A.3	El reactor nuclear Triga Mark III	96
A.4	Crecimiento radiactivo (producción de radioisótopos)	99

A.5	Decaimiento radiactivo del ^{140}La , ^{142}Pr y ^{177}Lu	101
A.6	Detección de la radiación gamma	103
A.7	Detectores de centelleo	103
A.8	Detectores semiconductores	104
	Referencias	106

NOMENCLATURA

Símbolos	Definición
pC_H	-log de la concentración de los iones hidronio (para corregir medidas potenciométricas)
pH	-log de la concentración de los iones hidronio (medidas potenciométricas)
pLn	-log de la concentración del lantánido
(ac)	Acuoso
(s)	Sólido
(sat)	Saturación
$[]_i$	Indican concentración inicial en molaridad (M)
β_1^*	Primera constante de hidrólisis (balanceada con $[H^+]$), determinada en 2M de $NaClO_4$
$\beta_1^{*/}$	Primera constante de hidrólisis (balanceada con $[H^+]$), determinada en 2M de $NaCl$
β_1	Primera constante de hidrólisis (balanceada con $[OH^-]$)
$\beta_{1,Cl}$	Primera constante de estabilidad con iones cloruro
K_{ps}^*	Constante del producto de solubilidad (balanceada con $[H^+]$)
$K_{ps}^{*/}$	Constante del producto de solubilidad (balanceada con $[H^+]$) determinada en 2M de $NaCl$
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad (balanceada con $[OH^-]$)
K_i	Producto de ionización a lo largo de un intervalo de pC_H
Ln	Símbolo genérico para los lantánidos
\bar{n}	Número promedio de ligantes

$U_{\bar{n}}$	Suma de los residuales al cuadrado del número promedio de ligantes calculado menos el experimental, $\Sigma(\bar{n}_{\text{calc}} - \bar{n}_{\text{exp}})^2$
U_{pLn}	Suma de los residuales al cuadrado del logaritmo inverso de la concentración del lantánido calculado menos el experimental, $\Sigma(\text{pLn}_{\text{calc}} - \text{pLn}_{\text{exp}})^2$
χ^2	Ji cuadrada
r	Radio iónico
I	Fuerza iónica
C_i	Concentración molar de los iones existentes
Z	Número atómico
A	Número de masa
n	Neutrones
α	Partícula alfa
β^+	Partícula beta positiva o positrón
β^-	Partícula beta negativa o electrón
γ	Radiación gamma
λ	Constante de decaimiento
RX	Rayos X
f	Fisión
C.E.	Captura electrónica
T.I.	Transición isomérica

Summary

The behavior of lanthanum(III), praseodymium(III), and lutetium(III) was studied in 2 M NaClO_{4(aq)} and 2 M NaCl_(aq) at 303 K and free-CO₂ conditions. Solubility diagrams (pLn_(aq)-pC_H) were obtained by means of a radiochemical method. The pC_H borderlines of saturation and unsaturation zones of the solutions and solubility product constants for Ln(OH)₃ were determined from these diagrams. The fitting of the solubility equation to the experimental values of pLn_(aq)-pC_H diagrams allowed the calculation of the first hydrolysis and solubility product constants. Independently, the stability constants for the first species of hydrolysis were determined by means of pH titrations, the data were treated with the program SUPERQUAD and fitted to the mean ligand number equation.

The stability constants for the species LnCl²⁺ were as well calculated in 2M ionic strength and 303K from the hydrolysis constant values obtained in both perchlorate and chloride media.

The values obtained for La, Pr and Lu were:

$\log K_{ps}^*$: 21.11±0.09, 19.81±0.11 and 18.10±0.13 in 2M NaClO₄

$\log K_{ps}^{*/}$: 22.22±0.09, 21.45±0.14 and 18.52±0.29 in 2M NaCl

$\log \beta_1^*$: -8.64 ±0.02, -8.37 ± 0.01 and -7.95 ± 0.11 in 2M NaClO₄

$\log \beta_1^{*/}$: -9.02 ±0.11, -8.75 ± 0.01 and -8.12 ± 0.03 in 2M NaCl and the values for $\log \beta_{1,Cl}$ were -0.0255, -0.155 and -0.758, respectively.

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de los iones trivalentes, lantano, praseodimio y lutecio en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl a 303 K y en condiciones libres de CO₂. Se obtuvieron los diagramas de solubilidad (pLn_(ac)-pC_H), mediante un método radioquímico, y a partir de ellos se establecieron los valores de pC_H que limitan las zonas de saturación y no-saturación de las soluciones. Esos diagramas permitieron, además, calcular las constantes del producto de solubilidad de Ln(OH)₃. Se ajustaron los datos experimentales con la ecuación del polinomio de solubilidad, lo que permitió calcular los valores de las constantes del producto de solubilidad de Ln(OH)₃ y determinar las primeras constantes de hidrólisis. Las constantes de estabilidad de las primeras especies de hidrólisis de los elementos mencionados, se determinaron comparativamente con dos equipos mediante titulaciones potenciométricas, cuyos datos fueron tratados con el programa de cómputo SUPERQUAD y con el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del número promedio de ligantes.

Los valores de las constantes de hidrólisis obtenidos en los medios 2M de perclorato y cloruro, permitieron calcular las constantes de estabilidad de las especies LnCl²⁺.

Los valores obtenidos para La, Pr y Lu son:

$$\log K_{ps}^* : 21.11 \pm 0.09, 19.81 \pm 0.11 \text{ y } 18.10 \pm 0.13 \text{ en } 2M \text{ NaClO}_4$$

$$\log K_{ps}^{*/} : 22.22 \pm 0.09, 21.45 \pm 0.14 \text{ y } 18.52 \pm 0.29 \text{ en } 2M \text{ NaCl}$$

$$\log \beta_1^* : -8.64 \pm 0.02, -8.37 \pm 0.01 \text{ y } -7.95 \pm 0.11 \text{ en } 2M \text{ NaClO}_4$$

$$\log \beta_1^{*/} : -9.02 \pm 0.11, -8.75 \pm 0.01 \text{ y } -8.12 \pm 0.03 \text{ en } 2M \text{ NaCl} \text{ y los valores de } \log \beta_{1,Cl} \text{ son } -0.0255, -0.155 \text{ y } -0.758, \text{ respectivamente.}$$

I. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de la tecnología nuclear, uno de los problemas más importantes es el manejo y almacenamiento seguro del combustible nuclear gastado, ya que casi todos los países del mundo producen algún tipo de residuo radiactivo, ya sea de aplicaciones industriales y/o médicas o por sus instalaciones nucleares. Existe además el problema de elegir los lugares más adecuados para el confinamiento o almacenamiento del combustible nuclear gastado, el cual se ha tratado de solucionar en algunos países, mediante el uso de minas de sal en donde existen globos de agua (salmuera), o bajo tierra que pueden estar en contacto con aguas subterráneas. Muchos de estos confinamientos presentan problemas, tales como infiltración del agua de lluvia, o la existencia de pequeñas cantidades de agua que fluyen (varios litros por día). Desde aquí, se ve la importancia de conocer la química de soluciones, es decir, el comportamiento en solución de estos residuos. En particular, las reacciones de hidrólisis deben tenerse en cuenta, porque están relacionadas directamente con la movilidad de los iones, y por lo tanto, con su migración desde los sitios de almacenamiento hacia la geo y la biosfera. Hoy en día, todavía se carece de información esencial sobre el comportamiento químico de todos los elementos que forman parte de esos residuos, entre ellos los lantánidos; sobre todo en lo relacionado con la formación de complejos de estos elementos por ligantes hidrófilos, en soluciones casi neutras y en medios de fuerza iónica alta. Las reacciones de hidrólisis dependen fuertemente del medio en el que se efectúan, la fuerza iónica, el pH del medio, la concentración del elemento y la temperatura son parámetros que rigen esas reacciones. En este trabajo se determinaron las constantes de hidrólisis, en medios de fuerza iónica alta y en diferentes medios (2M de NaClO_4 y 2M de NaCl) pero manteniendo constantes los demás parámetros y en ausencia del CO_2 del ambiente. Las reacciones de hidrólisis de los lantánidos, dan lugar a la formación de especies

solubles e insolubles, de allí el interés de determinar sus constantes de equilibrio de formación y precipitación, que 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 residuos.

Cuando los medios de fuerza iónica están constituidos por sales que no son inertes, tal como el cloruro de sodio de la salmuera y del agua de mar, pueden dar lugar a la formación de reacciones colaterales, que provocan la formación de especies LnCl_j^{3-j} . De allí la importancia de determinar la constante de estabilidad ($\log\beta_{1,\text{Cl}}$) de esas especies. Los datos publicados hasta ahora, sobre la primera constante de hidrólisis ($\log\beta_1^*$), las constantes del producto de solubilidad de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ($\log K_{\text{ps}}^*$) y las constantes de estabilidad ($\log\beta_{1,\text{Cl}}$) de los lantánidos, son generalmente diferentes, aun en condiciones parecidas. Por esto, se necesitan más datos en este campo para entender el comportamiento químico de estos elementos en diferentes medios. Debido a diferencias como éstas, la IUPAC ha indicado verificar los datos referentes a las constantes de hidrólisis mediante el uso de por lo menos dos métodos.

Ante este panorama, los objetivos de este trabajo fueron:

Objetivo general: conocer el comportamiento químico del lantano, del praseodimio y del lutecio en medios acuosos 2M de NaClO_4 y 2M de NaCl .

Los objetivos específicos son:

- 1.- Conocer las constantes de hidrólisis, el producto de solubilidad y las constantes de estabilidad de los complejos LnCl^{2+} del lantano, del praseodimio y del lutecio, en los medios de fuerza iónica 2 M de perclorato de sodio y 2 M de cloruro de sodio, a 303 K.
- 2.- Utilizar el método potenciométrico tradicional y radioquímico en dos equipos independientes y con varios tratamientos de datos.

III. ANTECEDENTES

III.1 Generalidades del lantano, praseodimio y lutecio⁽¹⁻⁴⁾

El lantano, el praseodimio y el lutecio pertenecen a los elementos de las tierras raras que muestran propiedades singulares derivadas de su configuración electrónica y que son caracterizados por los orbitales $4f$.⁽¹⁾ El lantano es el primero, el praseodimio el tercero y el lutecio el último de la serie. Las tierras raras como grupo, constituyen el 0.008 % en peso de la corteza terrestre.⁽²⁾ Los minerales que contienen lantánidos son: la monacita, la bastnasita, la xenotima, la gadolinita, la alanita y la euxenita, los cuales ocurren en las regiones de rocas ígneas.⁽²⁾

La configuración electrónica de los iones⁽¹⁾ Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{La} \dots \text{Lu}$) es $[\text{}^{54}\text{Xe}]4f^n 5s^2 5p^6$ ($n = 0-14$); después del lantano⁽³⁾ ($4f^0$) los electrones que se van adicionando progresivamente para completar el número atómico de los elementos son adicionados al nivel $4f$. Esta capa se llena hasta su capacidad máxima antes de que comiencen a llenarse los orbitales $5d$ sin alterar el arreglo $5s^2 5p^6$ ($5d^1 6s^2$). Los orbitales $4f$ son orbitales más internos que los orbitales $5s$ y $5p$, por lo que la subcapa $5s^2 5p^6$ ($5d^1 6s^2$) protege los electrones $4f$ de interacciones externas⁽¹⁾ (efecto pantalla). Este hecho es muy interesante⁽⁴⁾, ya que, el aumento del número atómico del lantano al lutecio, no va acompañado de un aumento de los radios atómicos o iónicos, sino de una disminución. Este fenómeno es llamado contracción lantánida, el cual determina muchas de las propiedades o conducta química de los iones Ln^{III} (debido a la pequeña diferencia de energía que distingue a los electrones $4f$ de los electrones $5d$ ^(3,4)). La pequeña disminución del radio de los lantánidos,⁽⁴⁾ explica el porqué la fuerza de sus respectivos hidróxidos sigue un orden inverso al normal. Los elementos de las tierras raras en soluciones acuosas son acuocaciones que tienen asociado un cierto número de moléculas de agua en la esfera de coordinación primaria.⁽¹⁾ El número de hidratación depende de la concentración de la solución, y de la naturaleza de los contra-iones,

entre otras condiciones. Las especies encontradas como probables para los lantánidos en el estado sólido son $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ y puede esperarse que éstas mismas se encuentren en solución. Así, sales del tipo $\text{LnX}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{BrO}_3, \text{EtSO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) contienen iones $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, donde la coordinación del metal es trigonal prismática tricafeada, establecida por estudios de difracción de RX. El complejo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiene número de coordinación 9, los complejos $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ presentan números de coordinación 8 y 7 respectivamente; y la especie $[\text{LuI}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$, tiene número de coordinación 8.

En sus complejos, los lantánidos trivalentes se comportan como ácidos duros y reaccionan con bases duras, como el oxígeno⁽¹⁾.

Particularizando, en la Tabla 1, se encuentran algunas propiedades del lantano, del praseodimio y del lutecio. El lantano⁽⁵⁾ que da nombre a la serie de las tierras raras, es un metal blanco plateado, maleable, dúctil y bastante blando (se corta con un cuchillo). Se oxida superficialmente en el aire de forma muy rápida y reacciona directamente con el agua, tanto en frío (lentamente) como en caliente (rápidamente), y con muchas otras sustancias. El metal reacciona directamente con: carbono, nitrógeno, boro, selenio, silicio, fósforo, azufre y con los halógenos. El praseodimio metálico es amarillento y forma una capa de óxido, cuando se expone al aire húmedo. Este elemento presenta dos estados de oxidación: +3 y +4; de los cuales el primero es el característico en soluciones acuosas.^(3,6) El lutecio es un metal pesado blanco plateado, relativamente estable al aire, es el más costoso, debido a que es más difícil de preparar.⁽⁵⁾

El lantano fue descubierto en 1839 por el sueco Carl Mosander, el praseodimio por el austriaco Auer von Welsbach en 1885 y el lutecio por el francés Georges Urbain en 1907.^(1,7) La estructura de los iones tripositivos, resulta de la pérdida de dos electrones *s* y uno de *f* o de *d*, de tal manera que la corteza electrónica del ion tiene por límite el subnivel *p*.⁽⁴⁾ La configuración electrónica de los iones tripositivos está

formada por electrones agregados al xenón: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6$.

Tabla 1. Algunas propiedades del lantano, praseodimio y lutecio.

Ln^{3+}	Significado	color	Banda Absorción (nm) en el visible	Z	P. M. (g/mol)	C. E. Ln^{3+}	R.I.(Å) N C: 8	Z^2/r
La	Esconder	incoloro	Ninguna	57	138.92	$5s^2 5p^6$	1.16	7.76
Pr	gemelo verde	verde	444.5, 469.0, 482.2, 588.5	59	140.92	$4f^2 5s^2 5p^6$	1.126	7.99
Lu	Nombre antiguo de París	incoloro	Ninguna	71	174.99	$4f^{14} 5s^2 5p^6$	0.977	9.21

Z = Número atómico, $P.M$ = peso molecular (g/mol), $C. E.$ = configuración electrónica de Ln^{3+} , $R.I.$ = radio iónico, nm = nanómetros, Å = Angstrom.

Se conocen⁽⁵⁾ 37 isótopos del lantano y en la naturaleza existen el ^{139}La de 99.91% en abundancia y el ^{138}La emisor beta/gamma con una vida media de 1.1×10^{11} años. Existen 38 isótopos del praseodimio y en la naturaleza sólo se presenta el ^{141}Pr , emisor de radiación alfa con vida media de 2×10^{16} años y, por último, se conocen 33 isótopos del lutecio y en la naturaleza se observa el ^{175}Lu de 97.41% y el ^{176}Lu emisor beta/gamma con una vida media de 2.1×10^{10} años.^(5,8) Otro isótopo importante del praseodimio⁽⁹⁾ es el ^{144}Pr , emisor beta de vida media de 12.27 minutos, hijo del ^{144}Ce de 290 días de vida media, este último se forma por fisión del ^{235}U con rendimiento del 0.3%; por emisión beta el ^{144}Ce decae a ^{144}Nd de vida media de 2.5×10^{15} años. Los isótopos padre e hijo establecen un equilibrio secular (la radiactividad del ^{144}Ce es constante durante el tiempo en la que la radiactividad del ^{144}Pr decae muchas veces, por lo que la velocidad de formación de ^{144}Pr resulta constante y el equilibrio se establece cuando la razón del número de núcleos del padre y del hijo es igual a la razón de sus vidas medias (en mezcla con su progenitor el ^{144}Pr decae a la vida media del ^{144}Ce y por consiguiente decaen a la del ^{144}Nd), por lo que estos isótopos forman parte de los productos de fisión del ^{235}U . El ^{140}La y el ^{143}Pr son productos de fisión del uranio⁽⁸⁾. Todos estos isótopos

forman parte de los residuos radiactivos, que necesitan ser confinados en medios de alta seguridad.

El objetivo principal del manejo de los residuos radiactivos es la protección efectiva del público y de la biosfera.⁽¹⁰⁾ Se sabe que las tierras raras se absorben lentamente por los pulmones y tienden a concentrarse en el hígado y en el esqueleto y ahí pueden pasar años antes de que se eliminen completamente.⁽¹¹⁾

Los residuos radiactivos entre los que se encuentran los lantánidos, los actínidos y los productos de fisión, pueden entrar en contacto con medios acuosos, ya sea en laboratorios donde se realiza su investigación, o en sus confinamientos. Algunos confinamientos de residuos son el fondo del mar y algunas minas de sal, donde suelen presentarse globos de salmuera. Allí 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⁽¹¹⁾. Por esta razón, además del conocimiento como investigación fundamental, es necesario conocer el comportamiento químico en solución de estos elementos, sobre todo con ligantes hidrófilos, en medios de fuerza iónica alta y en diferentes medios. Una manera de conocer el comportamiento químico de las especies en solución de estos residuos, es a través de la determinación de las constantes de hidrólisis y de las constantes del producto de solubilidad de los hidróxidos de lantano, praseodimio y lutecio.

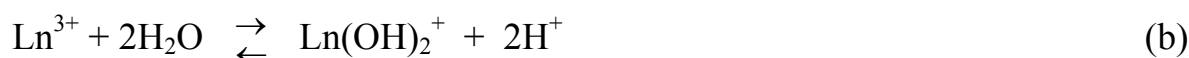
III.2 Hidrólisis de los lantánidos.⁽¹²⁾

La hidrólisis, es decir, la reacción de una especie, tal como un ion metálico, con los iones del agua, así como las reacciones redox y la formación de complejos con los iones carbonato, son algunas de las reacciones críticas que controlan el comportamiento de los lantánidos en soluciones acuosas. Las reacciones de hidrólisis⁽¹²⁾ son mucho más comunes en los cationes, porque muchos iones metálicos duros forman uniones fuertes con ligantes que contienen oxígeno y con iones OH⁻,

que están presentes en el agua en concentraciones que pueden variar de > 1 a $< 10^{-14}$ M, como resultado de la pequeña constante de autoprotólisis del agua.

Los productos de hidrólisis solubles son importantes en sistemas en donde las concentraciones de los cationes son relativamente bajas y el intervalo de pH amplio. En esas condiciones, dichas especies pueden afectar profundamente el comportamiento químico del metal.

La hidrólisis de los lantánidos se representa mediante las ecuaciones de equilibrio químico tales como:



En el presente trabajo se hace caso omiso de las especies polinucleares, debido a que la concentración de los lantánidos fue de 1.0×10^{-4} M.⁽¹²⁾

Se pueden definir las constantes de formación K, de las especies solubles de manera que:

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

$$K_{1,2\text{H}} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Ln}^{3+}]} \quad (2)$$

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

Y, con base en ellas, se pueden obtener las constantes globales o acumulativas de formación:

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

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

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

Las constantes de hidrólisis de esos elementos reportadas en la literatura,^(12,13,14-30) (Tabla 2), presentan diferencias en sus valores, por lo que una descripción completa del comportamiento hidrolítico no es posible. La diferencia en sus valores se puede atribuir principalmente al hecho de que la mayoría de las investigaciones se han realizado con soluciones concentradas del elemento y en intervalos pequeños de pH. El método más usual ha sido el potenciométrico,^(13,14,17,18,19,21,23-25,29,30) aunque R. Guillaumont et al.⁽¹⁶⁾ y Mohapatra y Khopkar⁽²⁶⁾ utilizaron la extracción con disolventes.

En estudios previos sobre la determinación de las constantes de hidrólisis de los lantánidos, se ha observado la formación de un precipitado a valores de $pC_H > 6$.⁽³¹⁾ De acuerdo con esto, uno de los principales problemas para determinar las constantes de hidrólisis de los elementos es conocer el intervalo de pC_H sobre el cual los productos de hidrólisis son solubles;⁽¹²⁾ sobre todo cuando los datos del método potenciométrico se procesan con un programa de cómputo diseñados para especies solubles, tal como SUPERQUAD.⁽³²⁾ La presencia de esos precipitados se puede prever a través del estudio de los diagramas pLn (logaritmo inverso de la concentración del lantánido disuelto) como una función del pC_H (logaritmo inverso de la concentración de iones hidrógeno). Esos diagramas muestran el límite de precipitación del metal y en ellos se pueden identificar las regiones que indican la formación de diferentes especies, de acuerdo con las condiciones experimentales.

Tabla 2. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio trivalentes.

Referencia	Método; T, K	I, M	Medio	[Ln ³⁺], M	log β ₁ [*]		
					La	Pr	Lu
Frolova et al., 1966 ⁽¹³⁾	P; 298	0.3 0.02	NaClO ₄ Ba(OH) ₂	0.004-0.009 Ln(ClO ₄) ₃	-10.94	-9.45	-8.10
Klungness et al., 2000 ⁽¹⁴⁾	P; 298	0.7	NaClO ₄	0.01-0.1	-9.12±0.02	-8.62±0.06	-7.57±0.05
Baes y Mesmer 1976 ⁽¹²⁾	R E, 298	0	NR	NR	-8.5	-8.1	-7.6
Smith y Martell, 1976 ⁽¹⁵⁾	RE; 298	0.3	NR	NR	-9.33	-8.82	-8.17
Guillaumont et al., 1971 ⁽¹⁶⁾	EXD; 298	0.1	LiClO ₄	10 ⁻⁷	-7.4	-7.1	-3.5
T. Moeller, 1946 ⁽¹⁷⁾	P; 298	0.05	Ln ₂ (SO ₄) ₃	0.05 0.001	-8.12 -10.0	-9.0	NR
Burkov et al., 1982 ⁽¹⁸⁾	P; 298	3	NaClO ₄	0.2-0.8 Ln(ClO ₄) ₃	-10.36±0.06	-9.56±0.03	NR
Usherenko et al., 1972 ⁽¹⁹⁾	P; 298	0.05	NaCl/NaClO ₄	0.005 Ln(ClO ₄) ₃	-9.06±0.09	NR	-7.66±0.03
Biederman y Ciavata et al., 1961 ⁽²⁰⁾	NR	3	LiClO ₄	NR	-9.92	NR	NR
Amaya et al., 1973 ⁽²¹⁾	P; 298	3	LiClO ₄	NR	-10.04	NR	NR
Kragten y Decnop., 1987 ⁽²²⁾	MG, 294.5	1	NaClO ₄	La(ClO ₄) ₃	-8.6	NR	NR
Kraus, 1955 ⁽²³⁾	NR	0.1	NR	NR	-8.3	NR	NR
Wheelwright, 1953 ⁽²⁴⁾	P; 293	0.1	La, nitrato	NR	-8.4	NR	NR
Ciavata et al., 1989 ⁽⁶⁾	P; 333	3m	LiClO ₄	[0.03-1m]	NR	-8.74±0.01	NR
Tobías y Garrett 1956 ⁽²⁵⁾	P; 298	3	NaClO ₄ /LiCl O ₄	NR	NR	-8.5	NR
Mohapatra y Khopkar, 1989 ⁽²⁶⁾	EXD; 303	0.01	Buffer de acetato	10 ⁻⁶	NR	NR	-3.10±0.1
Khopkar, 1989 ⁽²⁷⁾	Cond; 298	0.01	NR	NR	NR	NR	-6.67±0.1
M'Halla et al., 1988 ⁽²⁸⁾	Cond.; 298	0.001 5	HCl/Lu ³⁺	2.5 X 10 ⁻³	NR	NR	< -9.0
Ramírez-García, et al, 2003 ^(29,30)	P; 303	1	NaCl	1 X 10 ⁻⁴	-8.87±0.03	-8.58±0.02	-8.12±0.02

Método: P, potenciometría, EXD, extracción con disolventes, M G, método gráfico, R E, Relación Empírica, NR, no reportado, Cond., conductimetría.

Kragten⁽³³⁾ ha determinado estos diagramas para algunos lantánidos en condiciones específicas.

En general, en una solución acuosa saturada, existe un equilibrio dinámico heterogéneo entre las fases disueltas y no disueltas, que expresa una igualdad en la velocidad de precipitación de los iones del soluto y de su disolución. El producto de solubilidad ($*K_{ps}$)⁽³⁴⁾ es la constante de equilibrio para la reacción en la que una sal sólida se disuelve, liberando sus iones constituyentes a la solución.

III.3 Constante de producto de solubilidad de $\text{Ln}(\text{OH})_3$

En general, cuando la concentración total de las especies químicas que contienen a Ln es mayor que su solubilidad, éste precipita. Por consiguiente, la formación de precipitado debe buscarse a lo largo de un intervalo de pC_H .

La formación de especies insolubles tales como $\text{Ln}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, es una característica de los lantánidos:



El equilibrio de solubilidad del producto iónico de esta especie se representa como:



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

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = \frac{[\text{Ln}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} K_{\text{w}}^3 \quad (7)$$

En este trabajo definimos K_{ps}^* ($K_{1,\text{H}}$) a los balanceados con H^+ y K_{ps} ($K_{1,\text{OH}}$) a los balanceados con OH^- .

Se llama solubilidad de un compuesto a la suma de las concentraciones de las especies disueltas en una solución y se representa:

$$s \equiv \sum_{i=0}^n \left[\text{Ln}(\text{OH})_i^{3-i} \right]_{\text{sat}} \quad (8)$$

Durante una titulación típica de un lantánido con hidróxido de sodio, la concentración total del lantánido en solución se puede calcular por un método radioquímico.

Tabla 3. Datos de la literatura sobre el producto de solubilidad de los hidróxidos de lantano, praseodimio y lutecio.

Referencia	Método; T, K	I, M	Medio	logK _{ps} (log K _{ps} [*])		
				La	Pr	Lu
Moeller y Kremers, 1944 ⁽³⁵⁾	P; 298	0.1	Ln(NO ₃) ₃	-18.96	-19.11	-18.96
			Ln ₂ (SO ₄) ₃	-20.08	-19.52	-19.37
			Ln(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	-23.41	-24.51	-23.47
			promedio	-19.0	-19.57	-23.60
Moeller y Vogel, 1951 ⁽³⁶⁾	P; 298	0.05	Ln(ClO ₄) ₃	-23.2	-18.17	-23.72
Baes y Mesmer 1976 ⁽¹²⁾	R E, 298	0	NR	(20.3)	(19.5)	(14.5)
Smith y Martell, 1976 ⁽¹⁵⁾	RE, 298	0	NR	-20.7	-21.5	-26.1
Ramírez-García, et al, 2003 ^(29,30)	P; 303	1	NaCl	(21.15)	(19.75)	(17.63)
Buckley y Hartley, 1944 ⁽³⁸⁾	P; 298		NR	-19.0	-19.6	NR
Latimer, 1938 ⁽³⁹⁾	Estimación 298	NR	NR	-20.0	NR	-26.0
Akserud y Ermolenko, 1962 ⁽⁴⁰⁾	P; 298	NR	NR	-21.5	NR	-25.3
Kragten et al., 1987 ⁽²²⁾	MG, 294.5	1	NaClO ₄	(22.8)	NR	NR
Ziv Shestakova, 1965 ⁽⁴¹⁾	Precipitado fresco	0.38	NaNO ₃	-19.19, (22.8)	NR	NR
Spivakovskii, et al 1959 ⁽⁴²⁾	P; 298	NR	NR	-20.46	NR	NR
Melocke y Vratny, 1959 ⁽⁴³⁾	Precipitación	0.1	NR	(23.5) (23.2)	NR	NR
Orhanovic et al., 1966 ⁽⁴⁴⁾	NR 293	NR	NR	-20.0	-22.3	NR
Kolthof y Elmquist, 1931 ⁽⁴⁵⁾	Digestión, precipitado viejo, 298	NR	NR	-21.04	NR	NR
Buchenko et al., 1970 ⁽⁴⁶⁾	Determinación de pH	0	Sulfato	(20.0)	NR	NR
Akserud y Akrameeva, 1962 ⁽⁴⁷⁾	Precipitado (100 días), 298	0	NR	NR	NR	-26.65
Akserud y Akrameeva, 1962 ⁽⁴⁸⁾	Precipitado (150 días), 298	0	NR	NR	NR	-26.99
Kovalenko et al., 1968 ⁽⁴⁹⁾	Voltametría, 293		NR	NR	NR	-26.85

Método: P, potenciometría, M G, método gráfico, R E, Relación Empírica, NR; no reportado. Datos recopilados en el trabajo de Ramírez-García et al.^(29,30)

La constante del producto de solubilidad para los hidróxidos de lantano, de praseodimio, de lutecio y otros lantánidos se ha reportado a dilución infinita (Baes y Mesmer⁽¹²⁾, Moeller y Vogel⁽³⁶⁾, Smith y Martell⁽¹⁵⁾) y en varios medios de fuerza iónica (Moeller y Kremers⁽³⁵⁾, Moeller y Vogel⁽³⁶⁾). Estos estudios normalmente se han hecho con precipitados de los hidróxidos frescos, cuyo producto de solubilidad suele ser más alto que el de su correspondiente hidróxido envejecido, entre otras razones porque las partículas de éste son más grandes (Yun et al⁽³⁷⁾). En la Tabla 3, se muestran algunos valores de K_{ps}^* y K_{ps} que se encuentran en la literatura, de los hidróxidos de los lantánidos en varios medios. Entre los métodos utilizados se encuentran: La precipitación, las relaciones empíricas, el método gráfico a través de diagramas $p\text{Ln}_{(ac)}-pC_H$ y el más utilizado, la titulación potenciométrica. Con este último método se ha determinado generalmente la constante del producto de solubilidad de precipitados frescos pero también la de precipitados envejecidos; como los utilizados por Buchenko et al.,⁽⁴⁶⁾ con un tiempo de envejecimiento de 24 horas para el lantano y los empleados por Akselrud y Akhrameeva⁽⁴⁷⁾, con un tiempo de 100 y 150 días, para el hidróxido de lutecio.

Kragten y Decnop-Weever^(22,33,50-56) realizaron estudios donde aplicaron los diagramas $pM_{(ac)}-pC_H$, a través de los sistemas de equilibrio ion metálico-hidróxido de los elementos cerio (III), samario (III), gadolinio (III), iterbio (III), erbio (III), neodimio (III) y lantano (III). Todos ellos fueron estudiados en medio 1 M de perclorato de sodio, a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. Mediante los diagramas $pM_{(ac)}-pC_H$ ellos determinaron las constantes de hidrólisis y las constantes del producto de solubilidad de cada elemento por espectrofotometría y con precipitados recién preparados (frescos). Para los casos del Ce(III), Sm(III) y Nd(III), las constantes de estabilidad de especies

polinucleares fueron también determinadas. En esos estudios, el praseodimio y el lutecio no fueron incluidos.

Como podemos observar en la Tabla 3, los datos reportados en la literatura sobre las constantes del producto de solubilidad de los hidróxidos de La, Pr y Lu, han sido obtenidos en medios de fuerza iónica ≤ 1 M por lo que resulta interesante conocer esos parámetros en medios de fuerza iónica alta.

III.4 Constantes de estabilidad de LnCl^{2+} .

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 la elevada concentración de los iones cloruro en esos medios (Wood⁽⁵⁷⁾).

Las constantes de estabilidad de esos complejos se han determinado normalmente en medios concentrados y se han reportado varios valores en la literatura (Wood⁽⁵⁷⁾, Hass et al.⁽⁵⁸⁾, Millero⁽⁵⁹⁾, Smith y Martell⁽¹⁵⁾, Peppard et al.⁽⁶⁰⁾, Akserud y Ermolenko⁽⁴⁰⁾, Goto y Smutz⁽⁶¹⁾ entre otros). Los datos de la literatura sobre la naturaleza y el comportamiento termodinámico de esos complejos inorgánicos, que incluyen al cloruro como ligando, fueron revisados por Hass et al.⁽⁵⁸⁾ y Millero.⁽⁵⁹⁾ Las constantes de equilibrio para varios valores de presión y temperatura (373-973 K) han sido calculadas (Hass et al.⁽⁵⁸⁾ y Millero⁽⁵⁹⁾) y la estabilidad de los complejos con iones cloruro, parece aumentar con la temperatura. En la Tabla 4 se han incluido los valores encontrados en la literatura sobre las constantes de estabilidad ($\beta_{\text{Ln,Cl}}$) de los complejos LnCl^{2+} , los métodos utilizados han sido: el cálculo por extrapolación, la extracción con disolvente y el potenciométrico. El sistema acuoso que incluye Ln^{3+} , LnCl^{2+} y Cl^- se puede estudiar midiendo la concentración del Ln^{3+} o del LnCl^{2+} como una función de la concentración de los iones cloruro en la solución.

Como se observa en la Tabla 4, existen diferencias en sus valores, debido a las condiciones experimentales a las que fueron obtenidos, por lo que no se puede tener una idea general del comportamiento químico de estos elementos en diferentes medios.

Tabla 4. Datos de la literatura sobre la constante de estabilidad de LnCl^{2+} del lantano, praseodimio y lutecio.

Referencia	Método;T, K	I, M	Medio	$\log \beta_{1,\text{Cl}}$		
				La	Pr	Lu
Wood, 1990 ⁽⁵⁷⁾	C. E.; 298	0	NR	0.48	0.44	0.23
Hass, et al., 1995 ⁽⁵⁸⁾	C. E.; 298	0	NR	0.28	0.32	-0.03
Millero, 1992 ⁽⁵⁹⁾	C. E.; 298	0	NR	-0.2	NR	-0.35
Smith y Martell, 1976 ⁽¹⁵⁾	NR	1	NaClO_4	-0.1	-0.01	-0.4
Peppard et al., 1962 ⁽⁶⁰⁾	EXD; 298	1	HClO_4	-0.097	-0.046	1.45
Akserud y Ermolenko, 1962 ⁽⁴⁰⁾	EXD; 298	1	HClO_4	-0.046	-0.046	-0.398
Goto y Smutz, 1965 ⁽⁶¹⁾	P; 298	1	NaClO_4	0.2	0.199	NR

Método: C. E., cálculo por extrapolación, EXD, extracción con disolventes, P, potenciometría, NR, no reportado.

Para determinar los valores de $\log \beta_{1,\text{Cl}}$, de cada uno de los elementos estudiados en este trabajo, se tomaron en cuenta los valores de la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu de los medios 2M de NaClO_4 y 2M de NaCl . El procedimiento de cálculo se muestra más adelante.

III.5. Fuerza iónica.⁽⁶²⁻⁶⁵⁾

El comportamiento de los iones en una disolución depende de la composición iónica total de la misma, la cual se expresa por su fuerza iónica:⁽⁶²⁾

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (9)$$

donde I = fuerza iónica, C_i = concentración molar de los iones existentes y Z_i = carga iónica de los iones existentes.

La característica fundamental⁽⁶³⁾ de las sales que se adicionan a un medio para imponer la fuerza iónica y mantenerla constante es que sean inertes; pues no deben tomar parte en el equilibrio químico. La disociación iónica aumenta con la fuerza iónica y se ejerce una atracción menor entre el anión y el catión.⁽³⁴⁾

Feldman⁽⁶⁴⁾ observó que el pH de una solución buffer 0.05 M de ftalato ácido de potasio cambió desde 4.00 en fuerza iónica cero hasta 3.57 en fuerza iónica 2M de KCl, y explica que el pH disminuye debido a que el coeficiente de actividad cambia y que, por lo tanto, existe mayor disociación del ftalato ácido de potasio.

Muchas veces, el efecto que sobre el equilibrio ejercen las variaciones de fuerza iónica es pequeño comparado con la influencia de las reacciones colaterales interferentes.⁽⁶⁵⁾ Estas reacciones colaterales y las del medio originan compuestos no incluidos en el estudio de los sistemas de un proceso analítico. Esto conduciría a expresiones muy complicadas y difíciles de resolver. Para simplificar los cálculos, se aplica el concepto de "constante condicional". La influencia de las reacciones colaterales conducirá a un cambio del valor numérico de la constante de equilibrio.

El ácido perclórico⁽⁶⁵⁾ es el ácido más fuerte en solución acuosa, por lo tanto, el ion perclorato es una base débil, más que los iones cloruro, y muestra muy poca tendencia a unirse a iones hidrógeno. Lo mismo puede decirse acerca de su tendencia a reaccionar con iones metálicos, que pueden considerarse como ácidos de Lewis. En la mayoría de los percloratos metálicos⁽⁶⁵⁾ en solución, el ion metálico se encuentra en forma hidratada siempre y cuando la solución sea suficientemente ácida para que no se produzca la formación de hidroxocomplejos.

Las reacciones de hidrólisis dependen de las condiciones en las que se llevan a cabo. Una de esas condiciones, a la que se le ha puesto atención, aunque hasta ahora no la suficiente, es la fuerza iónica. Por lo general los trabajos dedicados a la determinación de las constantes de hidrólisis se han efectuado en medios de fuerza iónica baja ($< 1M$), consideradas muchas veces como soluciones ideales. Sin embargo, para los medios tales como el agua de mar ($0.7 M$), y otros de fuerza iónica más elevada que $1M$, por ejemplo las minas de sal para almacenamiento de desechos radiactivos,^(66,67) se encuentran pocos datos en la literatura y mucho menos existen estudios sistemáticos, con una misma concentración, pero en medios diferentes. De ahí el interés de aportar conocimientos sobre las constantes de hidrólisis, las constantes del producto de solubilidad del lantano, praseodimio y lutecio en medios diferentes y de fuerza iónica alta.

III.6 Métodos de medición de las constantes de hidrólisis.

Para determinar las constantes de hidrólisis existen varios métodos^(12,63). Idealmente debería existir un método experimental que permitiera identificar a cada uno de los productos de hidrólisis en solución, y determinar su concentración, su fórmula química y su estructura. Esto sería más fácil si sólo fueran uno o dos los productos simples de hidrólisis formados en un sistema, pero dado el gran número de especies y la complejidad de los equilibrios que típicamente se encuentran en estos sistemas, ese método ideal no existe. Incluso el intervalo de pH en el cual se forman los productos de hidrólisis solubles, está limitado por la precipitación de los hidróxidos del catión. Así es necesario determinar primero la curva de solubilidad de los lantánidos, para conocer el límite de las zonas no saturada y saturada y determinar el pC_H de inicio de precipitación a una concentración total dada del lantánido. Muchos métodos

experimentales se han usado tanto en conjunto como por separado, para estudiar las reacciones de hidrólisis y determinar las especies formadas. La espectroscopía de absorción UV-visible, la extracción con disolventes y el método potenciométrico ocupan un lugar importante, entre otros métodos.

La IUPAC⁽⁶⁸⁾ ha indicado la necesidad de verificar los datos referentes a las constantes de estabilidad mediante el uso de por lo menos dos métodos. En este trabajo se emplearon dos métodos; los diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$ y el método potenciométrico para determinar las constantes de hidrólisis del La, Pr y Lu.

Con los diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$ se determinó el producto de solubilidad de los $Ln(OH)_3$ (\log^*K_{ps}) y además, al ajustar esos diagramas con el polinomio de solubilidad se comprobó el valor y se determinaron también las constantes de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio.

Las constantes de hidrólisis de estos elementos se determinaron también con el método potenciométrico y el programa SUPERQUAD y además el ajuste de las curvas de titulación con la ecuación del número promedio de ligantes.

III.6.1 Método potenciométrico.

El método más estudiado para la determinación de las constantes de hidrólisis, por su precisión y sencillez es, sin duda, el potenciométrico. En la actualidad los equipos potenciométricos disponibles en el mercado son bastante precisos y la existencia de programas de cómputo, para el análisis de datos experimentales, permiten una gran confiabilidad en los resultados.

El método potenciométrico permite realizar mediciones directas relativamente exactas de la concentración del ion hidrógeno, una de las especies reactantes en equilibrio, como una función de la composición de la solución y de la temperatura y se basa en el análisis, gráfico o numérico, de una serie de curvas de titulación. El método se basa en la titulación de una solución de

concentración conocida de base (o ácido) con un ácido fuerte (o base fuerte); la reacción se puede seguir, por ejemplo, con electrodos de vidrio y calomel, conectados a un potenciómetro. Con los datos obtenidos se construye una gráfica, denominada curva de titulación de pH (que es seguir una medición de una diferencia de potencial de una celda), tal como se muestra en la Figura 1.

El término pH se aplica habitualmente al logaritmo inverso de la concentración del ion hidronio; sin embargo, cuando la fuerza iónica es alta, y el electrodo del indicador es sensible al pH, es importante diferenciar entre el logaritmo inverso de la concentración de los iones hidronio (pC_H) y el valor del pH experimental.

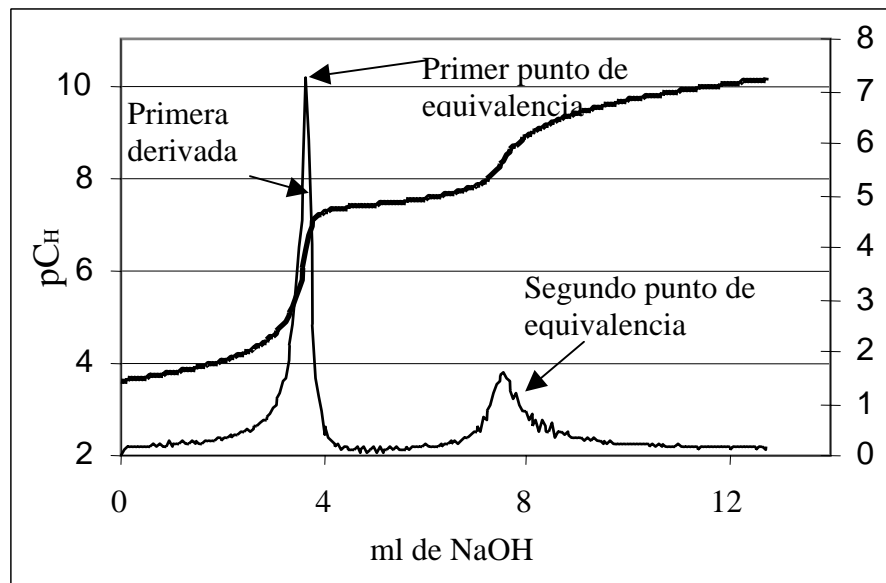


Figura 1. Ilustración de una valoración potenciométrica directa de lutecio con su primera derivada ($\Delta pC_H/\Delta V$).

En la Figura 1, se observa una curva de valoración potenciométrica directa de cloruro de lutecio, en exceso de ácido fuerte, con NaOH y la curva de la primera derivada. La valoración inicia en un medio ácido, ya que, en esas condiciones primero reacciona el ácido fuerte (primer punto de equivalencia) y en seguida se valora al ion metálico.

La concentración de los iones hidronio (o de OH^-) en el equilibrio y la composición de una solución dada, permiten calcular la razón molar de los iones OH^- unidos al ion metálico en solución, un grupo de valores de $[\text{H}^+]$, y la concentración inicial del metal son los datos necesarios para determinar las constantes de hidrólisis.

El procesamiento de los datos se puede realizar con un programa de cómputo como SUPERQUAD o con un método gráfico, utilizando el cálculo del número promedio de ligantes.

III.6.1.1 SUPERQUAD

Este es un programa creado por Gans, Sabattini y Vacca,⁽³²⁾ mediante el cual se calculan los valores de las constantes de equilibrio. Se basa en la aplicación reiterada del método de mínimos cuadrados a las diferencias que se generan entre los potenciales experimentales de la celda y los calculados por el propio programa. Para alcanzar el mínimo de estas diferencias se aplica el algoritmo de Marquardt. El archivo de datos de entrada debe incluir los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante, así como los potenciales de la celda (o valores de pH) medidos y un modelo químico que incluya la estequiometría y los valores de las constantes de formación de las especies presentes durante la titulación. Por último, se obtienen los valores de las constantes y un análisis estadístico completo de los datos, en el archivo de salida, que ayudan a la elección del mejor modelo. Los parámetros estadísticos son σ y χ^2 , donde σ es la raíz cuadrada de la suma ponderada de los residuales al cuadrado entre el número de puntos de la valoración y χ^2 está relacionado con la aleatoriedad de los valores experimentales.

Otra manera de interpretar los datos de titulación potenciométrica es a través del método gráfico del número promedio de ligantes, que se describe a continuación.

III.6.1.2 Número promedio de ligantes (\bar{n})

Esta herramienta útil y práctica, es un método gráfico que permite obtener constantes de hidrólisis mediante un ajuste de las curvas calculadas con las obtenidas experimentalmente, además proporciona información acerca de la formación de especies mononucleares y polinucleares en una solución acuosa y se representa mediante la ecuación:⁽⁶⁵⁾

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Ln}} \quad (10)$$

Donde C_L y C_{Ln} representan las concentraciones totales del ligante y del lantánido y $[L]$ es la concentración del ligante libre

En este trabajo el ligante $[L]$ es OH^- , para este caso \bar{n} se obtiene de la siguiente manera:

$$C_{Ln} = [\text{Ln}]_{\text{total}} = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + [\text{Ln}(\text{OH})_j^{3-j}] \quad (11)$$

$$C_L = [\text{L}]_{\text{total}} = [\text{OH}^-] + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + j[\text{Ln}(\text{OH})_j] \quad (12)$$

Sustituyendo (11) y (12) en (10) se tiene:

$$\bar{n} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + j[\text{Ln}(\text{OH})_j]}{[\text{Ln}] + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Ln}(\text{OH})_2^+] + \dots + [\text{Ln}(\text{OH})_j^{3-j}]} \quad (13)$$

introduciendo los términos $[\text{H}^+]$ y β_j^* en 13, se tiene:

$$\bar{n} = \frac{[\text{H}^+] \beta_1^* + 2[\text{H}^+]^2 \beta_2^* + \dots + j[\text{H}^+]^j \beta_j^*}{1 + [\text{H}^+] \beta_1^* + [\text{H}^+]^2 \beta_2^* + \dots + [\text{H}^+]^j \beta_j^*} \quad (14)$$

Generalizando^(12,63)

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^n j * \beta_j [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [H^+]^j} \quad (15)$$

Donde $[H^+]$ es la variable independiente que determina el número promedio de ligantes; con esta función se determinan las constantes de hidrólisis de la manera siguiente: se grafica \bar{n} (ecuación 15) como una función del pC_H y se ajusta a otra curva del número promedio de ligandos obtenida experimentalmente (ver ecuación 37). El ajuste se logra hasta que se sobreponen ambas curvas, cambiando de manera iterativa el valor de la constante de hidrólisis de la ecuación 15, de manera estadística hasta que el valor de $\Sigma(\bar{n}_{calc} - \bar{n}_{exp})^2$ sea el más bajo posible.

El número promedio de ligantes (\bar{n}) es un método que nos permite conocer si las especies presentes en una solución son mononucleares y/o polinucleares. La forma habitual para conocer estas especies químicas, consiste en representar a \bar{n} como una función de la concentración del ligando, para diferentes valores de la concentración del metal (C_{Ln}), si se forman sólo complejos mononucleares, una variación de la concentración total del metal no produce un desplazamiento en la curva. Por otro lado, si se forman especies polinucleares se produce un desplazamiento en la curva, y cuanto más concentrada sea la solución, mayor será la fracción de especies polinucleares. Por lo que al llegar a cierta dilución, se alcanza la pared mononuclear, lo que significa que si C_{Ln} sigue disminuyendo, la curva permanecerá constante, pues se habrá alcanzado el estado mononuclear en el que \bar{n} es independiente de C_{Ln} .

En el presente trabajo este procedimiento no se realizó, debido a que la concentración del lantánido fue de 1×10^{-4} M, lo suficientemente baja para suponer que sólo se encuentren especies mononucleares.

III.6.2 Polinomio de solubilidad (Diagramas pLn-pC_H).

Consideremos a la solubilidad como la suma de las concentraciones de las especies disueltas en una solución saturada, que podemos representar de la siguiente manera:

$$S_{\text{Ln(OH)}_3(s)} = \Sigma[\text{Ln(OH)}_i]_{(ac)} \quad (16)$$

para especies mononucleares y

$$S_{\text{Ln(OH)}_3(s)} = \sum_p \sum_q p[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}] \quad (17)$$

para todas las especies en el sistema.

Al considerar la solubilidad de los lantánidos, se tienen dos posibilidades:

$$\text{Primero, cuando: } [\text{Ln}^{\wedge}] = [\text{Ln}^{3+}]_{\text{TOTAL}} < S_{\text{Ln(OH)}_3(s)} ; \quad (18)$$

se encuentra una **zona no saturada**, en la cual no se forma precipitado.

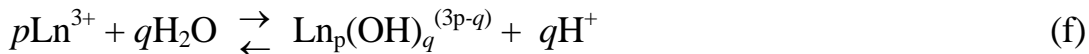
$$\text{Segundo, cuando: } [\text{Ln}^{\wedge}] = [\text{Ln}^{3+}]_{\text{TOTAL}} \geq S_{\text{Ln(OH)}_3(s)} ; \quad (19)$$

entonces se forma una **zona saturada**, en la cual existe la formación de precipitado.

Considerando las especies del lantánido, en un medio en el que sólo existe la formación de especies hidrolizadas, se tiene la siguiente expresión:

$$S_{\text{Ln(OH)}_3(s)} = [\text{Ln}^{\wedge}]_{(ac)} = [\text{Ln}^{3+}]_{(ac)} + [\text{Ln(OH)}^{2+}]_{(ac)} + \dots + p[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}]_{(ac)} \quad (20)$$

En la zona no saturada, la reacción general de formación de especies en el sistema es la siguiente:



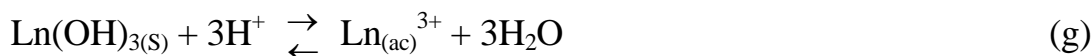
con

$$\beta_q = \frac{[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}][\text{H}^+]^q}{[\text{Ln}^{3+}]^p} \quad (21)$$

despejando $[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}]$, resulta:

$$[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}] = \beta_{qp} \frac{[\text{Ln}^{3+}]^p}{[\text{H}^+]^q} \quad (22)$$

En la zona saturada del lantánido, además, de los equilibrios de la solución se debe considerar uno de los equilibrios de solubilidad. Sí en este caso se considera:



con una constante del producto de solubilidad representada por:

$$K_{\text{ps}} = \frac{[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})}}{[\text{H}^+]^3} \quad (23)$$

Despejando $[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})}$ se tiene que

$$[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})} = K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^3 \quad (24)$$

Introduciendo la ecuación (24) en la (22) y luego en (20), tenemos que:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_q(\text{ac})} = [\text{Ln}']_{(\text{ac})} = K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^3 + \beta_1 K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^2 + \beta_2 K_{\text{ps}}[\text{H}^+] + \beta_3 K_{\text{ps}} + \dots + p\beta_{qp} K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^{(3p-q)} \quad (25)$$

Como: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pC}_H}$, $K_{\text{ps}} = 10^{-\log K_{\text{ps}}}$ y $\beta_q = 10^{-\log \beta_q}$, entonces:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_q(\text{ac})} = [\text{Ln}']_{(\text{ac})} = 10^{(\log K_{\text{ps}} - 3p\text{C}_H)} + 10^{(\log K_{\text{ps}} + \log \beta_1 - 2p\text{C}_H)} + 10^{(\log K_{\text{ps}} + \log \beta_2 - p\text{C}_H)} + 10^{(\log K_{\text{ps}} + \log \beta_3)} + \dots + \{ 10^{(\log K_{\text{ps}} + \log \beta_q - (3p-q)p\text{C}_H)} \} \quad (26)$$

Si la especie $\text{Ln}(\text{OH})_q^{(3p-q)}$ predomina cuando hay precipitado, queda:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_q(\text{ac})} = [\text{Ln}']_{(\text{ac})} \cong [\text{Ln}(\text{OH})_q^{(3p-q)}] = \{ 10^{(\log K_{\text{ps}} + \log \beta_{qp} - (3p-q)p\text{C}_H)} \} \quad (27)$$

usando el logaritmo en ambos miembros, tenemos que:

$$-\log S_{\text{Ln}(\text{OH})_q(\text{ac})} = p\text{Ln}_{(\text{sat})} \cong p\text{Ln}' \cong -\log p - p \log K_{\text{ps}} - \log \beta_{qp} + (3p-q)p\text{C}_H \quad (28)$$

$$-\log S_{\text{Ln}(\text{OH})_q(\text{ac})} = p\text{Ln}_{(\text{sat})} \cong p\text{Ln}' \cong (3p-q)p\text{C}_H - (\log K_{\text{ps}} + \log \beta_{qp} + \log p) \quad (29)$$

De la ecuación 29, al graficar pLn' en función del pC_H, se obtiene un diagrama de solubilidad (Figura 2) que permite determinar el pC_H en el que inicia la precipitación del Ln(OH)₃ y con la ecuación (23) $\log^* K_{\text{ps}} = [\text{Ln}]/[\text{H}^+]^3 = [10^{-p\text{Ln}}]/[10^{-p\text{C}_H}]^3$ se determina $\log^* K_{\text{ps}}$.

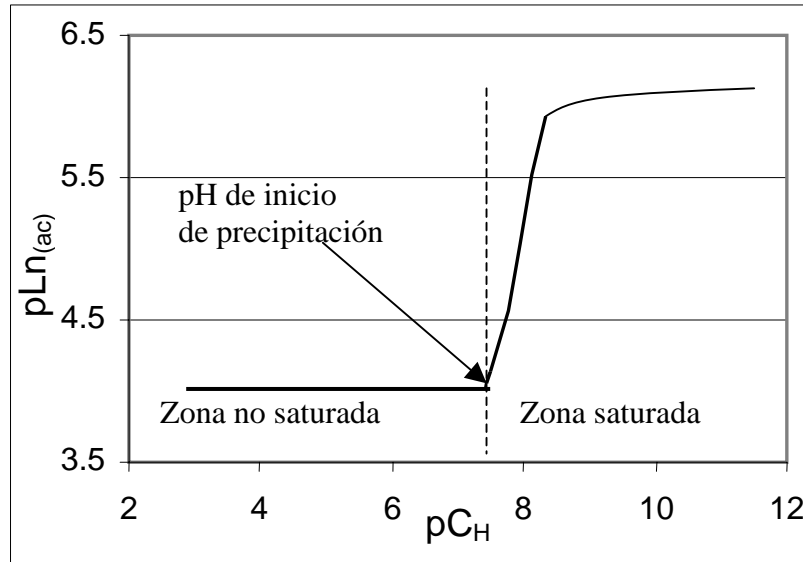


Figura 2. Ilustración de un diagrama general de pLn_(ac)-pC_H.

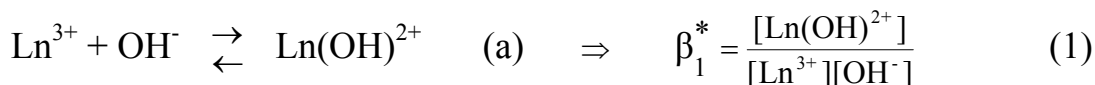
Como se puede observar en la Figura 2, el valor de pC_H entre la zona de no saturación y la de saturación de la solución (indicada por la línea punteada), muestra el pC_H límite de estas zonas en la curva de solubilidad. Si el pC_H es menor al pC_H límite, se encuentra la zona de no saturación, donde no existe precipitación; mientras que, si es mayor se encuentra la zona de saturación, en la cual existe precipitación. Esto es importante, porque ese punto se puede utilizar como el límite máximo de los datos que alimentan al programa de cómputo SUPERQUAD para el cálculo de las constantes de hidrólisis, ya que ese programa no considera la formación de fases sólidas.

Los valores de $pLn_{(ac)}$ pueden ser graficados como una función del pC_H en una hoja de cálculo en Excel (Office) y ajustarse con otra curva $pLn_{(ac)}$ versus pC_H obtenida experimentalmente (ver ecuación 36 más adelante). El mejor ajuste se logra cuando se sobreponen ambas curvas, asignando valores de manera iterativa al producto de solubilidad y a las constantes de hidrólisis hasta que el parámetro estadístico $\Sigma(pLn_{cal} - pLn_{exp})^2$ sea el más bajo posible (y que se observe la mejor superposición de las curvas). La fuerza iónica y la temperatura deben ser constantes.

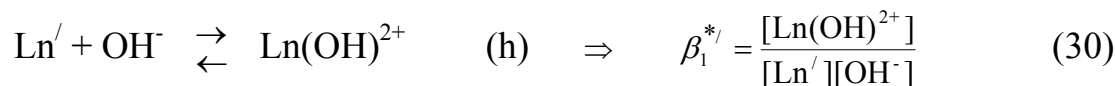
III.7 Determinación de las constantes de estabilidad de LaCl^{2+} , PrCl^{2+} y LuCl^{2+}

Para determinar las constantes de estabilidad de las especies LaCl^{2+} , PrCl^{2+} y LuCl^{2+} , se tomaron en cuenta las consideraciones siguientes:

En el medio 2 M de NaClO_4 la reacción considerada es:



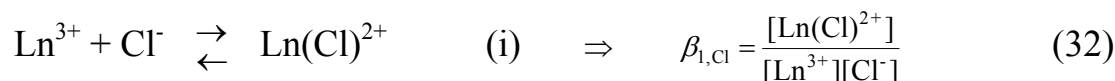
Mientras que en el medio 2 M de NaCl la reacción considerada es:



Donde $\beta_1^{*'}$ es una constante condicional y por definición se tiene:

$$[\text{Ln}'] = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnCl}^{2+}] \quad (31)$$

La reacción de los lantánidos con los iones cloruro estará representada de la manera siguiente:



Despejando $[\text{LnCl}^{2+}]$ de (32) y sustituyendo en (31) y reorganizando:

$$[\text{Ln}'] = [\text{Ln}^{3+}] (1 + (\beta_{1,\text{Cl}}) [\text{Cl}^-]) \quad (33)$$

sustituyendo (33) en (30) se tiene:

$$\beta_1^{*' } = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{OH}^-] (1 + (\beta_{1,\text{Cl}}) [\text{Cl}^-])} \quad (34)$$

sustituyendo (1) en (34) y reorganizando se tiene:

$$\beta_{1,\text{Cl}} = \frac{\beta_1^* - 1}{\beta_1^{*' } [\text{Cl}^-]} \quad (35)$$

Con esta ecuación se obtienen las constantes de estabilidad de las especies LaCl^{2+} , PrCl^{2+} y LuCl^{2+} ; sustituyendo el valor de $\log \beta_1^*$ de lantano, praseodimio y lutecio determinados en 2M de NaClO_4 y los valores de $\log \beta_1^{*'}$ determinados en 2M de NaCl de estos elementos, y la $[\text{Cl}^-]$ es 2M.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos que se utilizaron en este trabajo fueron de grado analítico. Para preparar las soluciones y enjuagar el material de laboratorio se usó agua desionizada; particularmente, recién hervida para las soluciones de hidróxido de sodio.

En este trabajo se usaron independientemente dos potenciómetros de alta precisión. Uno de ellos fue el potenciómetro Radiometer TIM900 Titralab con electrodos de vidrio y calomel, una bureta automática de 20 cm³ “Radiometer ABU901” con volumen mínimo de adición del 0.2% y un baño de agua con controlador de temperatura digital “Cole Parmer Polystat”, modelo 12105-30: la precisión del potenciómetro es de 0.001 en pH y la del baño es de 0.1K. El otro fue un potenciómetro Tacussel Radiometer TTP2, con electrodos de vidrio y calomel, acoplado a una bureta automática “EBX3” de 20 cm³ y un baño de agua con controlador de temperatura digital “Polyscience Circulator”, modelo 12101-10. La precisión de ese potenciómetro es de 0.001 en pH y la del baño es de 0.1K. Antes de cada experimento, los electrodos se calibraron con soluciones comerciales certificadas de pH 4 y 7 en ambos equipos.

El primer potenciómetro se utilizó para determinar los diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$ y también para determinar el $\log\beta_1^*$, y el segundo, para determinar el $\log\beta_1^*$ con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Para realizar las centrifugaciones a 16000 RPM durante dos minutos, se usó el equipo Hermle Labortechnik, Labnet z323.

IV.1 Preparación de soluciones estándares de hidróxido de sodio.

Para obtener las soluciones de NaOH libres de iones carbonato, el procedimiento que se siguió fue preparar una solución de NaOH al 50 % peso/volumen. Esa solución se centrifugó para separar la fase acuosa del precipitado (carbonato de sodio, insoluble)^(34,62) y posteriormente, en una caja de guantes con atmósfera de N₂, se midió una parte alícuota del líquido sobrenadante (solución acuosa, libre de carbonato) y ésta se aforó a 1 litro con agua desionizada, hervida y fría. Esa solución de sosa fue valorada con ftalato ácido de potasio. Las valoraciones se realizaron con los dos potenciómetros mencionados antes. Generalmente el título de esa solución fue 0.3 M y a partir de ella se prepararon las soluciones requeridas para la experimentación.

Todas las soluciones de hidróxido de sodio empleadas en este trabajo, se prepararon en caja de guantes con atmósfera de nitrógeno de alta pureza (99.99%), para evitar el CO₂ del ambiente. La temperatura al interior de la caja de guantes fue alrededor de 291 K.

IV.2 Preparación de otras soluciones.

Las soluciones de los lantánidos se prepararon a partir de La(NO₃)₃.6H₂O de Merck Co. P.M. = 433.02 g/mol, Pr₆O₁₁ 99.9% de Aldrich Chem. Co. P.M. = 1021.44 g/mol y Lu₂O₃ 99.9% de Aldrich Chem. Co. P.M. = 397.94 g/mol; los óxidos fueron calcinados de acuerdo con las recomendaciones de la literatura.⁽⁶⁹⁾ Una vez incinerados y fríos, se pesaron por duplicado cantidades conocidas de Lu₂O₃ y Pr₆O₁₁, lo mismo de La(NO₃)₃.6H₂O, cada una de estas muestras se disolvió en 5 cm³ de HCl 36.5-38%. Las soluciones se evaporaron a sequedad, los precipitados resultantes se disolvieron en 5 cm³ de agua desionizada cada uno, se evaporaron a sequedad (tres veces); finalmente, se

disolvieron y se aforaron adecuadamente. La primera solución se aforó con una solución de HNO_3 $1(10^{-3})$ M y la segunda con una solución de HCl $1(10^{-3})$ M. La concentración de cada una de las soluciones fue de $2.61(10^{-3})$ M y $7.2(10^{-2})$ M para lantano, $8.51(10^{-2})$ M y $7.51(10^{-2})$ M para praseodimio y $2.61(10^{-3})$ M y $1.814(10^{-2})$ M para lutecio. Estas soluciones se valoraron con EDTA y anaranjado de xilenol.^(70,71)

A partir de las soluciones aforadas con HNO_3 de pH 3 de cada uno de los lantánidos, se prepararon muestras de 1 cm^3 que se irradiaron en el reactor nuclear TRIGA MARK III con un flujo de neutrones térmicos (Φ) de $1(10^{13})$ $\text{n/cm}^2\text{s}$ durante 5 minutos para La^{3+} , una hora para Pr^{3+} y dos horas para Lu^{3+} , con el propósito de obtener los isótopos de La-140, Pr-142 y Lu-177 respectivamente (ver anexo A1, radiactividad).

Los datos que se consideraron para realizar la irradiación neutrónica (producción de radiactividad) del La, Pr y Lu en el reactor nuclear fueron: los isótopos que se van a obtener (La-140, Pr-142 y Lu-177), el peso molecular (PM), el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), su abundancia isotópica (%), la sección eficaz (Γ), número de Avogadro (N_A), flujo de neutrones (Φ), la masa del elemento (m) que se va a irradiar, tiempo de irradiación (t), la constante de desintegración (λ) de cada uno de ellos. Con estos datos se calcula el número de átomos (N) con la ecuación: $N = \frac{N_A(m)(\%)}{PM}$ y la radiactividad (A) con:

$$A = N(\Phi)\Gamma(e^{-\lambda t}).$$

En la Tabla 5, se encuentran estos valores, así como los valores calculados del número de átomos (N) y la radiactividad producida (A) en el Reactor nuclear. La radiactividad A , puede estar dada en desintegraciones por segundo (dps) o

en unidades de Curies (Ci) o Becquerelios (Bq); $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{dps}$, $1\text{Bq} = 1 \text{dps}$.

Tabla 5. Algunas propiedades del lantano, del praseodimio y del lutecio.

Ln^{3+}	P.M. (g/mol)	Abundancia Isotópica (%)	$t_{1/2}$, h	Γ (barn)	λ , h^{-1}	$N = \frac{N_A(m)(\%)}{PM}$	$A = N(\Phi)\Gamma(e^{-\lambda t})$
La	138.92	99.91	40.2	8.9	0.0173	2.19×10^{19}	$2.78 \times 10^6 \text{ dps}$
Pr	140.92	100	19.2	11	0.0361	2.14×10^{19}	$8.33 \times 10^7 \text{ dps}$
Lu	174.99	2.6	161.76	111	0.0043	1.79×10^{14}	$3.21 \times 10^4 \text{ dps}$

De la naturaleza exponencial de la ley de decaimiento radiactivo, se sigue que transcurrida 2 vidas medias, la actividad es reducida a $A_0/4$ y después de n vidas medias a $A_0/2^n$. Con la ecuación $-dN_h/dt = \lambda_h N_h = \lambda_p N_p (1 - e^{-\lambda_h t})$ (ver anexo A1, crecimiento radiactivo). Cuando t llega a ser lo suficientemente grande $(N_h)_{\text{máx}} = \lambda_p N_p / \lambda_h$ para la cual la velocidad de formación de átomos del isótopo será igual a la velocidad de desintegración: $N_h = (N_h)_{\text{máx}} (1 - e^{-\lambda_h t})$, de donde se deduce que no es conveniente irradiar una muestra durante un tiempo mayor de 3 o 4 veces su periodo de semidesintegración del isótopo que se desea obtener.

Los esquemas de decaimiento de los isótopos radiactivos, se muestran en la Figura 3.

En esos esquemas, se observa que el ^{140}La emite partículas $\beta^-(\text{máx})$ formando especies intermedias excitadas del $^{140}\text{Ce}^*$, las cuales al desexcitarse emiten radiación gammas de 3.0, 2.521 y 1.596 MeV para llegar al ^{140}Ce estable. En el caso del praseodimio, se observa que el ^{142}Pr emite partículas $\beta^-(\text{máx})$, para dar directamente al ^{142}Nd , estable, y una especie intermedia excitada, el $^{142}\text{Nd}^*$, el cual al desexcitarse emite una radiación gamma de 1.57 MeV. El ^{177}Lu emite partículas $\beta^-(\text{máx})$, para dar directamente al ^{177}Hf estable, y forma la especie

intermedia excitada del $^{177}\text{Hf}^*$, el cual al desexcitarse emite radiaciones gammas de 0.321, 0.230 y 0.113 MeV para llegar también al ^{177}Hf estable. Estas emisiones gammas de estos elementos son las que se aprovechan en las determinaciones cuantitativas de los isótopos ^{140}La , ^{142}Pr y ^{177}Lu respectivamente.

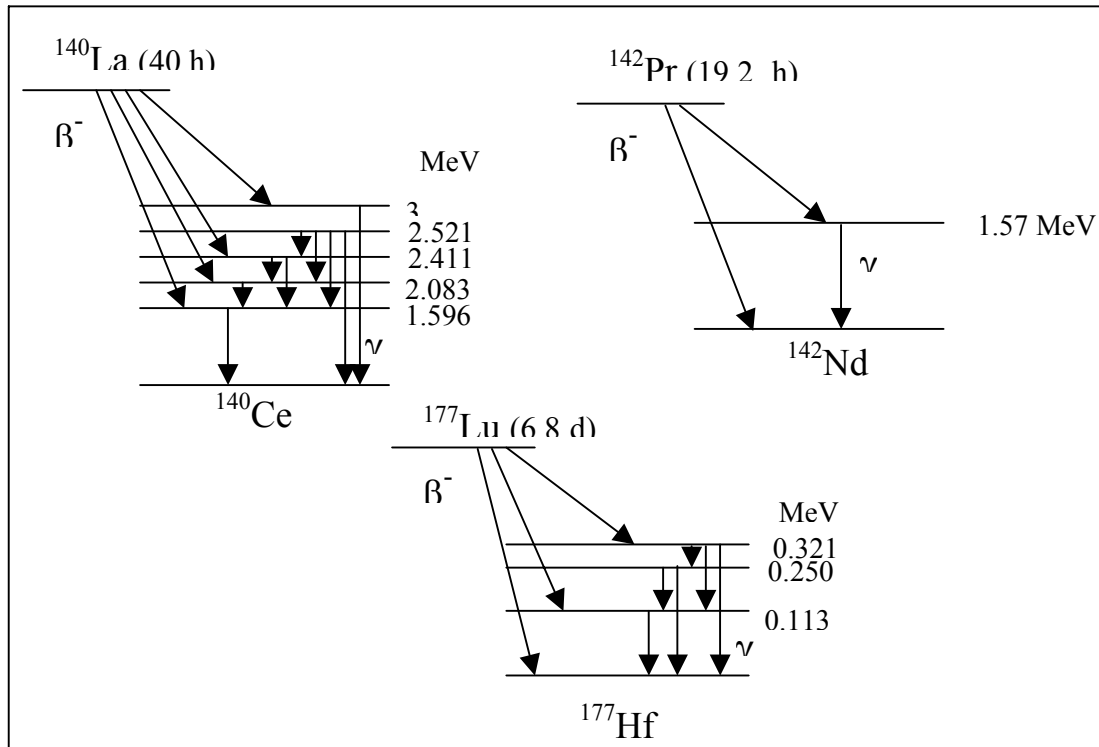


Figura 3. Esquema de decaimiento del ^{140}La , ^{142}Pr y ^{177}Lu .

Estos isótopos se identificaron por medio de sus espectros de radiación gamma obtenidos con un detector de Germanio Hiperpuro (Ge&G ORTEC, 2012-19200) Los detectores de Germanio hiperpuro tienen alta resolución para la medición de energías gammas de los radioisótopos. Para medir la radiactividad, primero se calibró el detector de Germanio hiperpuro con fuentes de ^{241}Am de energía de 60 KeV, ^{204}Tl de energía de 70.84 KeV, ^{22}Na

de energía de 511 KeV, ^{137}Cs de energía de 662 KeV y ^{22}Na de energía de 1274.5 KeV.

Una vez calibrado el equipo, se procedió a determinar los espectros de radiación gamma de los isótopos La, Pr y Lu irradiados en el reactor nuclear TRIGA MARK III.

Las medidas se efectuaron mediante un paquete computacional llamado Nucleus PCA II, el cual registra las medidas de radiación gamma y sus intensidades, características de cada elemento.

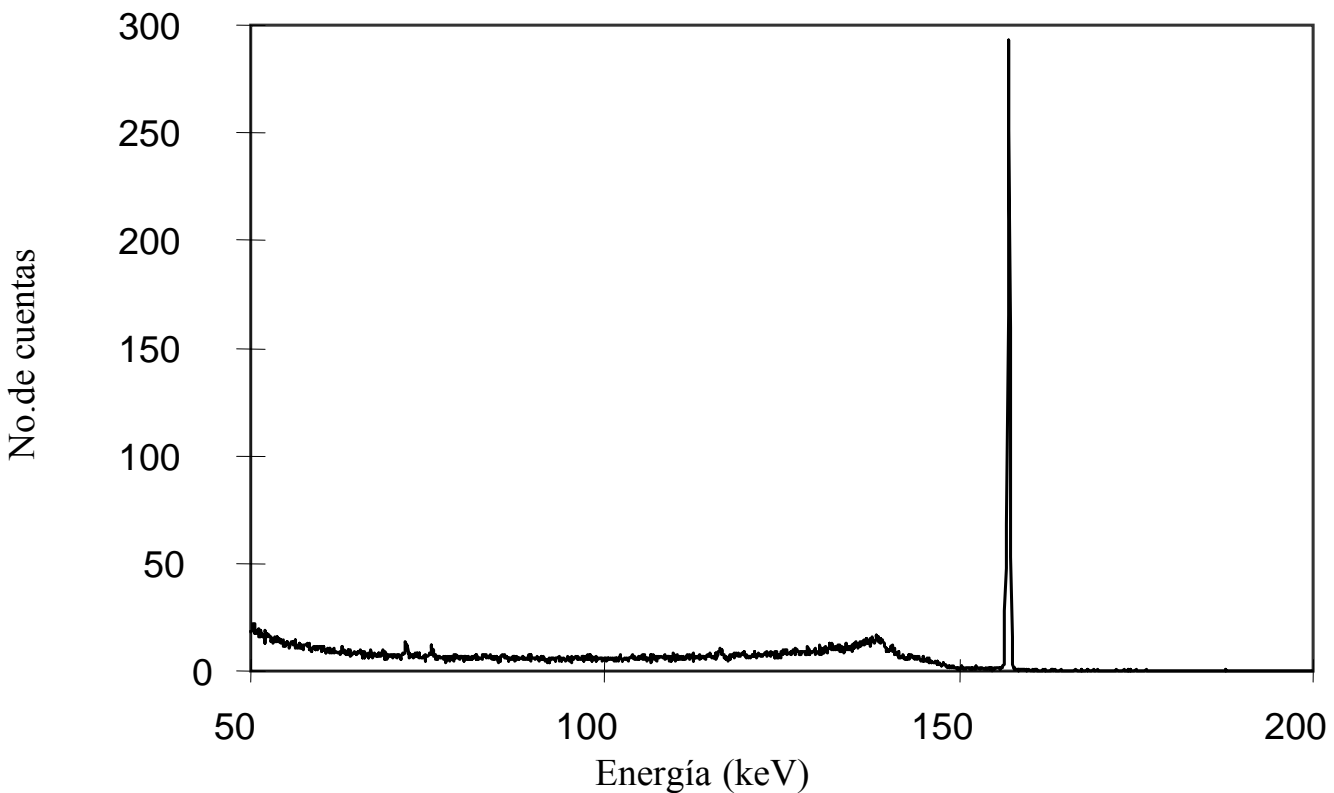


Figura 4. Espectro de radiación gamma del ^{142}Pr .

En la Figura 4, se muestra el espectro de radiación gamma del praseodimio 142, que tiene una energía de 157 MeV que concuerda con el esquema de decaimiento.

También se verificaron la vida media de La, Pr y Lu: 40.3 horas, 19.7 horas y 6.64 días respectivamente, las cuales fueron comparadas con la literatura.⁽⁸⁾ La radiactividad se detectó con un cristal de yoduro de sodio con impurezas de talio (NaI(Tl)), acoplado a un analizador monocanal, Picker “Spectroscaler IIIA” (ver anexo A1). En la Figura 5 se muestra la gráfica obtenida sobre las mediciones de radiactividad de una solución de ^{142}Pr como una función del

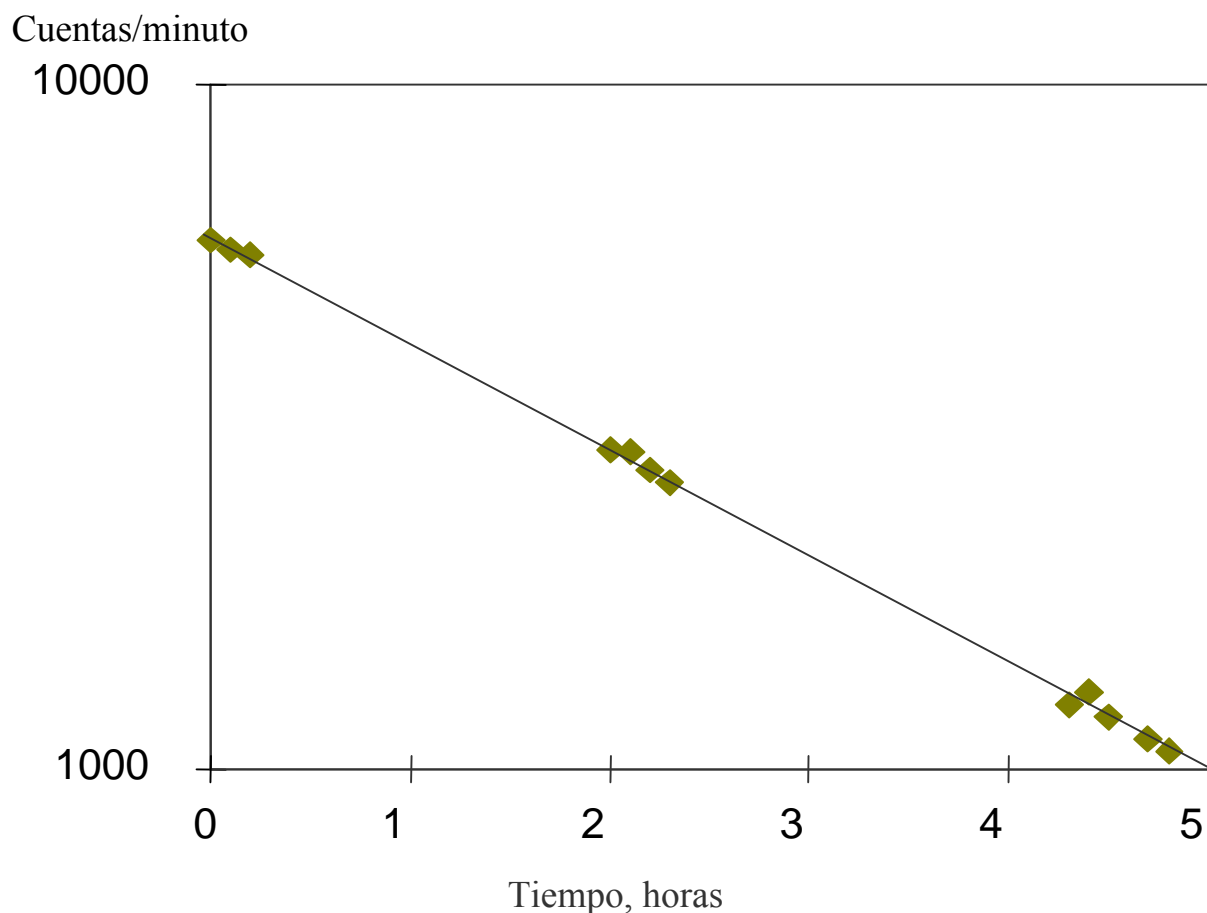


Figura 5. Determinación de la vida media del ^{142}Pr . La ecuación ajustada por mínimos cuadrados obtenida de los datos experimentales es: $\text{Log}(\text{cuentas/minuto}) = -0.0157t + 4.78$ $r = 0.999$

tiempo. La vida media del isótopo, calculada a partir de la ecuación exponencial fue de 19.7 horas.

Tanto la vida media como el espectro de cada uno de los isótopos correspondientes, permitieron identificarlos y asegurar que se encuentran libres de radiación interferente. Estos isótopos se utilizaron para determinar los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$.

Por otra parte, se prepararon soluciones 2 M de perclorato de sodio y 2 M de cloruro de sodio, éstas a pH 3, a partir de $NaClO_4$ 99 % de Aldrich Chem. Co. P.M. = 122.44 g/mol y de $NaCl$ 99.5 % de Merck Co. P.M. = 58.44 g/mol.

IV.3 Determinación de la relación del pC_H contra el pH en los medios 2 M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$.

En los medios de fuerza iónica alta, el pH experimental no es igual al logaritmo inverso de la concentración de los iones hidronio como en soluciones diluidas. Es por eso que se tiene que hacer una corrección de ese valor en los medios 2M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$. La relación entre el pH y el pC_H ($pC_H = -\log[H^+]$) se determinó en los dos potenciómetros utilizados. Para ello se prepararon soluciones 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M de HCl y de las mismas concentraciones de $NaOH$, éstas en agua hervida y fría, y todas en el medio 2M de $NaClO_4$, así como también en el medio 2M de $NaCl$. Las medidas potenciométricas de estas soluciones son las que se consideran como valores de pH. Las soluciones alcalinas se prepararon en el interior de la caja de guantes, se dividieron en partes alícuotas, que se mantuvieron sellados hasta el momento de su medición. Durante las mediciones se aplicó un flujo de nitrógeno constante sobre la solución. Se midieron 3 veces cada una de estas soluciones el mismo día

de la preparación y luego por 3 días consecutivos. Todas las medidas se realizaron a 303K. Los datos obtenidos se promediaron y se trazó una gráfica que permitió relacionar la concentración de iones hidrógeno (pC_H) en ambos medios, con el pH experimental.

En la Figura 6, se muestra una de las rectas promedio del pC_H como una función del pH en el medio 2M de $NaClO_4$. En la Tabla 6 se muestran las ecuaciones de las rectas obtenidas con los potenciómetros utilizados en los dos

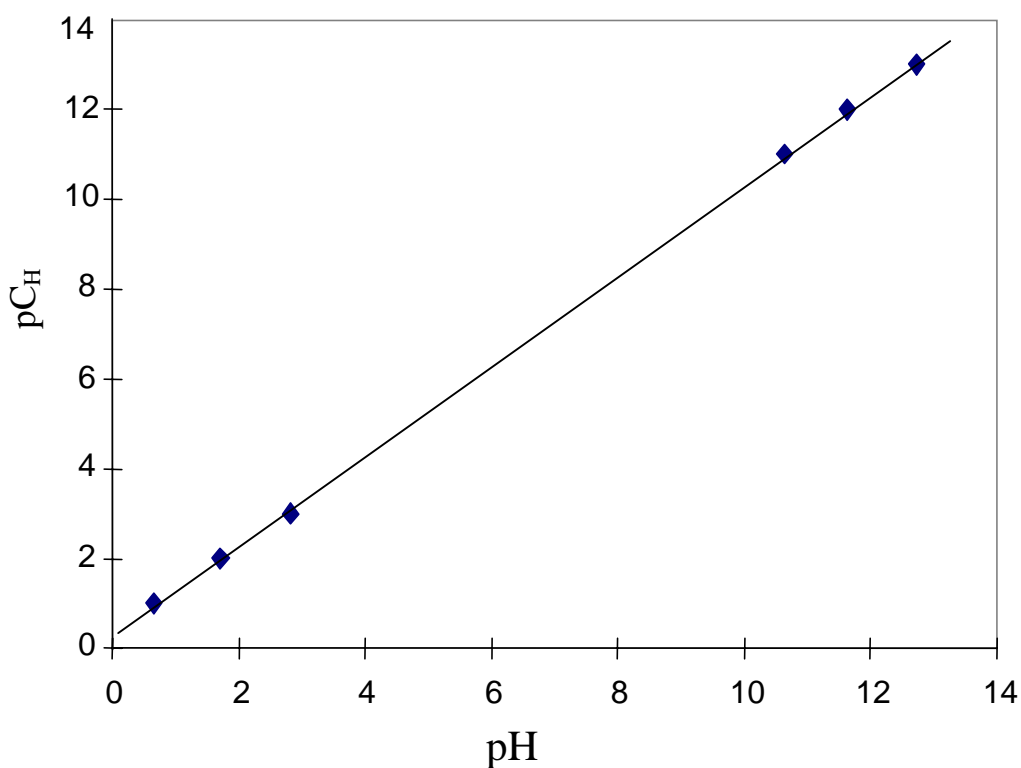


Figura 6. Recta típica de pC_H como una función del pH en el medio 2M de $NaClO_4$

medios de fuerza iónica. En la primer columna se presentan las ecuaciones que se obtuvieron, en la siguiente el coeficiente de correlación, en la tercer columna la fuerza iónica, en la cuarta columna el tipo de equipo que se empleó y en la última columna se encuentran los valores de las constantes de

disociación del agua⁽⁷²⁾ utilizadas en este trabajo, determinados por refinamiento con SUPERQUAD.⁽³²⁾

Tabla 6. Ecuaciones de las rectas de calibración de las medidas potenciométricas y valores de las constantes de disociación del agua, a 303 K.

Ecuación de la recta	Coefficiente correlación	Fuerza iónica	Equipo	$\log K_w$
$pC_H = (1.03 \pm 0.01)pH + (0.606 \pm 0.005)$	$r = 0.9996$	2M NaClO ₄	TIM900	-13.72
$pC_H = (1.05 \pm 0.02)pH + (0.243 \pm 0.007)$	$r = 0.999$	2M NaCl	TIM900	-13.68
$pC_H = (1.06 \pm 0.006)pH + (0.724 \pm 0.044)$	$r = 0.998$	2M NaClO ₄	Tacussel TTP2	-13.72
$pC_H = (1.12 \pm 0.01)pH + (0.037 \pm 0.065)$	$r = 0.998$	2M NaCl	Tacussel TTP2	-13.68

Todos los valores experimentales de pH fueron corregidos, mediante esas ecuaciones en cada uno de los potenciómetros utilizados, para obtener el pC_H correspondiente que se emplearon en los diferentes tratamientos de datos.

Los resultados de la Tabla 6 confirman la influencia de la fuerza iónica en las mediciones de pH.⁽⁶⁷⁾

IV.4 Construcción de los diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$

Para construir los diagramas del $pL_{n(ac)}$ como una función del pC_H , se utilizó un método radioquímico, a través del uso de los isótopos ¹⁴⁰La, ¹⁴²Pr y ¹⁷⁷Lu obtenidos en el reactor TIGA MARK III, para ello se realizaron valoraciones potenciométricas de la siguiente manera: en la celda de reacción se colocaron 20 cm³ de la solución 2 M de NaClO₄ de pH 3 y 30 µl de la solución 2.61(10⁻³) M de lantano irradiada en el reactor nuclear. La concentración inicial total de la solución de lantano con la que se trabajó en la celda de reacción fue 1.0(10⁻⁴) M. A esa solución se le adicionaron partes alícuotas de una solución 2.7(10⁻³)

M de NaOH, en el medio 2M de NaClO_4 . La temperatura se mantuvo a 303 K y un flujo de nitrógeno se aplicó constantemente sobre la solución.

Antes de iniciar esas adiciones se midió el pH; además, se tomó una parte alícuota de 1.5 cm^3 , ésta se centrifugó durante 2 minutos a 16000 RPM y se tomó 1 cm^3 de la parte superior de la solución para la medición de la radiactividad. Las mediciones de radiactividad de cada muestra se realizaron durante 1 minuto con un detector NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal, Picker "Spectroscaler IIIA" y se registró la hora de la medida.

Los 1.5 cm^3 de solución se devolvieron a la celda de reacción y se adicionó entonces la alícuota de la solución de hidróxido de sodio. Nuevamente se repitió el proceso de separación de fases y medición de radiactividad hasta alcanzar un $p\text{C}_\text{H}$ de 11, aproximadamente. El límite de conteo se determinó tomando una cantidad conocida de una solución de lantano irradiada con neutrones de pH 2, en el reactor nuclear a la cual se le midió su radiactividad. Después se diluyó a la mitad varias veces y cada vez se realizaron medidas de radiactividad. Se encontró que al graficar el número de cuenta como una función de la concentración del lantano tenía una correlación alta ($r=0.9997$) cuando el número de cuentas era mayor a 260 CPM, en este trabajo el conteo mínimo fue de 1000 CPM⁽¹¹⁾.

Para construir el diagrama experimental de $p\text{Ln}_{(\text{ac})}$ - $p\text{C}_\text{H}$, se tomaron en cuenta los volúmenes inicial y total en la celda de reacción, la cantidad inicial de lantano en milimoles y las mediciones de pH corregidas con la ecuación de $p\text{C}_\text{H}$ correspondiente. Las mediciones de radiactividad, se corrigieron considerando la vida media y el tiempo de decaimiento y la concentración del lantánido se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$[\text{Ln}^{3+}] = \frac{\text{Ln}_0^{3+}}{V_t} \frac{R}{R_0} \quad (36)$$

donde:

Ln_0^{3+} : es la cantidad inicial del lantánido, en milimoles,

V_t : es el volumen inicial más el volumen adicionado de la solución de NaOH,

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

R_0 : es la radiactividad total inicial.

Con los datos anteriores se determinó el menos logaritmo de la concentración del lantano. Estos datos fueron procesados con una hoja de cálculo del programa Excel 97.

Dentro de la hoja de cálculo de EXCEL se consideró: el volumen inicial del sistema (V_i), la concentración del lantánido $[Ln^{3+}]$, su vida media ($t_{1/2}$), la concentración del NaOH, el volumen total en cada punto de la titulación ($V_t = V_i + V_{ad}$ de NaOH), las medidas de radiactividad (A) y el tiempo de medida (t) de la radiactividad.

La constante de decaimiento (λ_{Ln}) de cada uno de los elementos se cálculo con la ecuación: $\lambda_{Ln} = \ln(2)/t_{1/2}$, ($\lambda_{La} = 0.693/40h = 0.0173 \text{ h}^{-1}$),

($\lambda_{Pr} = 0.693/19.2 \text{ h} = 0.0361 \text{ h}^{-1}$), ($\lambda_{Lu} = 0.693/(6.7d(24 \text{ h}/1d)) = 0.00431 \text{ h}^{-1}$)

Para el volumen total se empleó la expresión: $V_t = V_i + V_{ad}$

Para el tiempo fue: $t = t_2 - t_1$

Las medidas de radiactividad fueron corregidas con la ecuación: $A = A_0 e^{-\lambda(t_2 - t_1)}$

El por ciento de fracción mol soluble (%fmsol) se cálculo:

%fmsol = Radiactividad en cada punto / Radiactividad inicial

La concentración del lantánido $[Ln^{3+}]$ se calculó con la ecuación:

$$pLn = -\log_{10}([Ln^{3+}]V_i(\%fmsol)/V_t)$$

Con los datos de pLn y pC_H se contruyeron los diagramas $pLn-pC_H$ que permitieron determinar las zonas de saturación y no saturación, el pC_H de precipitación, las constantes del producto de solubilidad y de hidrólisis a través del ajuste con la ecuación del polinomio de solubilidad.

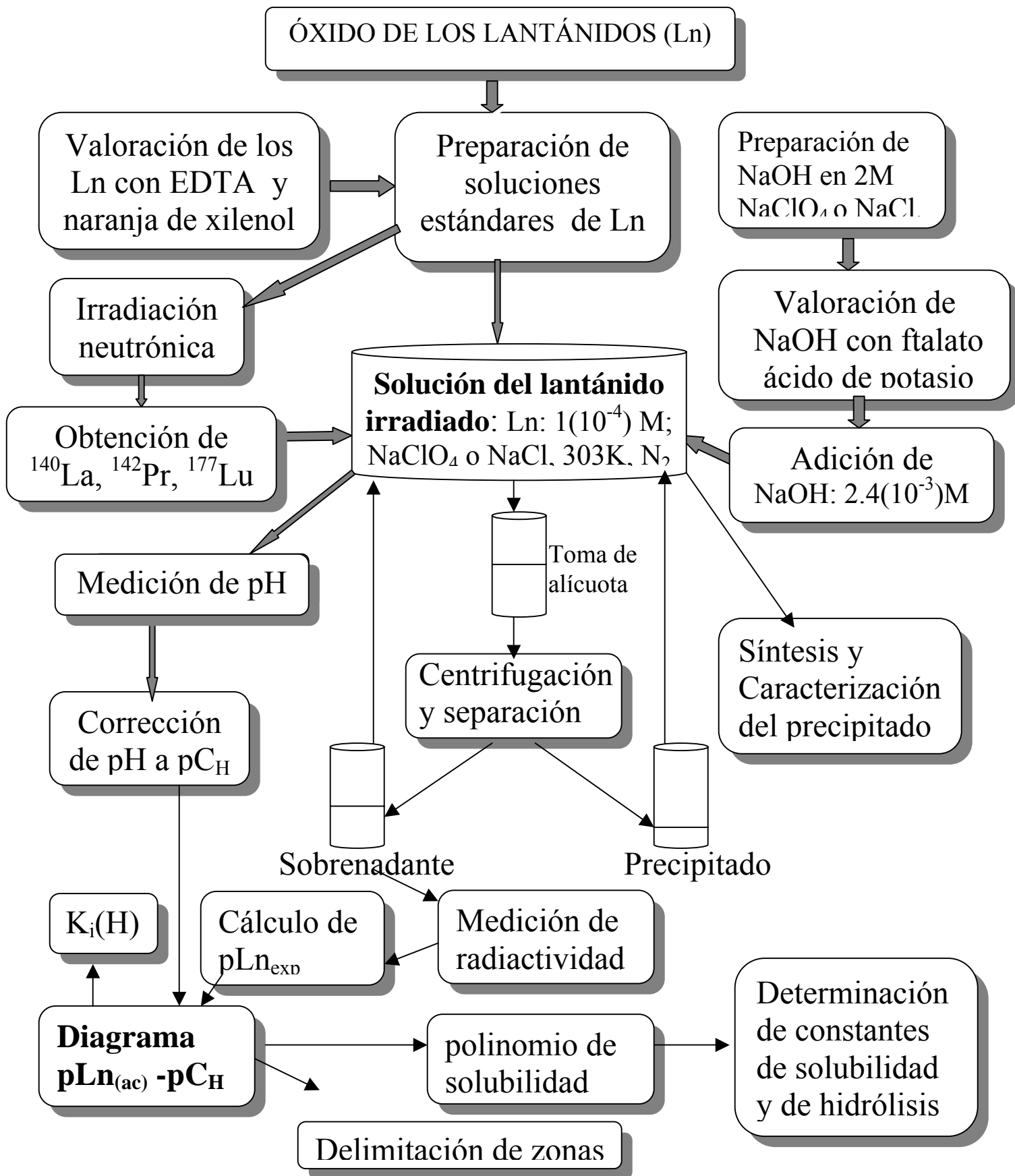
Este procedimiento se realizó también y de manera similar para el praseodimio y para el lutecio. En estos dos últimos casos, las soluciones se valoraron con una solución $2.7(10^{-3})$ M de NaOH, en el medio 2M de $NaClO_4$. El mismo procedimiento experimental que se empleó en el medio de fuerza iónica 2 M de perclorato de sodio y con las mismas concentraciones, se realizó en el medio de fuerza iónica 2M de cloruro de sodio para los tres elementos.

En la Figura 7, se muestra un diagrama de flujo de la experimentación de los diagramas $pLn-pC_H$.

IV.5 Caracterización de la especie insoluble.

Para la caracterización de los precipitados de los elementos de las tierras raras que se obtienen en las titulaciones potenciométricas directas y con los diagramas $pL_{n(ac)} - pC_H$, se tomó como un ejemplo al lantano. Los precipitados se prepararon dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno adicionando una solución de hidróxido de sodio libre de iones carbonato, a una solución de nitrato de lantano de pH 3, hasta alcanzar un pH de alrededor de 10. Los sólidos se filtraron inmediatamente y se secaron a 100^0C durante una hora. Estos precipitados se prepararon en ambos medios (2M de $NaClO_4$ y 2M de NaCl) y fueron caracterizados mediante el análisis de difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido de alto vacío. Para el análisis de rayos X, se usó un difractómetro de polvos SIEMENS D-5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La selección de k_{α} se logró mediante un monocromador del haz difractado. En un portamuestras se

Figura 7. Diagrama de flujo para obtener los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$



colocaron alrededor de 30 mg del precipitado seco. Los difractogramas se confrontaron con las tarjetas de los patrones reportados por el “Joint Committee on Powder Diffraction Standard” (JCPDS). Para identificar los compuestos por espectroscopía de infrarrojo, fue necesario preparar pastillas de bromuro de potasio grado espectro. A 99 mg de bromuro de potasio, se agregó aproximadamente 1 mg del precipitado seco y se preparó la pastilla. Se utilizó un espectrofotómetro NICOLIN modelo 283B y los espectros se obtuvieron en la región de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. Para el análisis de microscopía electrónica de barrido de alto vacío, las muestras fueron montadas directamente en un portamuestras y observadas con un microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30, con 3.5 nm de resolución, un voltaje máximo de aceleración de 30 Kv y una amplificación máxima de 1000X, para escanear las micrografías. El microanálisis se realizó con una sonda DX-4.

IV.6 Titulaciones potenciométricas

Primeramente se determinó el tiempo de estabilización de los sistemas, lo que consistió en medir el pH de las soluciones de lantano, praseodimio y lutecio en el medio 2 M de cloruro de sodio a la temperatura de 303 K; esas medidas se hicieron en intervalos de 5 minutos, hasta que se mantuvo estable. El tiempo de estabilización fue de dos horas, debido a esto se emplearon 2.5 horas antes de iniciar propiamente las valoraciones potenciométricas.

Se realizaron valoraciones potenciométricas directas en los medio 2M de perclorato o de cloruro de sodio que consistieron en colocar en la celda de reacción 20 ml de una solución 2M de perclorato (o de cloruro) de sodio de pH 3, 30 μl de una solución de lantano $7.2(10^{-2})$ M para tener una concentración inicial del lantano de $1.0(10^{-4})$ M. Esta solución se valoró con

NaOH $2.5(10^{-3})$ M, en el medio de fuerza iónica 2M de perclorato de sodio y también en el medio de fuerza iónica 2M de cloruro de sodio a una temperatura de 303 K. Durante toda la titulación se mantuvo en la superficie de la solución, un flujo de nitrógeno, para evitar el CO_2 del ambiente. Estas valoraciones fueron hechas de manera independiente con los equipos descritos antes, para verificar la reproducibilidad de los resultados.

Este procedimiento se realizó independientemente para praseodimio y lutecio con una concentración inicial de estos elementos de $1.0(10^{-4})$ M. Esas soluciones fueron valoradas con una solución $2.7(10^{-3})$ M de NaOH, en el medio 2M de NaClO_4 .

En las mismas condiciones, se efectuaron por lo menos tres valoraciones potenciométricas directas de cada uno de los lantánidos en ambos medios y en cada equipo, para verificar la reproducibilidad del método.

Para determinar las constantes de hidrólisis de los lantánidos con los datos de valoraciones potenciométricas directas, se emplearon el programa de cómputo SUPERQUAD y el número promedio de ligantes (\bar{n}) que se describen más adelante.

IV.6.1 Determinación de las constantes de hidrólisis con el programa de cómputo SUPERQUAD.

El archivo de datos de entrada para el programa de cómputo SUPERQUAD consistió en: un título descriptivo del experimento, los ciclos de refinamiento (10-99), un control de impresión (1-10), el número de reactivos del sistema, el nombre de los reactivos del sistema, la temperatura de reacción, el modelo químico que está formado por: los logaritmos de base 10 de las constantes de formación, los coeficientes estequiométricos de las especies formadas, los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante, así como un

intervalo de los valores de pC_H medidos experimentalmente, determinado entre el pC_H de neutralización del ácido y el pC_H de precipitación, debido que el programa SUPERQUAD, no incluye en su algoritmo la formación de especies insolubles. Por último, se obtienen los valores calculados y un análisis estadístico de los datos.

IV.6.2 Determinación de las constantes de hidrólisis con el número promedio de ligantes (\bar{n}).

Los datos que se necesitan para determinar el valor experimental del \bar{n} son: el mismo intervalo de los valores de pC_H medidos experimentalmente que utiliza SUPERQUAD, los volúmenes y las concentraciones del titulado y del titulante que provienen de las valoraciones potenciométricas directas y la ecuación que se utiliza es:

$$\bar{n} = \frac{\left(\frac{V_{\text{agregado}} [\text{OH}^-]}{V_{\text{inicial}} + V_{\text{agregado}}} \right) - 10^{-K_w + pC_H} + 10^{-pC_H}}{\left(\frac{[\text{Ln}] V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inicial}} + V_{\text{agregado}}} \right)} \quad (37)$$

Donde:

V_{agregado} = volumen agregado de hidróxido de sodio

V_{inicial} = volumen inicial del titulado

$[\text{OH}^-]$ = concentración del hidróxido de sodio

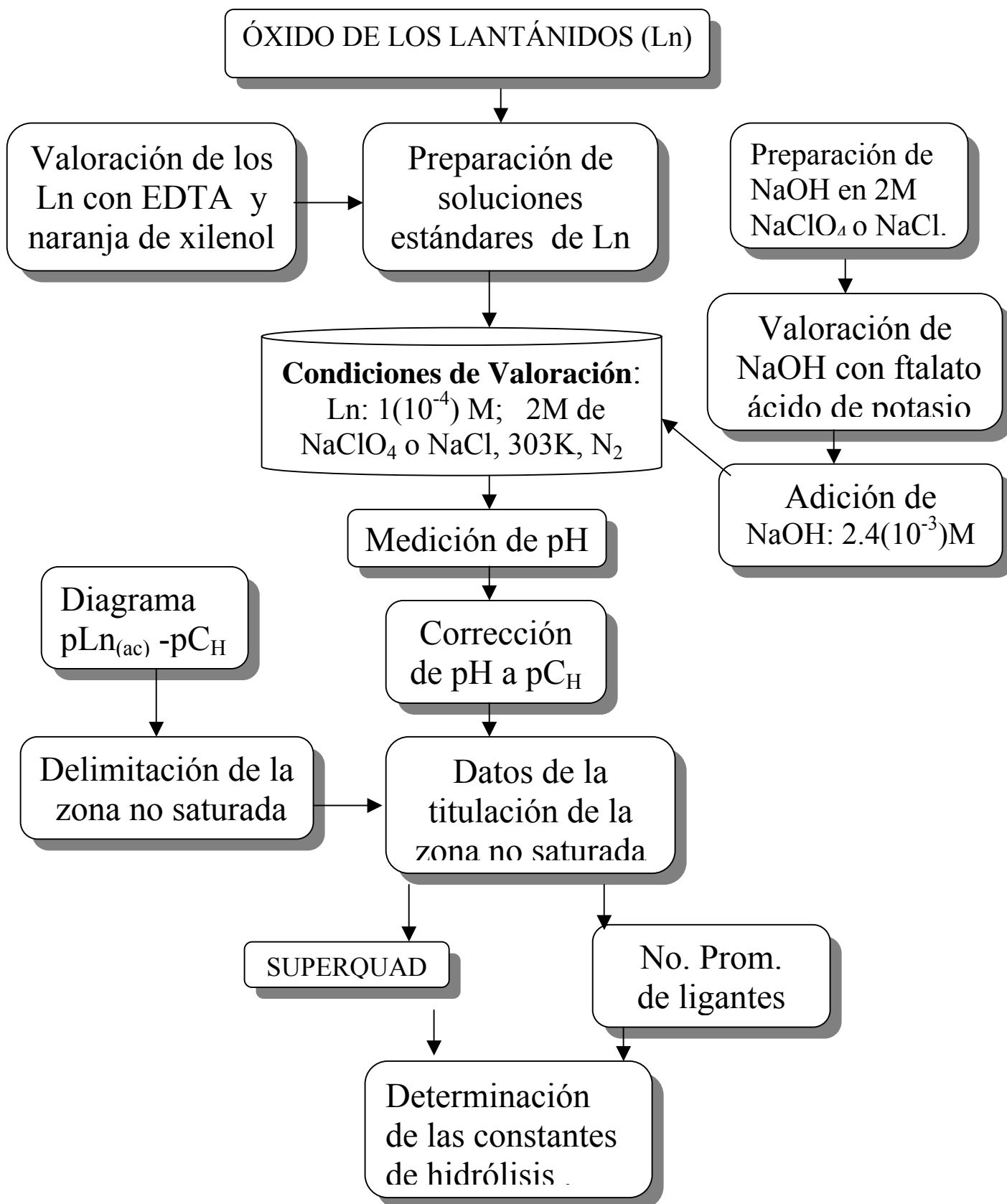
$[\text{Ln}]$ = concentración total del lantánido

El número promedio de ligando calculado experimentalmente en cada punto de la zona no saturada fue graficado como una función del pC_H , empleando la ecuación 37. Estas curvas se ajustaron con otras obtenidas por un cálculo que toma en cuenta la ecuación 15 para calcular los valores de $\log^* \beta_1$. El mejor ajuste de las curvas de las ecuaciones 15 y 37 se logra cuando se sobreponen

ambas curvas, esto se hace, asignando valores de manera iterativa al valor de la constante de hidrólisis ($\log\beta_1^*$) de la ecuación 15 hasta que el parámetro estadístico $\Sigma(\bar{n}_{\text{calc}}-\bar{n}_{\text{exp}})^2$ sea lo más bajo posible (y que se observe la mejor superposición de las curvas). Esto se realiza en una hoja de cálculo del programa de cómputo Excel (Office) 97.

En la Figura 8, se muestra un diagrama de flujo de la experimentación del método potenciométrico.

Figura 8. Diagrama de flujo del método potenciométrico



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Caracterización del precipitado obtenido por la hidrólisis del lantano (López-González et al⁽⁷³⁾).

Los difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos, fueron caracterizados con las tarjetas de los patrones reportados por el "Joint Committee on Powder Diffraction Standard": JCPDS 36-1481 ($\text{La}(\text{OH})_3$), JCPDS 5-0628 (NaCl) y JCPDS 1-0603 ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y JCPDS 25-1400 ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Esos difractogramas se muestran en las Figuras 9 y 10. Estos difractogramas muestran que los sólidos están compuestos de hidróxido de lantano y de cloruro o perclorato de sodio, dependiendo del medio en el que fueron preparados.

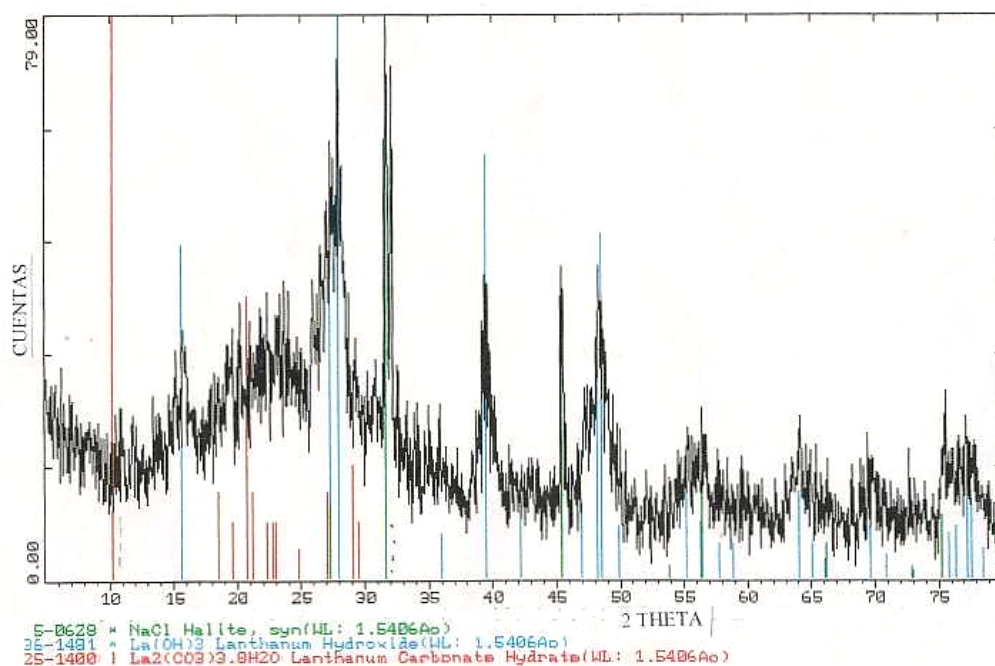


Figura 9. Difractograma de rayos X del hidróxido de lantano en 2M de NaCl, comparado con las tarjetas de los patrones reportados por el Joint Committee on Powder Diffraction Standard: JCPDS 36-1481 ($\text{La}(\text{OH})_3$), JCPDS 5-0628 (NaCl), JCPDS 25-1400 ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

El espectro de infrarrojo (Figura 11) de la muestra preparada en cloruro de sodio, mostró bandas vibracionales características del agua (una banda amplia e intensa a

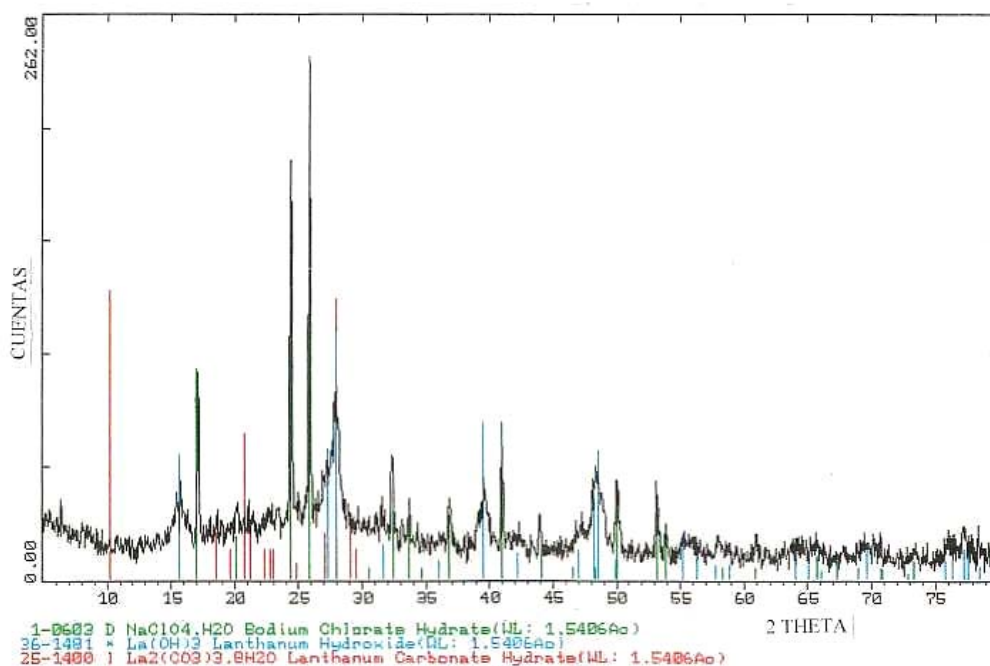


Figura 10. Difractograma de rayos X del hidróxido de lantano en 2M de NaClO_4 , comparado con las tarjetas de los patrones reportados por el Joint Committee on Powder Diffraction Standard: JCPDS 36-1481 ($\text{La}(\text{OH})_3$), JCPDS 1-0603 ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), JCPDS 25-1400 ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

3440 cm^{-1} y una banda bien definida a 1640 cm^{-1}). Mientras que el espectro de infrarrojo del $\text{La}(\text{OH})_3$ (Figura 12) preparado en perclorato de sodio mostró también bandas características del agua (una banda amplia e intensa a 3445 cm^{-1} y una banda bien definida a 1638 cm^{-1}) y de perclorato de sodio (una banda amplia entre 1050 y 1170 cm^{-1} , una banda pequeña a 940 cm^{-1} y una banda bien definida a 630 cm^{-1}). En la Tabla 7, se encuentran los valores de número de onda ($\bar{\nu}$) de las moléculas de $[\text{ClO}_4]^-$ y del agua.

Finalmente, la microscopía electrónica de barrido mostró que las muestras contienen sodio, cloro, lantano y oxígeno.

Estos resultados indican que los precipitados frescos obtenidos en los medios tanto en 2M de NaClO_4 como en los de 2M de NaCl contienen esencialmente hidróxido de lantano. Los iones carbonato no fueron detectados por estas técnicas, por lo que los hidróxidos pueden ser considerados libres de especies carbonatadas y el precipitado que se obtiene es únicamente el $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

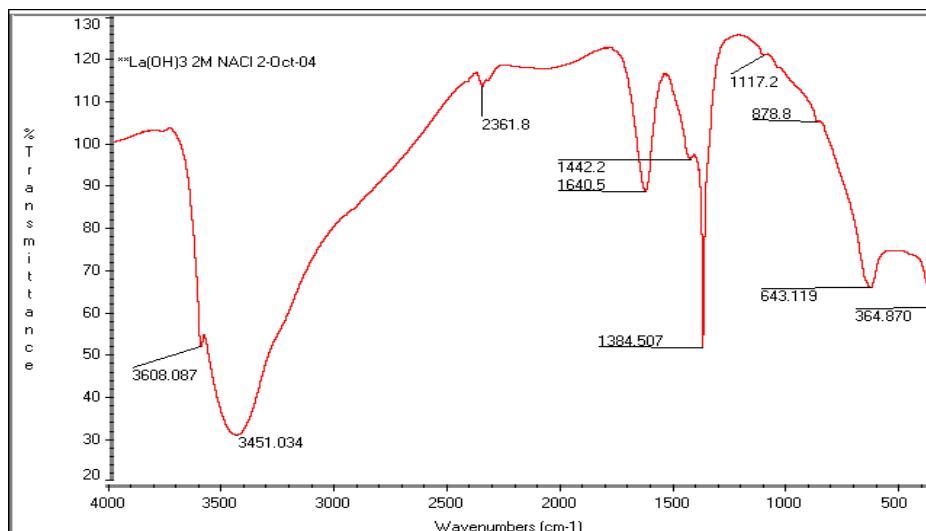


Figura 11. Espectro de infrarrojo del hidróxido de lantano en 2M de NaCl.

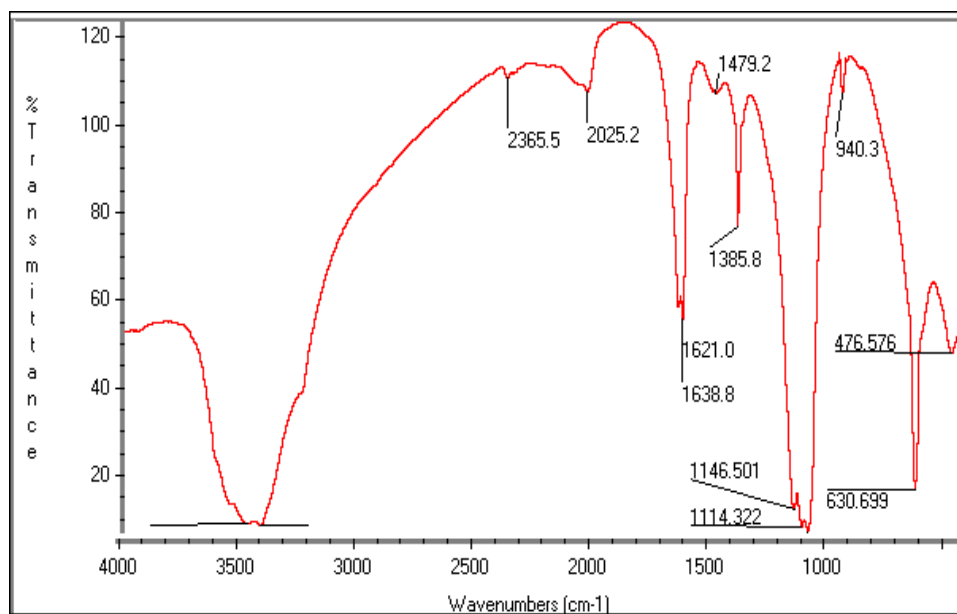


Figura 12. Espectro de infrarrojo del hidróxido de lantano en 2M de NaClO₄.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales de la molécula [ClO₄]⁻ y agua en cm⁻¹,

Molécula	$\bar{\nu}_1/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_3/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_4/\text{cm}^{-1}$
[ClO ₄] ⁻	940	476	1050-1170	630
H ₂ O	3400	16220	3220	

($\bar{\nu}$); número de onda.

V.2 Determinación de $\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación de los hidróxidos de La, Pr y Lu en 2M $NaClO_4$ y 2M de $NaCl^{(73)}$ mediante los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$ (Método A)

En la Figura 13, se muestran los diagramas de solubilidad del lantano, del praseodimio y del lutecio determinados en 2M de $NaClO_4$.

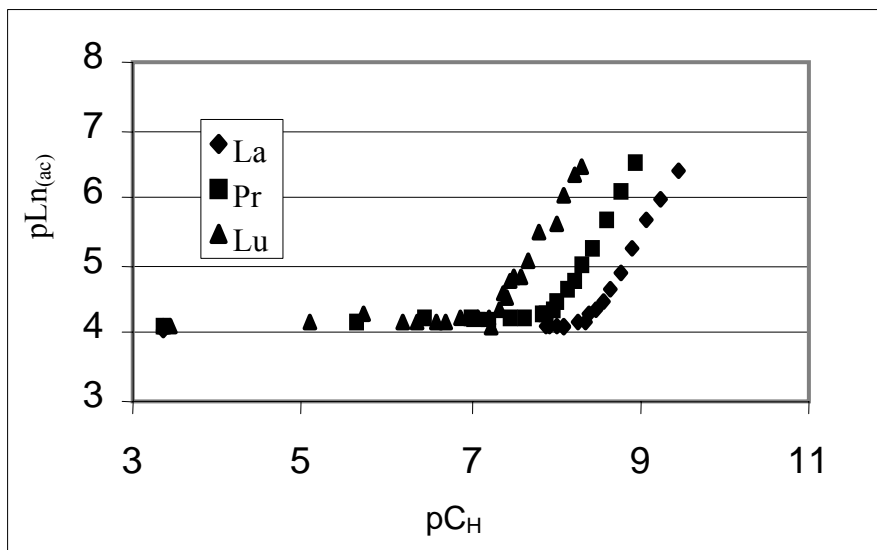


Figura 13. Diagramas $pLn_{(ac)} - pC_H$: $1.0(10^{-4})$ M de lantano, praseodimio y lutecio en 2M de $NaClO_4$ a 303 K; $pC_H = -\log[H^+]$, $pLn_{(ac)} = -\log[Ln^{3+}]$.

Los datos de las medidas de radiactividad del lantánido, de la zona $pLn_{(ac)} > 6.5$, mostraron una fluctuación estadística importante, que pudo explicarse tanto porque estuvieron por debajo del límite de conteo (1000 CPM), como por la dificultad de separar al precipitado de $Ln(OH)_3$ de la solución. Por consiguiente, esos datos experimentales no se incluyeron en la Figura 13. Es pertinente aclarar que el precipitado no es visible cuando las concentraciones son bajas ($\leq 6 \times 10^{-4}$ M de Ln^{3+}).

En los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$ (Figura 13) se observa que conforme aumenta el pC_H , el lutecio es el primero que precipita, luego el praseodimio y por último el lantano.

Estos diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$ permitieron determinar las zonas de saturación y no saturación de las soluciones de los lantánidos con respecto al pC_H .

Los valores de las constantes del producto de solubilidad $\log K_{ps}^*$ del lantano, praseodimio y del lutecio se calcularon con los datos de pC_H , $[Ln^{3+}]$ y pK_w de cada uno de los puntos de las curvas de la Figura 13, mediante el logaritmo de la ecuación (23) representado por:

$$K_{ps}^* = \frac{[Ln^{3+}]_{(ac)}}{[H^+]^3} \Rightarrow \log K_{ps}^* = 3pC_H - p[Ln^{3+}] \quad (38)$$

Si se define a K_i como el producto de ionización a lo largo de un intervalo de pC_H , entonces la ecuación (38) queda:

$$\log K_i(H) = 3pC_H - p[Ln^{3+}] \quad (39)$$

que representa la ecuación de una línea recta ($y=mx+b$) con pendiente (m) de 3 e intersección al eje Y, con $b = [Ln^{3+}]$.

La constante del producto de solubilidad, K_{ps}^* y el pC_H de precipitación pueden ser calculados en el límite de validez de la ecuación de la línea recta correspondiente, es decir, cuando $\log K_i(H)$ es igual $\log K_{ps}^*$, esto es, en el límite de las zonas de saturación y no saturación.

La ecuación (39) corresponde a la reacción que se lleva a cabo en la zona de no saturación:



La Figura 14, considera el diagrama $pLa_{(ac)}-pC_H$. En esa Figura se observa la

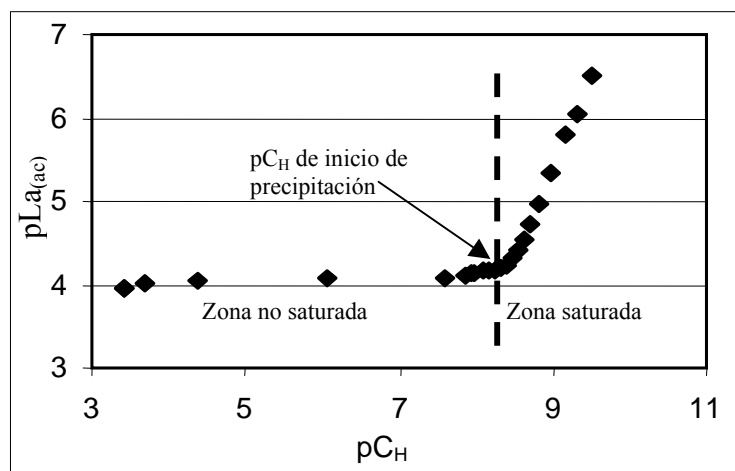


Figura 14. Diagramas de solubilidad $1.0(10^{-4})$ M de lantano, en 2M de $NaClO_4$ a 303 K; $pC_H = -\log[H^+]$, $pLa_{(ac)} = -\log[La^{3+}]$.

delimitación de la zona no saturada y la saturada y allí se indica el pC_H precipitación. Este se obtuvo del siguiente tratamiento:

Al graficar $\log K_i(H)$ (y) como una función del pC_H (x), con los puntos de la serie de los datos experimentales (por ejemplo, el diagrama del lutecio de la Figura 13) se obtiene la Figura 15.

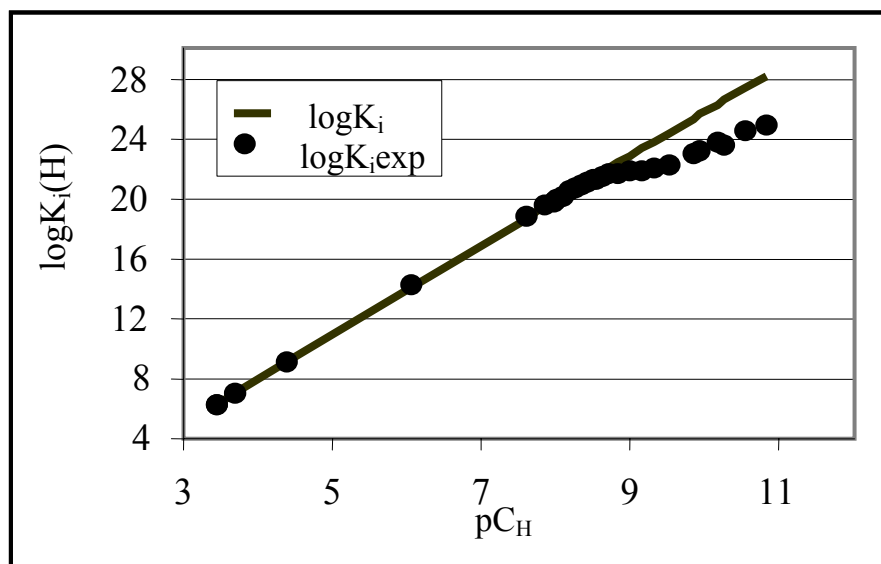
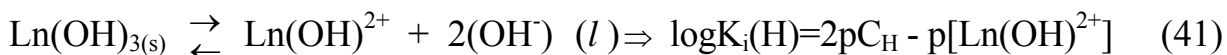
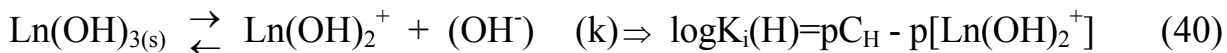


Figura 15. Datos experimentales del producto de ionización como una función del pC_H obtenidas a partir de los datos de la curva del lutecio en 2M de $NaClO_4$.

Como se puede observar en la Figura 15 los primeros puntos de la curva se pueden ajustar a una línea recta; luego presentan una inflexión y ya no siguen a esa línea recta. Esto puede explicarse mediante las reacciones siguientes:



Las zonas de pC_H en las que una y otra reacción tienen lugar, prácticamente se superponen y delimitarlas experimentalmente es 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 40 y 41 tendrá un valor entre 1 y 2. Esto es lo que se observa en la Figura 15. Al final de la titulación, el único equilibrio que tiene lugar corresponde a la reacción (j).

La constante del producto de solubilidad, K_{ps}^* y el pC_H de precipitación se calcularon en el límite de validez de la ecuación de la línea recta correspondiente, es decir, en el límite de las zonas de saturación y no saturación, para ello se realizó la siguiente consideración.

El $\log K_i$ se calculó de una manera ideal, considerando los datos de las condiciones experimentales, es decir, la concentración inicial del Ln^{3+} constante, sin tomar en cuenta la dilución y sin que haya precipitado durante el avance de la reacción. Al graficar $\log K_i$ como una función del pC_H , se obtiene una línea recta con pendiente de 3 y coeficiente de correlación (r^2) de 1 ($\log K_i = 3pC_H - 4$), donde 4 es el logaritmo de la concentración inicial de Ln^{3+} ($1.0(10^{-4})$ M).

Por otro lado, cuando se grafican los puntos $\log K_{exp}$ como una función del pC_H , deberían ajustarse a la ecuación 39 ($\log K_i(H)$) si no existiera hidrólisis ni precipitación, sin embargo, esto sucede, solamente antes de que ocurra la hidrólisis de los lantánidos. Los datos experimentales del producto de ionización, como una función del pC_H del lutecio en 2M de $NaClO_4$, se muestran en la Figura 15.

En la Figura 15, cuando se emplea la ecuación de una línea recta y se va alimentando poco a poco con los puntos experimentales de pC_H y $\log K_i$, se observa que la línea recta empieza a desviarse, como consecuencia de esto, cambia la pendiente de 3 y el coeficiente de correlación va disminuyendo, debido a que se va manifestando la precipitación.

El $\log K_{ps}^*$ se obtiene promediando el valor de $\log K_{exp}$ final de la línea recta de pendiente 3 y el coeficiente de correlación > 0.9999 (donde inicia la desviación) con el $\log K_{exp}$ inicial de la región en la que el coeficiente de correlación es < 0.9999 (que es el siguiente punto después del inicio de la desviación). El pC_H de precipitación se calcula de la misma manera, por la relación pC_H y $\log K_i$. Los resultados de $\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación se muestran en la Tabla 8 y las ecuaciones de las líneas rectas de pendiente 3 con coeficiente de correlación > 0.9999 se encuentran en la Tabla 9. Para cada elemento se realizó este tratamiento.

Tabla 8. Constantes del producto de solubilidad y el pC_H de inicio de la zona de saturación del lantano, praseodimio y lutecio, en el medio 2 M de perclorato de sodio, obtenidos con los diagramas $pLn_{(ac)} - pC_H$ (Método A) a 303 K.

Equilibrio	$\text{Log } K_{ps}^*$	$\text{Log } K_{ps}$	pC_H inic. pp
$\text{La(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	21.18 ± 0.09	-19.98 ± 0.09	8.44 ± 0.05
$\text{Pr(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	19.81 ± 0.11	-21.35 ± 0.11	7.99 ± 0.05
$\text{Lu(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	18.01 ± 0.01	-23.12 ± 0.01	7.45 ± 0.05
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\log K_w = -13.72$		

En la Figura 16, se muestran los diagramas de solubilidad del lantano, del praseodimio y del lutecio determinados en 2M de $NaCl$.

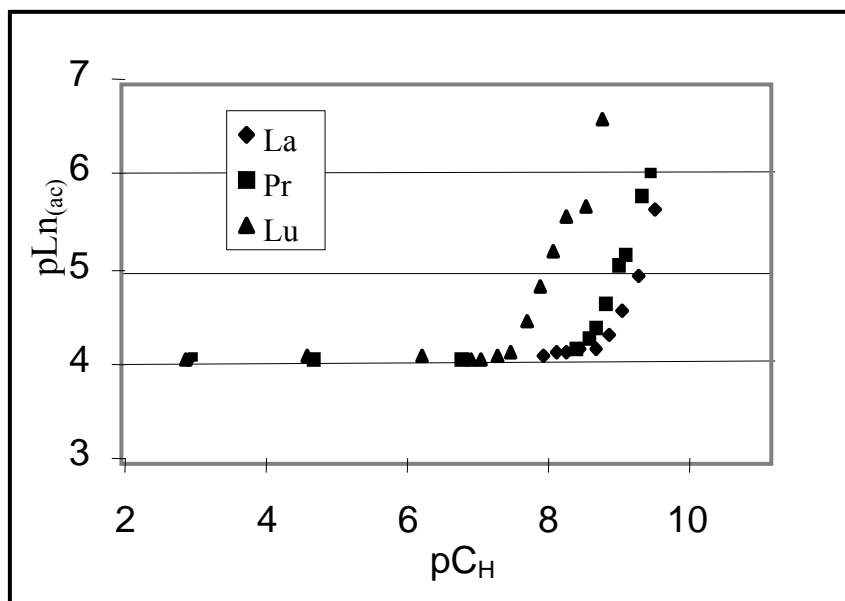


Figura 16. Diagramas de solubilidad $1.0(10^{-4})$ M, de lantano, praseodimio y lutecio en 2M de $NaCl$ a 303 K; $pC_H = -\log[H^+]$, $pLn_{(ac)} = -\log[Ln^{3+}]$.

Las medidas de radiactividad del lantánido, en la zona de $pLn_{(ac)} > 6.5$ tampoco se consideraron. Al comparar las Figuras 15 y 16 y los datos de las Tablas 9 y 10 se observa que el lutecio precipita a menor pC_H en 2M de $NaClO_4$ que en 2M de $NaCl$, lo mismo sucede con praseodimio y lantano.

Siguiendo el mismo procedimiento como en 2M de $NaClO_4$, los datos de pC_H , $[Ln^{3+}]$ y pK_w (13.68), de cada uno de los puntos de titulación de las curvas de la Figura 16, se utilizaron para determinar el $\log K_{ps}^*$ y el pC_H de precipitación del lantano, del praseodimio y del lutecio en 2M de $NaCl$ a través del procedimiento descrito antes. Al graficar, $\log K_i'$ en función del pC_H con los primeros puntos de cada serie, se obtienen ecuaciones con coeficientes de correlación >0.9999 y pendientes de 3, las ecuaciones se muestran en la Tabla 9 y los resultados de $\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación se muestran en la Tabla 10.

Tabla 9. Ecuaciones de las rectas de las zonas de no-saturación.

	Ecuaciones de las rectas	
	2M $NaClO_4$	2M $NaCl$
La	$\log K_{ps} = 2.98pC_H - 3.88$	$\log K_{ps} = 2.96pC_H - 3.87$
Pr	$\log K_{ps} = 2.98pC_H - 3.95$	$\log K_{ps} = 2.96pC_H - 3.89$
Lu	$\log K_{ps} = 2.96pC_H - 3.86$	$\log K_{ps} = 2.97pC_H - 3.93$

Los coeficientes de correlación son mayores que 0.9999. Los datos fueron obtenidos con los diagramas $pLn_{(ac)} - pC_H$ y considerando la Figura 15.

Como se puede observar en la Tabla 9, los valores de la pendiente de todas las rectas obtenidas son cercanas a 3; además esas rectas interceptan al eje de las ordenadas en un valor de $pLn_{(ac)}$ muy cercano a 4, debido al valor de la concentración inicial de Ln^{3+} que fue de 1×10^{-4} M.

De acuerdo con la Figura 14 y de las Tablas 8 y 10, los valores de pC_H de inicio de precipitación representan el límite entre las zona de saturación y no-saturación; es decir, que a pC_H menor (izquierda), no existe precipitación; mientras que a mayor pC_H (derecha), sí.

Tabla 10. Constantes del producto de solubilidad y el pC_H de inicio de la zona de saturación del lantano, praseodimio y lutecio, en el medio 2 M de cloruro de sodio, obtenidos con los diagramas $pLn_{(ac)} - pC_H$, a 303 K.

Equilibrio	$\log K_{ps}^*$	$\log K_{ps}^l$	pC_H inic. pp
$La(OH)_3_{SAT} + 3H^+ \rightleftharpoons La^{3+} + 3H_2O$	22.15 ± 0.32	-19.01 ± 0.32	8.82 ± 0.14
$Pr(OH)_3_{SAT} + 3H^+ \rightleftharpoons Pr^{3+} + 3H_2O$	21.35 ± 0.26	-19.81 ± 0.26	8.55 ± 0.12
$Lu(OH)_3_{SAT} + 3H^+ \rightleftharpoons Lu^{3+} + 3H_2O$	18.52 ± 0.29	-22.64 ± 0.29	7.64 ± 0.18
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$\log K_w = -13.68$		

En las curvas de solubilidad de las Figuras 13 y 16, se observa que en el límite entre las zonas no saturada y la saturada, el cambio de $\text{pLn}_{(\text{ac})}$ se presenta de manera suave y no abrupta como lo había observado Yun.⁽³⁷⁾ Esto se podría deber a que la formación del monohidroxocomplejo del lantánido soluble, se presenta simultáneamente con la formación de la especie insoluble.

En las Tablas 9 y 10 se observa que los pC_H de inicio de precipitación son más bajos en 2M de NaClO_4 que en 2M de NaCl . Este comportamiento se puede explicar por la formación de las especies solubles de LnCl^{2+} en el sistema, debido a la alta concentración de iones cloruro del medio 2M de NaCl . Los iones cloruro compiten con los iones hidroxilo en la formación de complejos con los elementos de los lantánidos. También se observa, que las constantes del producto de solubilidad de los precipitados de los hidróxidos de los lantánidos son más alto en 2M de NaCl que en 2M de NaClO_4 ; esta diferencia fue mínima para el lutecio.

De acuerdo con esos resultados (Tablas 9 y 10), conforme aumenta el número atómico disminuye el pC_H de precipitación. Este comportamiento puede ser atribuido a las propiedades ácido-base de los elementos.

V.3. Determinación del $\log K_{ps}^*$ de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ y $\log \beta_1^*$ de La, Pr y Lu con el polinomio de solubilidad (Método B) en 2M NaClO_4 y 2M de NaCl .

Los valores de $\log K_{ps}^*$ y $\log K_{ps}^{*/}$, se calcularon también utilizando la ecuación del polinomio del producto de solubilidad (ecuación 25), en los medios de fuerza iónica 2M de NaClO_4 y 2M de NaCl . Además, con este procedimiento se determinaron también los valores de la primera constante de hidrólisis. Para ello se empleó una hoja de cálculo del programa Excel 97, que fue alimentada con los datos de los diagramas $\text{pLn}_{(\text{ac})}$ - pC_H de las Figuras 13 y 16. De acuerdo con la ecuación 25, se le fueron asignando valores a $\log K_{ps}^*$ y a $\log \beta_1^*$, hasta lograr el mejor ajuste al

polinomio de solubilidad con los datos experimentales. El ajuste se realizó considerando varios modelos químicos, incluyendo la posible formación de las siguientes especies químicas solubles: $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ y además la especie insoluble $\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}$.

El mejor ajuste se logró cuando se consideró el modelo químico que incluye a la especie soluble $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ y a la especie insoluble $\text{Ln}(\text{OH})_{3(s)}$ ya que entonces se logró que el cuadrado de los residuales U_{pLn} fuera el mínimo (Figuras 17 y 18). En este trabajo, los valores de U_{pLn} estuvieron entre 0.104 y 0.254 en 2M de NaClO_4 y entre 0.065 y 0.095 para 2M de NaCl .

Las líneas continuas representan la ecuación del polinomio del producto de solubilidad (ecuación 29), los puntos son los datos experimentales de los diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$ de las Figuras 17 y 18.

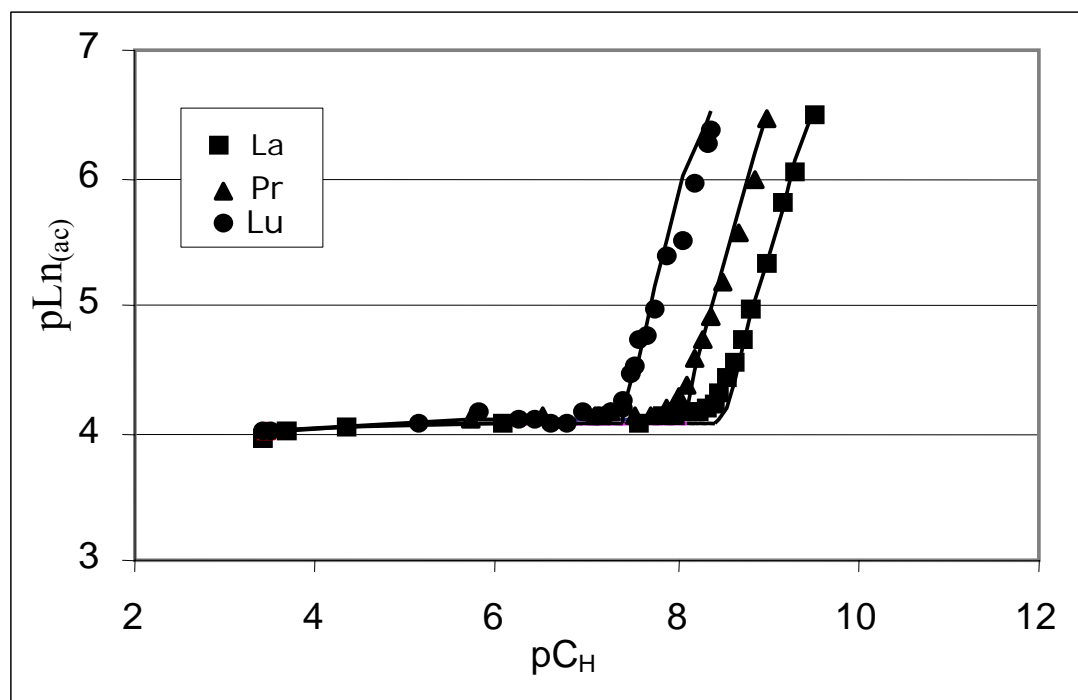


Figura 17. Ajuste de los diagramas $pL_{n(ac)}$ vs pC_H , utilizando el polinomio del producto de solubilidad en el medio 2 M de perclorato de sodio.

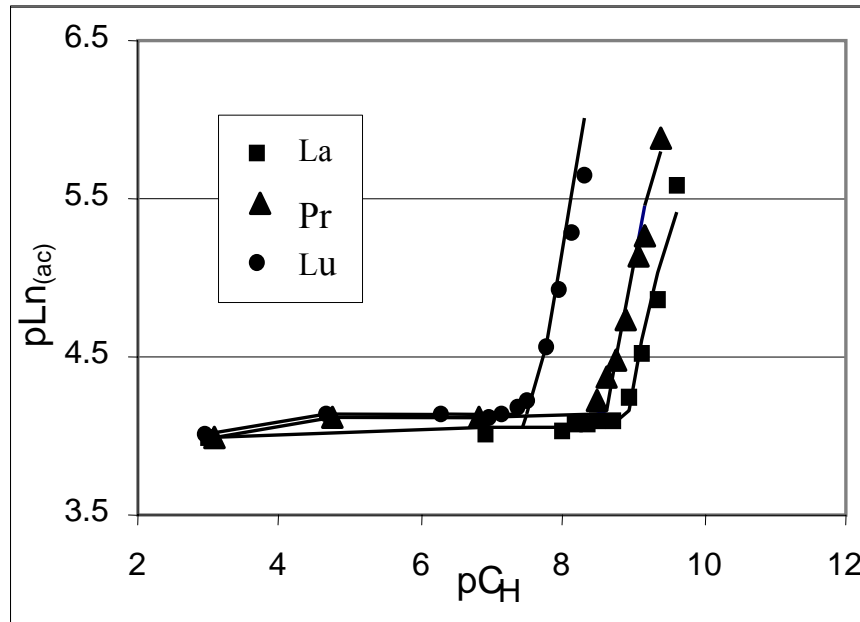


Figura 18. Ajuste de los diagramas $pLn_{(ac)}$ vs pC_H , utilizando el polinomio del producto de solubilidad en el medio 2 M de cloruro de sodio.

En las Figuras 17 y 18, se muestran los datos experimentales y el mejor ajuste de las curvas calculadas con la ecuación 29 (polinomio de solubilidad). En la Tabla 11 se encuentran los valores obtenidos de $\log K_{ps}^*$ y el $\log \beta_1^*$ de los elementos lantano, praseodimio y lutecio en 2M de $NaClO_4$ y en 2M de $NaCl$.

V.4 Comparación de $\log K_{ps}^*$ de los hidróxidos de La, Pr y Lu en los medios estudiados.

En la Tabla 11 podemos observar que los resultados del $\log K_{ps}^*$ de cada uno los elementos, obtenidos por ambos métodos, son similares para cada elemento en el mismo medio de fuerza iónica, pero son diferentes cuando cambia la sal del medio.

Tal como se dijo antes, esta diferencia puede ser explicada mediante la formación de la especie LnCl^{2+} .

Tabla 11. Comparación de resultados de las constantes del producto de solubilidad y la primera de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio, en los medios 2M de perclorato de sodio y 2M de cloruro de sodio.

Equilibrio Químico	2M NaClO ₄			2M NaCl		
	MétodoA	MétodoB		MétodoA	MétodoB	
	$\log K_{ps}^*$	$\log K_{ps}^*$	$\log \beta_1^*$	$\log K_{ps}^{*/}$	$\log K_{ps}^{*/}$	$\log \beta_1^{*/}$
$\text{La(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	21.18± 0.09	21.22		22.15± 0.32	22.39	
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La(OH)}^{2+} + \text{H}^+$			-8.62			-8.9
$\text{Pr(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	19.81± 0.11	19.98		21.35± 0.26	21.74	
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr(OH)}^{2+} + \text{H}^+$			-8.37			-8.75
$\text{Lu(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	18.01± 0.01	18.13		18.52± 0.29	18.80	
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Lu(OH)}^{2+} + \text{H}^+$			-7.85			-8.09

Método A: obtenidos con los diagramas $p\text{Ln}_{(ac)}-pC_H$. *Método B:* calculados con los ajustes del polinomio del producto de solubilidad utilizando los datos de los diagramas $p\text{Ln}_{(ac)} - pC_H$.

V.5 Determinación de $\log K_{ps}^*$ y $\log \beta_1^*$ del lutecio a diferentes concentraciones.

Para observar la influencia de la concentración en el sistema de estudio de este trabajo, se determinó la solubilidad a diferentes concentraciones del lutecio como una función del pC_H . Para ello se emplearon concentraciones iniciales de lutecio en la celda de reacción de; $2.09(10^{-3})$ M, $6.65(10^{-4})$ M, $5.09(10^{-4})$ M, $3.4(10^{-4})$ M, $4.6(10^{-5})$ M y $3.70(10^{-5})$ M. A esas soluciones se les adicionaron partes alícuotas de una solución $2.073(10^{-2})$ M ó $2.87(10^{-3})$ M de NaOH en el medio 2M de NaClO₄. Con los datos de $p\text{Lu}$ y pC_H se construyó el diagrama mostrado en la Figura 19.

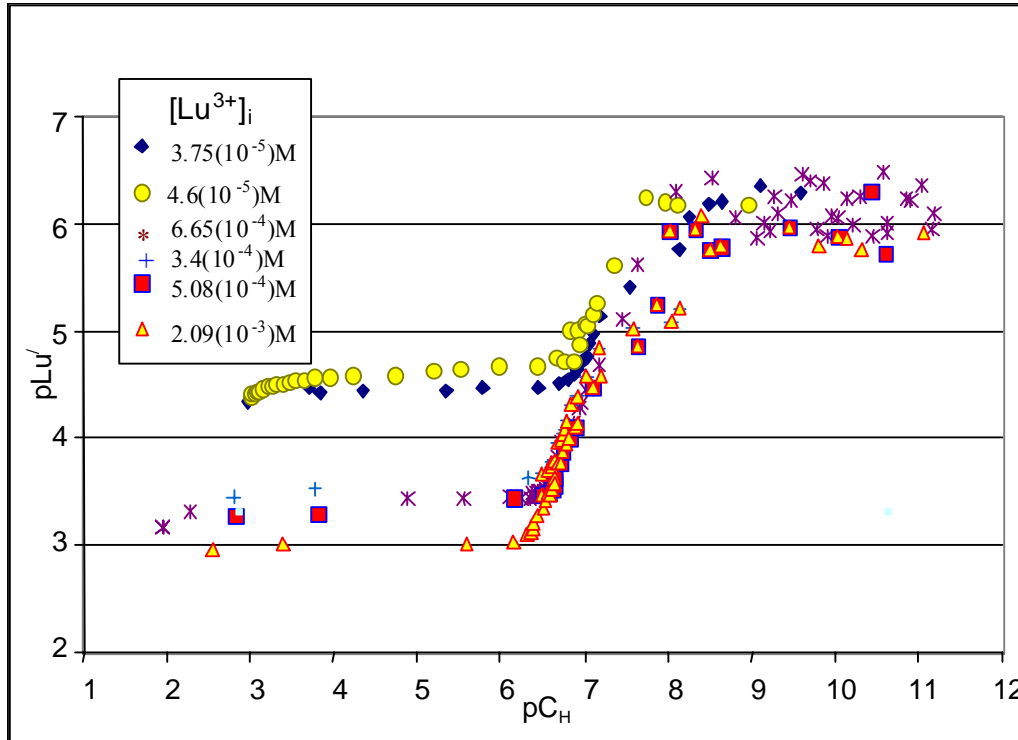


Figura 19. Diagramas $pLu_{(ac)}$ vs pC_H a diferentes concentraciones del lutecio empleando el isótopo Lu-177.

Como se puede observar en la Figura 19, el valor de pC_H entre la zona de no saturación y la de saturación de la solución indican el inicio de la curva. A la izquierda de ese punto, se encuentra la zona de no saturación, donde no existe precipitación; mientras que, a la derecha se encuentra la zona de saturación, es decir, donde existe precipitación. Además, podemos observar en esa misma Figura 19 que el inicio de la precipitación depende de la concentración inicial del lutecio en la solución. Sin embargo, los puntos de las diferentes valoraciones convergen en ciertas condiciones. Dentro del intervalo de pC_H entre 6 y 7.5, se observa para cada concentración inicial de lutecio, el límite entre la zona de no saturación y la de saturación. Esto permite determinar el valor límite de pC_H donde no hay formación de precipitado en una valoración potenciométrica directa.

En el intervalo de pC_H de 8 a 11, la fluctuación estadística es importante, lo que puede deberse a las dificultades en la separación del precipitado de $Lu(OH)_3$ de la solución.

El tratamiento de los datos de la Figura 19 para calcular el pC_H de precipitación y el \log de K_{ps}^* del lutecio se efectuaron de dos maneras como antes, la primera considerando el tratamiento con los datos $\log K_i$ (Método A) y la segunda con el ajuste a la ecuación del polinomio de solubilidad (Método B).

En ambos métodos, se realizó el mismo tratamiento de cálculo que se explicó anteriormente.

Al graficar, $\log K_{ps}^*$ en función del pC_H (Método A) con los primeros puntos de

Tabla 12. Ecuaciones de las rectas de las zonas de no saturación a diferentes concentración del lutecio.

$[Lu^{3+}]$, M	Ecuaciones de las rectas
3.72×10^{-5}	$\log K_{ps} = 3.01 pC_H - 4.40$
4.60×10^{-5}	$\log K_{ps} = 3.00 pC_H - 4.27$
1.00×10^{-4}	$\log K_{ps} = 2.96 pC_H - 3.95$
3.40×10^{-4}	$\log K_{ps} = 2.95 pC_H - 3.86$
5.08×10^{-4}	$\log K_{ps} = 2.95 pC_H - 3.12$
6.65×10^{-4}	$\log K_{ps} = 3.02 pC_H - 3.20$
2.09×10^{-3}	$\log K_{ps} = 3.01 pC_H - 2.72$

Los coeficientes de correlación son mayores que 0.9999. Los datos fueron obtenidos con los diagramas $pLn_{(ac)} - pC_H$ y considerando como ejemplo la Figura 15.

cada serie, se obtienen ecuaciones con coeficientes de correlación >0.9999 y pendientes de 3, las ecuaciones se muestran en la Tabla 12 y los resultados de $\log K_{ps}^*$ y pC_H de precipitación se muestran en la Tabla 13.

Como se puede observar en la Tabla 12, los valores de la pendiente de todas las rectas obtenidas son cercanas a 3; además esas rectas interceptan al eje de las

ordenadas en un valor de $pL_{n(ac)}$ cercano a la concentración inicial del lutecio, este también, va aumentando conforme aumenta la concentración.

Al realizar el ajuste de los puntos experimentales de cada una de las curvas mostradas en la Figura 19 con la ecuación del polinomio de solubilidad, se obtiene la Figura 20.

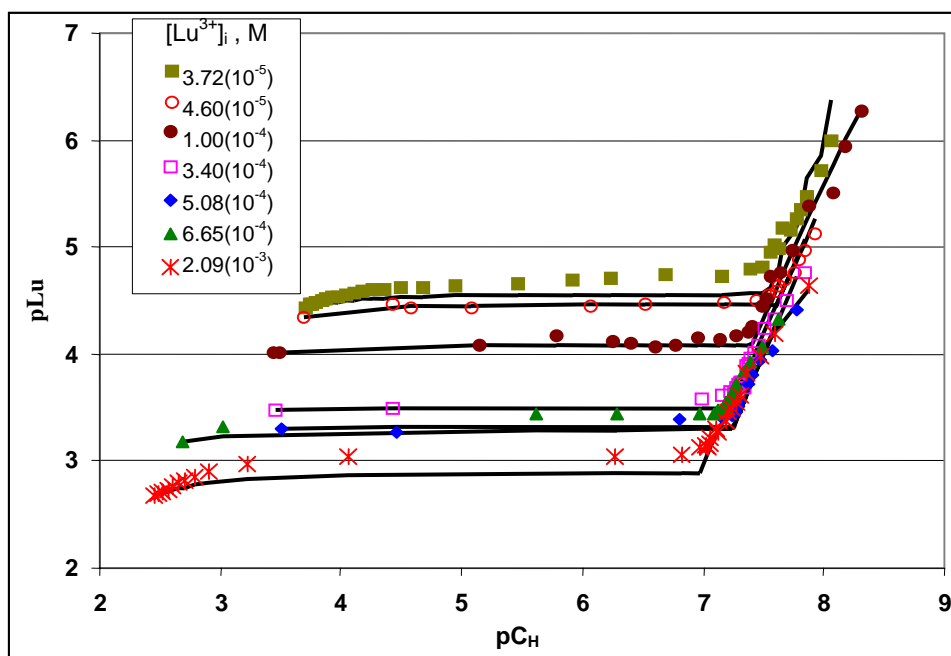


Figura 20. Ajuste de los diagramas $pLu_{(ac)}-pC_H$, utilizando el polinomio de solubilidad en el medio 2 M de $NaClO_4$ a diferentes concentraciones de lutecio.

Las concentraciones del lutecio que se emplearon, los valores obtenidos de pC_H de precipitación, el $\log K_{ps}^*$, así como el $\log \beta_1^*$ de los dos métodos, se presentan en la Tabla 13.

En esa Tabla 13 y de las Figuras 19 y 20, se observa que el pC_H de precipitación va disminuyendo conforme va aumentando la concentración del lutecio, sin embargo, el $\log K_{ps}^*$ y el $\log \beta_1^*$ se encuentran en el mismo orden de magnitud, así también, se observa que en ambos métodos el valor de $\log K_{ps}^*$ y el $\log \beta_1^*$ son similares al encontrado a la concentración 1×10^{-4} M de lutecio.

Tabla 13. Concentración inicial del lutecio y valores de pC_H de precipitación, $\log K_{ps}^*$, y $\log \beta_1^*$ en 2M de $NaClO_4$.

[Lu ³⁺], M	Método A		Método B	
	pC_H pp	$\log K_{ps}^*$	$\log K_{ps}^*$	$\log \beta_1^*$
3.72×10^{-5}	7.542 ± 0.068	18.15 ± 0.12	18.01	-8.00
4.60×10^{-5}	7.439 ± 0.072	18.20 ± 0.19	18.19	-7.85
1.00×10^{-4}	7.450 ± 0.050	18.01 ± 0.01	18.13	-7.85-
3.40×10^{-4}	7.295 ± 0.018	18.18 ± 0.01	18.18	-7.90
5.08×10^{-4}	7.283 ± 0.015	18.36 ± 0.01	18.36	-7.90
6.65×10^{-4}	7.105 ± 0.025	18.22 ± 0.06	18.44	-7.90
2.09×10^{-3}	6.898 ± 0.010	18.20 ± 0.25	17.90	-8.01

Método A, tratamiento con los datos de $K_i(H)$ y Método B, ajuste de los datos experimentales a la ecuación del polinomio de solubilidad.

La experimentación con una concentración del lutecio de $2.09(10^{-3})$ M fue en la que no se pudo realizar el ajuste con la ecuación del polinomio de solubilidad. Probablemente se deba a la existencia de una especie polinuclear de estructura no conocida presente en el sistema. Se requiere más trabajo experimental para identificar la estructura de esa especie química.

Los resultados de $\log K_{ps}^*$ del lantano, praseodimio y lutecio de la Tabla 11 se promediaron y se han incluido en la Tabla 14 así como los $\log K_{ps}$, para su comparación con los datos de la literatura.

Tal como se puede observar en esa Tabla, los valores del $\log K_{ps}^*$ del lantano, praseodimio y lutecio determinados previamente^(34,33,12,22) son diferentes a los

Tabla 14. Datos de la literatura y de este trabajo sobre las constantes del producto de solubilidad del lantano, praseodimio y lutecio.

Referencia	Método; T, K	Medio	[Ln ³⁺]	logK _{ps} (log K _{ps} [*])		
				La	Pr	Lu
Moeller y Kremer ⁽³⁴⁾	P; 298	Ln(NO ₃) ₃	[0.1 M]	-18.96	-19.11	-18.96
		Ln ₂ (SO ₄) ₃	[0.1 M]	-20.08	-19.52	-19.37
		Ln(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	[0.1 M]	-23.41	-24.51	-23.47
Moeller y Fogel ⁽³³⁾	P; 298	Ln(ClO ₄) ₃	[0.1 M]	-18.77	-21.17	-23.72
Baes y Mesmer ⁽¹²⁾	R E			(20.3)	(19.9)	(14.5)
Kragten ⁽²²⁾	M G; 294.5	1M NaClO ₄	[0.2-0.8 M] La(ClO ₄) ₃	(22.8)		
Este trabajo ⁽⁷⁴⁾	P; 303	2 M NaClO ₄	1 X 10 ⁻⁴ M	(21.11±0.09)	(19.81±0.11)	(18.10±0.13)
				-20.11±0.09	-21.35±0.11	-23.12±0.01
	P; 303	2 M NaCl	1 X 10 ⁻⁴ M	(22.22±0.09)	(21.45±0.14)	(18.52±0.29)
				-18.89±0.32	-19.69±0.26	-22.52±0.29

Método: P, Potenciometría, R E, Relación Empírica, M G, Método Gráfico.

La estadística empleada a los valores del producto de solubilidad del presente trabajo consistió en

aplicar la ecuación $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$.

determinados en este trabajo. Esta diferencia, se puede deber a las diferentes condiciones experimentales tales como la fuerza iónica, la concentración de los lantánidos y la temperatura en las que fueron determinados.

Los datos de los valores de logβ₁^{*} de la Tabla 11, se compararán más adelante con los datos obtenidos por otros métodos.

V.6- Log K_{ps}^{*} y pC_H de precipitación de los hidróxidos de La, Pr y Lu en función de la densidad de carga.

La gráfica de los valores de log K_{ps}^{*} de la Tabla 12 en función de la densidad de carga (z²/r) del lantano, praseodimio y lutecio en los medios de fuerza iónica 2M de

$NaClO_4$ y 2M de $NaCl$, junto con los reportados previamente en 1M de $NaCl$ ⁽²⁹⁾ y el de europio en 2M $NaClO_4$,⁽¹¹⁾ se presentan en la Figura 21.

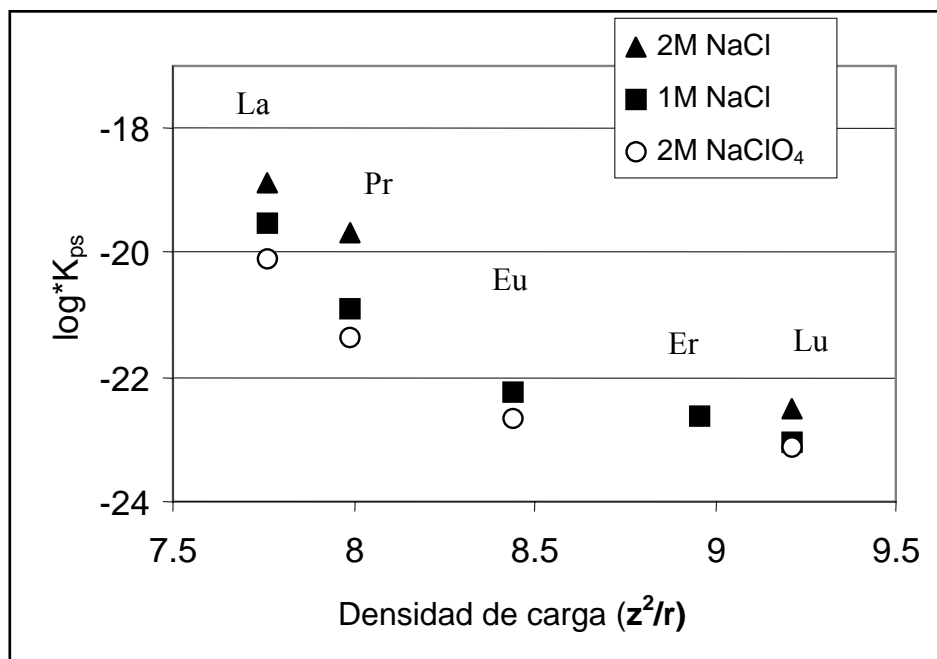


Figura 21. Producto de solubilidad de La, Pr y Lu en 2M de $NaClO_4$ y en 2M de $NaCl$ en función de la densidad de carga (z^2/r). Los datos en 1M de $NaCl$ (La, Pr, Eu, Er y Lu) y el del Eu en 2M de $NaClO_4$ fueron tomados de la literatura.^(29,11) $[Ln^{3+}] = 1 \times 10^{-4}$ M.

En la Figura 21, se observa que los valores de $\log K_{ps}^*$ siguen el comportamiento de una función polinómica ($\log K_{ps}^* = 2.21(z^2/r)^2 - 39.51(z^2/r) + 153.43$, $r = 0.98$), así mismo, la relación entre los medios es casi paralela. También, se observa que los valores del producto de solubilidad disminuyen con la densidad de carga.

De igual manera, la grafica de los valores de pC_H de precipitación de la Tabla 7 y 9 en función de la densidad de carga del lantano, praseodimio y lutecio en los medios de fuerza iónica 2M de $NaClO_4$ y 2M de $NaCl$, junto con los reportados previamente en 1M de $NaCl$ ⁽²⁹⁾ y de Eu en 2M $NaClO_4$ ⁽¹¹⁾, se presentan en la Figura 22.

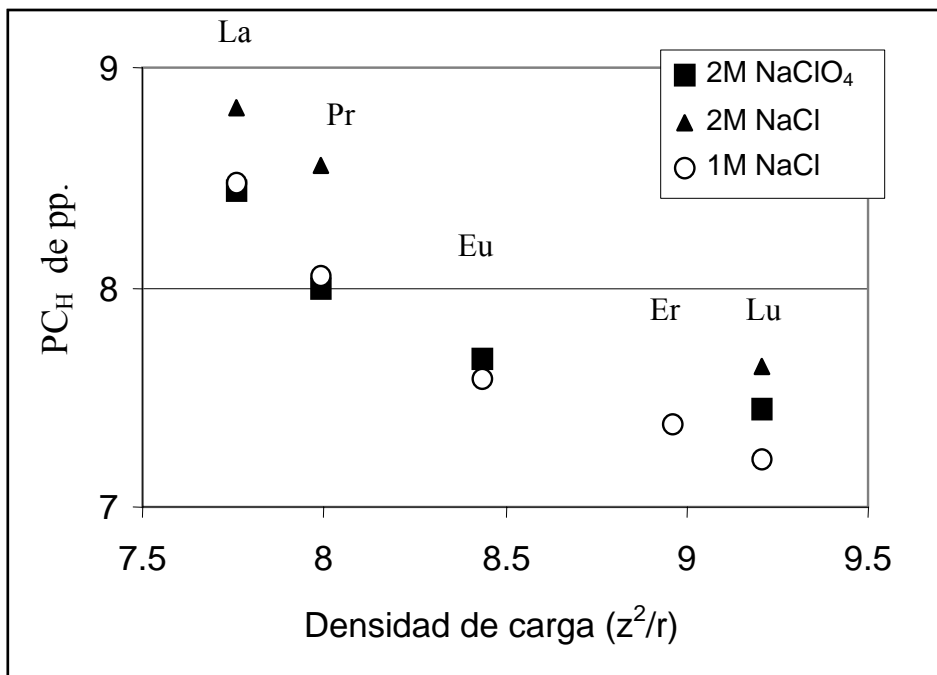


Figura 22. pC_H de precipitación ($pC_H pp$) de La, Pr y Lu en 2M de $NaClO_4$ y en 2M de $NaCl$ en función de la densidad de carga (z^2/r). Los datos en 1M de $NaCl$ (La, Pr, Eu, Er y Lu) y el de Eu en 2M de $NaClO_4$ fueron tomados de la literatura.^(29,11) $[Ln^{3+}] = 1 \times 10^{-4} M$.

Los valores pC_H de precipitación de la Figura 22, siguen el mismo comportamiento de una función polinómica como los valores de $\log K_{ps}^*$; así mismo, la relación entre los valores de pC_H de precipitación medios en los medios estudiados es casi paralela. El pC_H de precipitación disminuye con la densidad de carga.

Este comportamiento se atribuye a las propiedades ácido-base de los lantánidos.⁽³⁴⁾

Los términos acidez y basicidad los han definido diferentes autores, Moeller en 1945⁽³⁴⁾ empleó el término "basicidad" aplicado a los elementos metálicos y sus compuestos para explicar una gran variedad de fenómenos, entre ellos la magnitud con la que las sales de un metal se hidrolizan en soluciones acuosas. Todos estos fenómenos involucran directa o indirectamente a las atracciones relativas de los iones metálicos por los electrones o los aniones y se manifiesta en el comportamiento ácido-base. Con la base de estas consideraciones, Moeller y Kremers (1945)

concluyeron que en el grupo de los lantánidos, la basicidad disminuye de la siguiente manera: La, Ce(III), Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Con respecto a la solubilidad, cuyo cálculo se muestra enseguida, Harris⁽³²⁾ ha atribuido este comportamiento de las especies químicas en solución a su entorno iónico, el cual atenúa o favorece la atracción entre los iones en la solución y trae como consecuencia un aumento o una disminución de la tendencia a asociarse o disociarse entre ellos por la disminución o incremento de la solubilidad.

V.7 Cálculo de la solubilidad del La, Pr y Lu

Para calcular la solubilidad de las especies de La, Pr y Lu, se consideran dos opciones:

Primero.- Con un tratamiento simplificado, que toma en cuenta, sólo el siguiente equilibrio de solubilidad:



Inicio n_0

Equilibrio $n_0 - vs - 3 vs$ vs $3vs$

Donde n_0 es la cantidad de sustancia inicial del trihidróxido de lantánido insoluble, v es el volumen de la solución en el equilibrio y s es la solubilidad del trihidróxido de lantánido. De acuerdo con ese equilibrio, el K_{ps} es:

$$K_{ps} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3 \quad (42) \quad \text{de donde} \quad s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} \quad (43)$$

En la Tabla 15 se muestran los resultados de la determinación de la solubilidad del La, Pr y Lu calculados con la ecuación (43), en los medios 2M de NaClO_4 y 2M de NaCl , a 303K. De acuerdo con la reacción (f), se puede calcular la concentración de OH^- en el equilibrio, que es tres veces el valor de la solubilidad, por lo tanto, se obtiene el pC_{OH} así como el pC_{H} de saturación.

Segundo.- En un sentido más general, es decir, cuando existe más de un equilibrio, es necesario, utilizar un tratamiento más completo.⁽⁷⁴⁾

El concepto de solubilidad indica el máximo de un soluto que se pueda disolver y que esté en equilibrio con el sólido, por lo que limita la concentración de cualquier sustancia en una solución restringiendo los grados de libertad del sistema, y se representa con la siguiente ecuación:

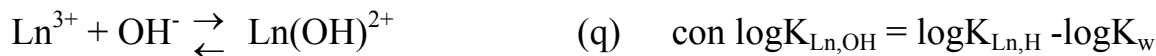
$$s \equiv \sum_{i=0}^n \left[\text{Ln}(\text{OH})_i^{3-i} \right]_{(\text{ac})} \quad (44)$$

Generalmente, $s = [\text{Ln}^{3+}]$, pero, considerando la formación de $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ como la más abundante especie de hidrólisis soluble de nuestro sistema, se tiene que:

$$s = [\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})} + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}]_{(\text{ac})} \quad (45) \quad \text{en 2M de NaClO}_4$$

$$s = [\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})} + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}]_{(\text{ac})} + [\text{LnCl}^{2+}]_{(\text{ac})} \quad (45a) \quad \text{en 2M de NaCl}$$

En estos casos particulares, nuestro sistema de equilibrios de solubilidad en 2M de NaClO_4 , se puede representar mediante las reacciones:



$$\text{donde } pK_{\text{Ln,OH}} = pK_{ps2}$$

Así, la solubilidad para este modelo es la suma de las solubilidades de esos dos equilibrios (reacciones (n) y (o)):

$$s = s_1 + s_2 \quad (46)$$

De esta manera el equilibrio termodinámico de la solución saturada es:



Inicio n_0

Equilibrio $(n_0 - \nu s_1 - \nu s_2)$ νs_1 $(3\nu s_1 + 2\nu s_2)$



Inicio n_0

Equilibrio $(n_0 - \nu s_1 - \nu s_2)$ νs_2 $(3\nu s_1 + 2\nu s_2)$

Donde:

$$\text{K}_{\text{ps1}} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s_1(3s_1 + 2s_2)^3 \quad (47)$$

$$\text{K}_{\text{ps2}} = [\text{Ln(OH)}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s_2(3s_1 + 2s_2)^2 \quad (48)$$

Al desarrollar el sistema, se llega a dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\text{K}_{\text{ps1}} = 27s_1^4 + 54s_1s_2 + 36s_1^2s_2^2 + 8s_1s_2^3 \quad (49)$$

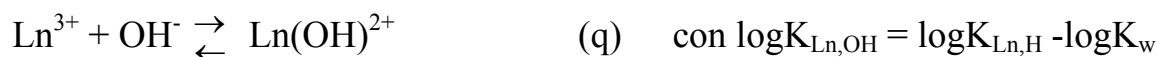
$$\text{K}_{\text{ps2}} = 9s_1^2s_2 + 12s_1s_2^2 + 4s_2^3 \quad (50)$$

Donde pK_{ps1} para La, Pr y Lu son 20.11, 21.35 y 23.12, así $\text{K}_{\text{ps1}} = 10^{-\text{pK}_{\text{ps1}}}$

$\text{K}_{\text{ps2}} = 10^{-(\text{pK}_{\text{ps1}} + \text{p}\beta_{1,\text{OH}})}$, $\log\beta_{1,\text{OH}} = \log\beta_{1,\text{H}} - \text{pK}_w = 13.72 - 8.64 = 5.08$, $13.72 - 8.37 = 5.35$, $13.72 - 7.95 = 5.77$, para La, Pr y Lu, respectivamente, así $\text{K}_{\text{ps2La}} = 10^{-(20.11 - 5.08)} = 9.33 \times 10^{-16}$.

Para la solución de ese sistema de ecuaciones se empleó una hoja de cálculo del programa Excel 97 y se hicieron aproximaciones reiteradas. Los resultados se encuentran en la Tabla 14 para su comparación.

En 2M de NaCl, el sistema de equilibrios de solubilidad se representa mediante las reacciones:



$$\text{donde } pK_{\text{Ln,OH}} = pK_{ps2}$$

La solubilidad para este modelo, es la suma de las solubilidades de esos tres equilibrios (reacciones (n), (o) y (o1)):

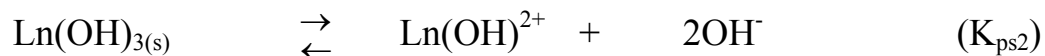
$$s = s_1 + s_2 + s_3 \quad (46a)$$

El equilibrio termodinámico de la solución saturada es:



Inicio n_0

Equilibrio $(n_0 - \nu s_1 - \nu s_2) \quad \nu s_1 \quad (3\nu s_1 + 2\nu s_2 + 3\nu s_3)$



Inicio n_0

Equilibrio $(n_0 - \nu s_1 - \nu s_2) \quad \nu s_2 \quad (3\nu s_1 + 2\nu s_2 + 3\nu s_3)$



Inicio n_0

Equilibrio $(n_0 - \nu s_1 - \nu s_2 - \nu s_3) \quad 2\nu \quad 2\nu - \nu s \quad (3\nu s_1 + 2\nu s_2 + 3\nu s_3)$

De donde:

$$K_{ps1} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s_1(3s_1 + 2s_2 + 3vs_3)^3 \quad (47a)$$

$$K_{ps2} = K_{ps1}\beta_{1,\text{OH}} = [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s_2(3s_1 + 2s_2 + 3vs_3)^2 \quad (48a)$$

$$K_{ps3} = K_{ps1}\beta_{1,\text{Cl}} = [\text{LnCl}^{2+}][\text{OH}^-]^3/[\text{Cl}^-] = s_3(3s_1 + 2s_2 + 3vs_3)^3/2 \quad (48b)$$

Dividiendo $K_{ps1}/K_{ps3} = \beta_{1,\text{Cl}} = 2s_1/s_3$, de donde $s_1 = s_3 \beta_{1,\text{Cl}}/2$ ó $s_3 = 2s_1/\beta_{1,\text{Cl}}$

Sustituyendo s_3 en K_{ps1} y K_{ps2} se tiene:

$$K_{ps1} = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s_1(3s_1[1+2/\beta_{1,\text{Cl}}] + 2s_2)^3 \quad (47b)$$

$$K_{ps2} = K_{ps1}\beta_{1,\text{OH}} = [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s_2(3s_1[1+2/\beta_{1,\text{Cl}}] + 2s_2)^2 \quad (48c)$$

Donde pK_{ps1} para La, Pr y Lu son 18.89, 19.69 y 22.52, así $K_{ps1} = 10^{-pK_{ps1}}$

$K_{ps2} = 10^{-(pK_{ps1}+p\beta_{1,\text{OH}})}$, $\log\beta_{1,\text{OH}} = \log\beta_{1,\text{H}} - pK_w = 13.68 - 9.02 = 4.66$, $13.68 - 8.75 = 4.93$, $13.68 - 8.12 = 5.56$, para La, Pr y Lu, respectivamente, así $K_{ps2\text{La}} = 10^{-(18.89-4.66)} = 5.89 \times 10^{-15}$, los valores de $\beta_{1,\text{Cl}}$ para La, Pr y Lu son: 0.943, 0.699 y 0.174.

En la solución de ese sistema de ecuaciones, se empleó una hoja de cálculo del programa Excel 97 y se hicieron aproximaciones reiteradas. La solubilidad s_3 se calculó con la ecuación $s_3 = 2s_1/\beta_{1,\text{Cl}}$. Los resultados se encuentran en la Tabla 14.

En la Tabla 14, se muestran los valores de solubilidad de las especies de lantano, praseodimio y lutecio, que considera a las tres opciones (uno, dos y tres equilibrios). El cálculo del porcentaje de solubilidad del sistema, se realizó considerando $(s_1 + s_2)$ como el 100% en 2M de NaClO_4 y $(s_1 + s_2 + s_3)$ como el 100% en 2M de NaCl . Los valores de s_2 y s_3 que consideran a la especie $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ y LnCl^{2+} , respectivamente, son importantes (64.5% para lantano, 66.2% para praseodimio y 66.8% para lutecio en 2M de NaClO_4 y 62% para lantano, 58.6% para praseodimio y 49.3% para lutecio en 2M de NaCl). Los valores de pC_H de saturación son un poco diferentes de los valores de $\log\beta_1^*$, lo que implica que no deben despreciarse a las especies $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ y LnCl^{2+} en el cálculo de la solubilidad para estos sistemas en particular.

Tabla 14. Solubilidad del lantano, praseodimio y lutecio en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl a 303K, considerando los tres modelos de equilibrio (1, 2 y 3 equilibrios).

Ln		La		Pr		Lu	
2M NaClO ₄		1 Equilibrio	2 Equilibrios	1 Equilibrio	2 Equilibrios	1 Equilibrio	2 Equilibrios
	$S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$, S ₁	4.12X10⁻⁶	2.27X10 ⁻⁶	2.02X10⁻⁶	1.16X10 ⁻⁶	7.28X10⁻⁷	4.29X10 ⁻⁷
	S ₂		4.12X10 ⁻⁶		1.89X10 ⁻⁶		6.58X10 ⁻⁷
	S=S ₁ + S ₂		6.39X10⁻⁶		3.05X10⁻⁶		1.09X10⁻⁶
	[OH ⁻] = 3s, (3s ₁ +2s ₂)	1.2X10 ⁻⁵	1.5X10 ⁻⁵	6.1X10 ⁻⁶	7.27X10 ⁻⁶	2.2X10 ⁻⁶	2.6X10 ⁻⁶
	pC _{OH}	4.92	4.78	5.21	5.138	5.65	5.58
	pC _{H(sat)}	8.8	8.94	8.5	8.6	8.06	8.14
	pK _{1,0}	8.64		8.37		7.95	
2M NaCl		1 Equilibrio	3 Equilibrios	1 Equilibrio	3 Equilibrios	1 Equilibrio	3 Equilibrios
	$S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$, S ₁	8.31X10⁻⁶	2.83X10 ⁻⁶	5.24X10⁻⁶	1.52X10 ⁻⁶	1.03X10⁻⁶	1.43X10 ⁻⁷
	S ₂		4.62X10 ⁻⁶		3.08X10 ⁻⁷		3.08X10 ⁻⁷
	S ₃		5.99X10 ⁻⁶		4.35X10 ⁻⁶		1.64X10 ⁻⁶
	S=S ₁ +S ₂ +S ₃		1.34X10⁻⁵		8.95X10⁻⁶		2.09X10⁻⁶
	[OH ⁻] = 3s, (3s ₁ +2s ₂ +3s ₃)	2.49X10 ⁻⁵	3.15X10 ⁻⁵	1.57X10 ⁻⁵	2.03X10 ⁻⁵	3.08X10 ⁻⁶	5.96X10 ⁻⁶
	pC _{OH}	4.6	4.5	4.8	4.69	5.51	5.22
	pC _{H(sat)}	9.08	9.18	8.88	8.99	8.17	8.45
	pK _{1,0}	9.02		8.75		8.12	

Al graficar la solubilidad del La, Pr y Lu del presente trabajo, junto con los reportados previamente en 1M de NaCl⁽²⁹⁾ y el de Eu en 2M de NaClO₄⁽¹¹⁾ en función de la densidad de carga (z^2/r) se tiene la Figura 23.

Como se observa, la Figura 23 muestra la diferencia de solubilidad en presencia y en ausencia de iones cloruro con respecto la densidad de carga.

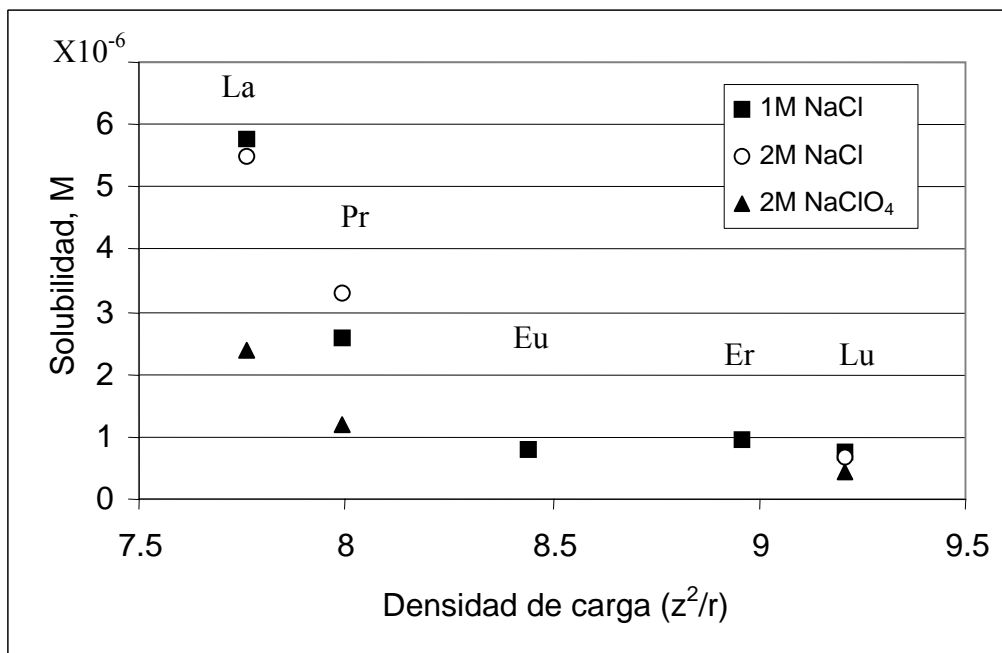


Figura 23. Solubilidad del La, Pr y Lu en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl a 303K, junto con los reportados previamente en 1M de NaCl⁽²⁹⁾ y el de Eu en 2M de NaClO₄⁽¹¹⁾ en función de la densidad de carga. $[Ln^{3+}] = 1 \times 10^{-4}$ M.

Las tendencias son casi paralelas con respecto a los medios 2M NaClO₄ y 1M de NaCl, pero, con respecto a 2M NaClO₄ y en 2M de NaCl este paralelismo casi no se observa. Este comportamiento se debe a que los iones cloruro compiten con los iones hidroxilos en la formación de los complejos con los lantánidos. El lantano tiene mayor afinidad a los iones cloruro que el lutecio, debido a que el lutecio hidroliza más fácilmente por ser el de mayor densidad de carga (z^2/r). En ambos medios, la solubilidad disminuye cuando la densidad de carga aumenta⁽⁷⁵⁾, considerando las propiedades químicas de las series de los lantánidos que se discutieron antes. Los valores que se calculan considerando sólo a la especie Ln^{3+} ($K_{ps} = [Ln^{3+}][OH^-]^3$) son siempre más bajos que la solubilidad de $Ln^{3+} + Ln(OH)^{2+}$ y que $Ln^{3+} + Ln(OH)^{2+} + LnCl^{2+}$. Además, la solubilidad de estos elementos es más alta en soluciones de cloruro de sodio que en perclorato de sodio debido a la formación de la primera especie con cloruro, que es soluble.

V.8 Titulaciones potenciométricas para determinar la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu en 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl⁽⁷³⁾.

Los valores de la primera constante de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio fueron determinados por valoraciones potenciométricas directas en los medios de fuerza iónica 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl a 303K en atmósfera libre de CO₂.

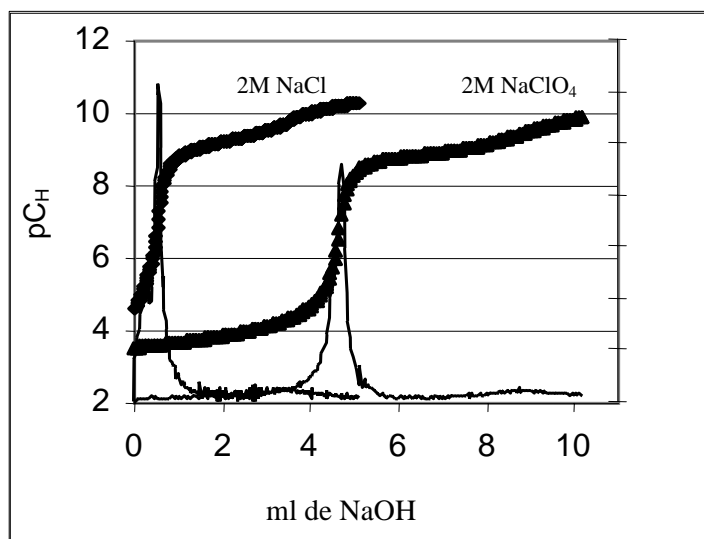


Figura 24. Curvas de valoración potenciométrica directas típicas de $1.0(10^{-4})$ M; de lantano con $2.5(10^{-3})$ M hidróxido de sodio, con la primera derivada de cada una de las curvas.

En las figuras 24, 25 y 26, se encuentran las curvas típicas de valoración potenciométrica directa, junto con la primera derivada de soluciones, de lantano, de praseodimio y de lutecio, valoradas con hidróxido de sodio, en los medios 2M de NaClO₄ y 2M NaCl. Las valoraciones se iniciaron en medios ácidos para establecer con precisión el pC_H de inicio de la valoración del lantánido, esto por medio de la primera derivada de cada una de esas curvas.

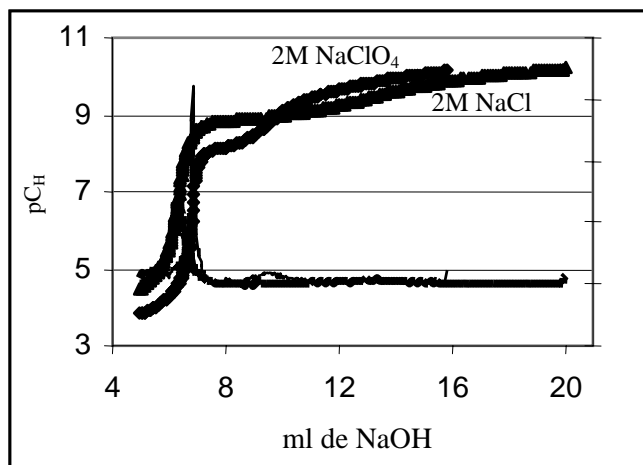


Figura 25. Curvas de valoración potenciométrica directas típicas de $1.0(10^{-4})$ M de praseodimio con $2.5(10^{-3})$ M hidróxido de sodio, con la primera derivada de cada una de las curvas.

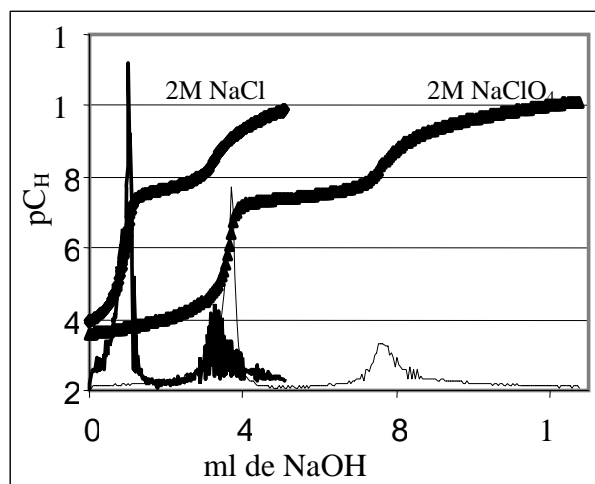


Figura 26. Curvas de valoración potenciométricas directas de $1.0(10^{-4})$ M de lutecio con $2.77(10^{-3})$ M hidróxido de sodio, con la primera derivada de cada una de las curvas.

Los intervalos de pC_H se seleccionaron como se explicó antes: el pC_H inicial fue tomado inmediatamente después de que el ácido fue neutralizado, es decir, en la primera inflexión de la curva de titulación de acuerdo con la primera derivada de la curva (de las Figuras 24, 25 y 26), y el pC_H final fue seleccionado considerando la ausencia total de precipitado. Esto último fue establecido por el pC_H en el que inicia la precipitación del $Ln(OH)_3$ (de las

Tablas 8 y 10). En la Figura 27 se encuentra sólo uno de los intervalos (zona no saturada) utilizado para el cálculo de la primera constante de hidrólisis.

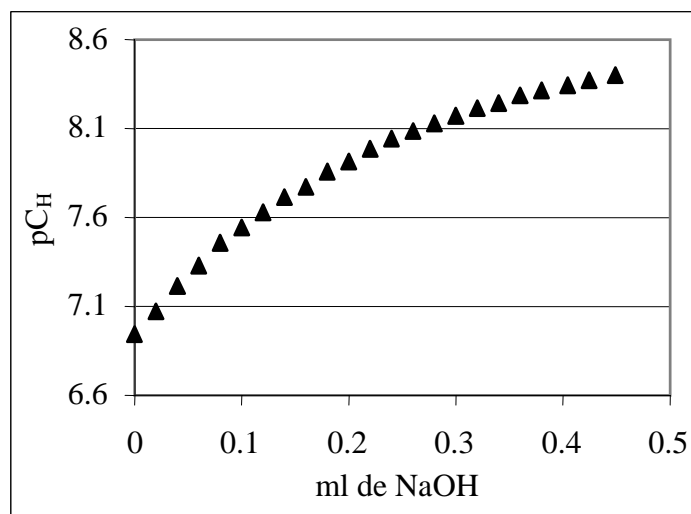


Figura 27. Intervalo de pC_H utilizado para los cálculos de la primera constante de hidrólisis del lantano, los cuales fueron determinados con las Figura 13 y 24 y el pC_H de precipitación de la Tabla 8 en 2M de NaClO₄.

Los datos de las valoraciones de la zona no saturada se utilizaron para el cálculo de la primera constante de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio. Los datos se trataron de dos maneras, con el programa de cómputo SUPERQUAD y con un método gráfico utilizando el número promedio de ligantes (\bar{n}) (ecuación 15).

No se consideró la presencia de especies polinucleares debido a que la concentración de los lantánidos empleados en este trabajo fue de 1×10^{-4} M que se considera dentro de la zona mononuclear.

V.8.1 Determinación de la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu con SUPERQUAD en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl⁽⁷³⁾.

En la Tabla 16, se presentan; el intervalo de pC_H, el número de puntos de ese intervalo, los parámetros estadísticos σ y χ^2 y los valores de la primera constante de Brønsted de la hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio en el medio 2M de perclorato de sodio resultantes del programa SUPERQUAD. La Tabla 17, es la correspondiente a esos datos en el medio 2M de cloruro de sodio.

Tabla 16. Valores de las primeras constantes de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio en medio 2 M de perclorato de sodio, obtenidos con el método potenciométrico y calculados con SUPERQUAD, a 303 K.

Equilibrio químico	Intervalo de pC _H	No. puntos	$\log \beta_1^*$	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	6.95-8.40	23	-8.65 ± 0.02	1.3	20
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	6.73-7.95	21	-8.38 ± 0.02	1.6	35
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	6.32-7.41	35	-8.01 ± 0.02	1.11	14

Tabla 17. Valores de las primeras constantes de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio en medio 2 M de cloruro de sodio, obtenidos por el método potenciométrico y calculados con SUPERQUAD, a 303 K.

Equilibrio químico	Intervalo de pC _H	No. puntos	$\log \beta_1^{*/}$	σ_{TOTAL}	χ^2
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	7.36-8.78	23	-9.11 ± 0.04	1.0	19
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	6.92-8.45	26	-8.76 ± 0.02	1.9	32
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	6.45-7.49	15	-8.14 ± 0.02	1.5	29

Las constantes de hidrólisis (Tablas 16 y 17) fueron calculadas, manteniendo fijo el K_w . También se intentó calcular la segunda y tercera constante de hidrólisis de estos lantánidos, sin embargo, los parámetros estadísticos resultantes de SUPERQUAD no fueron aceptables. Esto pudo deberse a la bajísima concentración de esas especies en el intervalo de pC_H estudiado.

V.8.2 Determinación de la primera constante de hidrólisis del La, Pr y Lu con el número promedio de ligantes (\bar{n}) en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl⁽⁷³⁾.

Para calcular los valores de $\log\beta_1^*$ con las ecuaciones 15 y 37 del número promedio de ligantes (\bar{n}),^(12,63) en los medios de fuerza iónica 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl, se emplearon los mismos intervalos de pC_H usados en SUPERQUAD.

La ecuación 15, permite calcular una curva que se puede comparar con los datos experimentales del número promedio de ligantes (ecuación 37). Para ello se empleó una hoja de cálculo del programa Excel 97, que fue alimentada con los datos del intervalo de pC_H , la concentración del lantánido y un modelo químico. El mejor ajuste se logró cuando se consideró el modelo químico que incluye a la especie soluble $Ln(OH)^{2+}$; entonces la curva calculada del número promedio de ligantes, se sobrepuso con los datos experimentales y el cuadrado de los residuales $[U_{\bar{n}} = \Sigma(\bar{n}_{calc} - \bar{n}_{exp})^2]$ dio un valor mínimo. En este trabajo, el cuadrado de residuales $U_{\bar{n}}$ fue de 0.053 a 0.14 en 2M de NaClO₄ y de 0.033 a 0.21 en 2M de NaCl.

En las Figuras 28 y 29, se encuentran las curvas de ajuste que se utilizaron para calcular los valores $\log\beta_1^*$ de los elementos lantano, praseodimio y lutecio en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl, respectivamente.

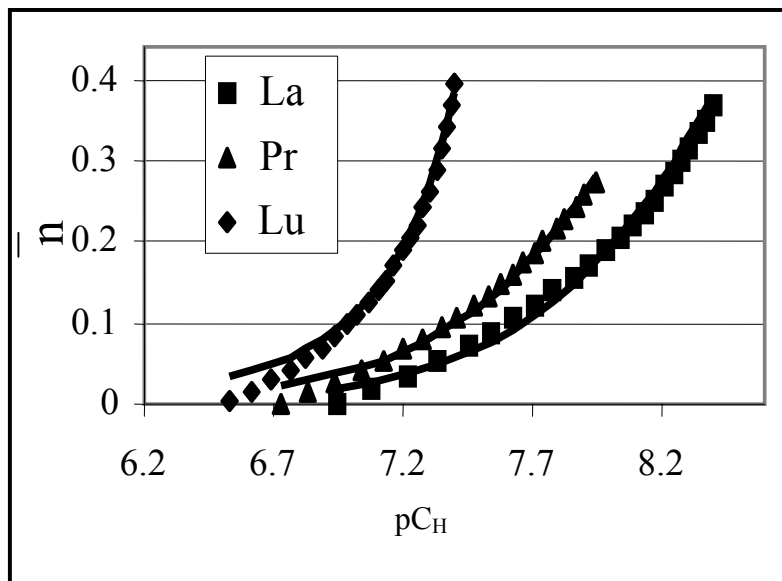


Figura 28. Curvas de ajustes del número promedio de ligantes \bar{n} de la calculada a la experimental, para determinar la primera constante de disociación de Brönsted de la hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio en el medio 2 M de perclorato de sodio, a 303 K.

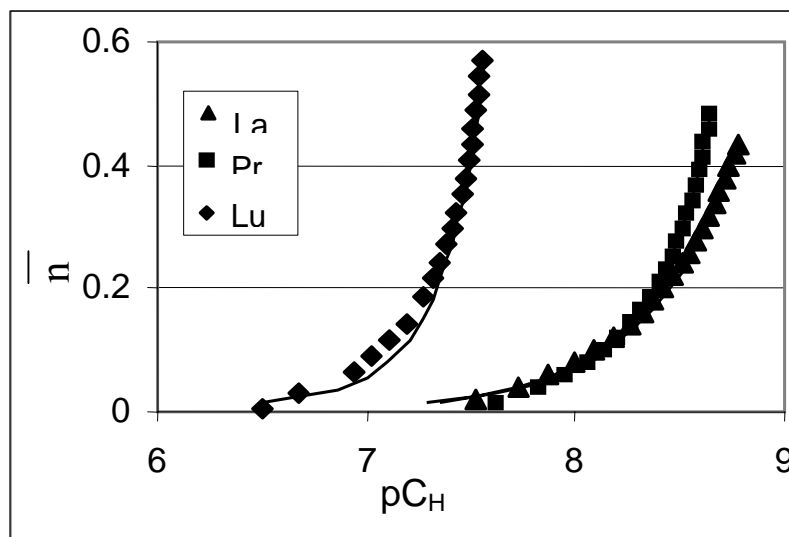


Figura 29. Curvas de ajustes del número promedio de ligantes \bar{n} , para calcular la primera constante de disociación de Brönsted de la hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio en el medio 2 M de cloruro de sodio, a 303 K.

En esas curvas se observa como se ajustan las curvas calculadas, representadas por las líneas continuas (ecuación 15), a los puntos experimentales (ecuación 37). Los resultados de esos cálculos se encuentran en la Tabla 18.

V.9 Comparación de los valores de $\log \beta_1^*$ de La, Pr y Lu determinados con diferentes métodos en los medios estudiados.

En la Tabla 18 se muestra la comparación de los valores de $\log \beta_1^*$, obtenidos con los métodos A (diagramas $pL_{n(ac)}-pC_H$ ajustados con la ecuación del polinomio de solubilidad), B (titulaciones potenciométricas y SUPERQUAD), C (titulaciones potenciométricas y número promedio de ligandos) y el promedio D, en los medios 2M de NaCl y 2M de NaClO₄ a 303 K.

Tabla 18. Comparación de los valores de las primeras constantes de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio, en los medios 2M de perclorato de sodio y 2 M de cloruro de sodio,

Equilibrio químico	$\log \beta_1^*$							
	2M NaClO ₄				2M NaCl			
	A	B	C	D ⁽⁷³⁾	A	B	C	D ⁽⁷³⁾
$La^{3+} + H_2O \rightleftharpoons La(OH)^{2+} + H^+$	-8.62	-8.65±0.02	-8.63 ± 0.05	-8.64±0.02	-8.9	-9.11± 0.04	-9.04 ±0.01	-9.02 ±0.11
$Pr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Pr(OH)^{2+} + H^+$	-8.37	-8.38±0.02	-8.36 ±0.01	-8.37 ±0.01	-8.75	-8.76± 0.02	-8.75 ±0.03	-8.75 ±0.01
$Lu^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Lu(OH)^{2+} + H^+$	-7.85	-8.01±0.02	-8.00± 0.07	-7.95± 0.11	-8.09	-8.14 ±0.02	-8.13± 0.01	-8.12± 0.03

Método A; obtenidas con el ajuste de las curvas del polinomio del producto de solubilidad utilizando los datos de los diagramas $pLn- pC_H$.

Método B; con el método potenciométrico y calculados con SUPERQUAD.

Método C; con el ajuste de las curvas del número promedio de ligantes.

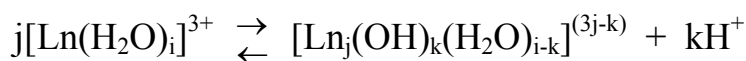
D; el promedio.

En la Tabla 18, se pueden observar que en un medio de fuerza iónica dada, los valores de $\log \beta_1^*$ son similares entre una técnica y otra (A, B y C) si se toma en

cuenta la estadística que presentan, por lo que podemos considerar que los valores de $\log \beta_1^*$ del lantano, praseodimio y del lutecio son confiables. Estos valores de $\log \beta_1^*$ son más pequeños en 2M de NaCl que en 2M de NaClO₄, debido a la presencia de los iones cloruro como ya se explicó antes. Los valores de $\log \beta_1^*$ van aumentando con el número atómico de los elementos de las tierras raras, inversamente a lo que sucede con los valores de $\log K_{ps}^*$ y el pC_H de precipitación.

Con estos resultados observamos que, la acidez y la basicidad de los cationes están relacionadas con el tamaño del ion y la magnitud de la carga.⁽⁷⁵⁾ Se ha comprobado que las relaciones carga-tamaño dan un incremento en la energía de hidratación. Estrechamente relacionada con la hidratación y de hecho, inseparable de ella, está el fenómeno de la hidrólisis. En general, se habla de hidratación si no sucede una reacción más allá de la coordinación de las moléculas de agua con el catión.

En el caso de la reacción de hidrólisis, la acidez del catión (relación carga-tamaño) es tan grande que causa ruptura de los enlaces H-O con ionización del hidrato y producción de iones hidronio en soluciones muy diluidas.⁽⁷⁵⁾ A valores de pH mayores de 6, los lantánidos se hidrolizan y pueden formar especies mono y polinucleares dependiendo de la concentración con la que se trabaje, la reacción es compleja y se representa de la siguiente manera:



Los cationes que hidrolizan más fácilmente son los de menor tamaño o con una carga alta o ambos. Este comportamiento se puede explicar debido a la influencia de la carga positiva del ion metálico para polarizar suficientemente las moléculas de agua y liberar a los protones.⁽⁷⁶⁾

En la Tabla 18, se observa también, que los valores de la primera constante de hidrólisis aumentan al aumentar la relación z^2/r . Entre mayor sea esta relación, se favorece la hidrólisis y en el caso de los lantánidos, el lutecio se hidroliza más fácilmente por ser el de mayor densidad de carga y por lo tanto su pC_H de precipitación es menor que para los otros elementos que son de mayor tamaño. La determinación del pC_H de precipitación, la constante del producto de solubilidad y la constante de hidrólisis se pueden utilizar en la medida relativa de las propiedades ácido-base de estos elementos.

Los valores promedio de la Tabla 18, se han incluido en la Tabla 19 para su comparación con datos de la literatura; aunque esta labor es difícil debido a que los valores fueron obtenidos en diferentes condiciones experimentales.

Tabla 19. Datos de la literatura sobre la primera constante de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio trivalentes.

Referencia	Método; T, K	Medio	$[Ln^{3+}]$	$\log \beta_1^*$		
				La	Pr	Lu
Frolova et al ⁽¹³⁾	P; 298	0.3M NaClO ₄ + 0.02M Ba(OH) ₂	[0.004-0.009 M] Ln(ClO ₄) ₃	-10.94	-9.45	-8.10
Moeller ⁽¹⁷⁾	P; 298	Ln ₂ (SO ₄) ₃	[0.05 M] [0.001 M]	-8.12 -10.0	-9.0	
Guillaumont ⁽¹⁶⁾	EXD; 298	0.1 M LiClO ₄	[10 ⁻⁷ M]	-7.4	-7.1	-3.5
Usherenko et al ⁽¹⁹⁾	P; 298	0.05M NaCl/NaClO ₄	0.005M Ln(ClO ₄) ₃	-9.06±0.09		-7.66±0.03
Burkov et al ⁽¹⁸⁾	P; 298	3M NaClO ₄	[0.2-0.8 M] Ln(ClO ₄) ₃	-10.36±0.06	-9.56 ± 0.03	
Ciavata et al ⁽⁶⁾	P; 333	3m LiClO ₄	[0.03-1m]		-8.74 ± 0.01	
Kragten y Decnop ⁽²²⁾	MG, 294.5	1M NaClO ₄	La(ClO ₄) ₃	-8.6		
Klungness ⁽¹⁴⁾	P;298	0.7M NaClO ₄	0.01-0.1M	-9.12±0.02	-8.62±0.06	-7.57±0.05
Baes y Mesmer ⁽¹²⁾	R E	2M		-9.45	-9.05	-8.55
Este trabajo ⁽⁷³⁾	P; 303	2 M NaClO ₄	1 X 10 ⁻⁴ M	-8.64±0.02	-8.37±0.01	-7.95±0.11
	P; 303	2 M NaCl	1 X 10 ⁻⁴ M	-9.02±0.11	-8.75±0.01	-8.12±0.03

Método: P, potenciometría, EXD, extracción con disolventes, M G, método gráfico, R E, Relación Empírica.

Los valores de $\log\beta_1^*$ del lantano, determinados por Moeller,⁽¹⁷⁾ Frolova et al.,⁽¹³⁾ y Burkov et al.,⁽¹⁸⁾ están alrededor de -10; los del praseodimio determinados por Frolova et al.⁽¹³⁾ y Burkov et al.,⁽¹⁸⁾ están alrededor de -9.5 y los del lutecio, determinados por Frolova et al.,⁽¹³⁾ Usherenko et al.,⁽¹⁹⁾ y Klungness et al.⁽¹⁴⁾ están alrededor de -7.77. En cada caso, la diferencia con los datos del presente trabajo, se puede deber a las diferentes condiciones de fuerza iónica y temperatura. La diferencia entre los valores del presente trabajo y los reportados por Guillaumont et al.,⁽¹⁶⁾ para los tres elementos es aun más notable y se puede deber a que probablemente ellos no consideraron la presencia de los iones carbonato.

Sin embargo, el $\log\beta_1^*$ del lantano determinado por Usherenko et al.⁽¹⁹⁾ y Klungness⁽¹⁴⁾ son del mismo orden de magnitud al nuestro; la sal de fondo es la misma aunque la fuerza iónica es diferente (0.05 y 0.07 M de NaClO₄ respectivamente). El valor del $\log\beta_1^*$ del praseodimio determinado por Ciavata et al.⁽⁶⁾ y Klungness⁽¹⁴⁾ son similares al nuestro si se considera la temperatura y fuerza iónica a las que fueron determinados.

V.10 Log β_1^* de La, Pr y Lu en función de la densidad de carga (z^2/r)

La gráfica de los valores de $\log\beta_1^*$ y $\log\beta_1^{*/'}$ del presente trabajo, junto con lo reportado previamente en 1M de NaCl⁽²⁹⁾ y el del europio en 2M de NaClO₄,⁽¹¹⁾ en función de la densidad de carga (z^2/r), se muestra en la Figura 30. Los valores de la densidad de carga para el La³⁺ es 7.76, Pr³⁺ de 7.99, Eu³⁺ de 8.44, Er³⁺ de 8.96 y Lu³⁺ de 9.21.

En esa Figura se muestra la influencia de la densidad de carga (z^2/r) sobre la constante de hidrólisis y se observa que cuando la densidad de carga aumenta, el

valor de $\log\beta_1^*$ medido en 2M de NaClO_4 aumenta también. Este comportamiento concuerda muy bien con las propiedades ácidas de la serie de los lantánidos. La diferencia de las constantes de hidrólisis en presencia y ausencia de iones cloruro, es más grande para lantano que para el lutecio, como también se notó en la constante del producto de solubilidad.

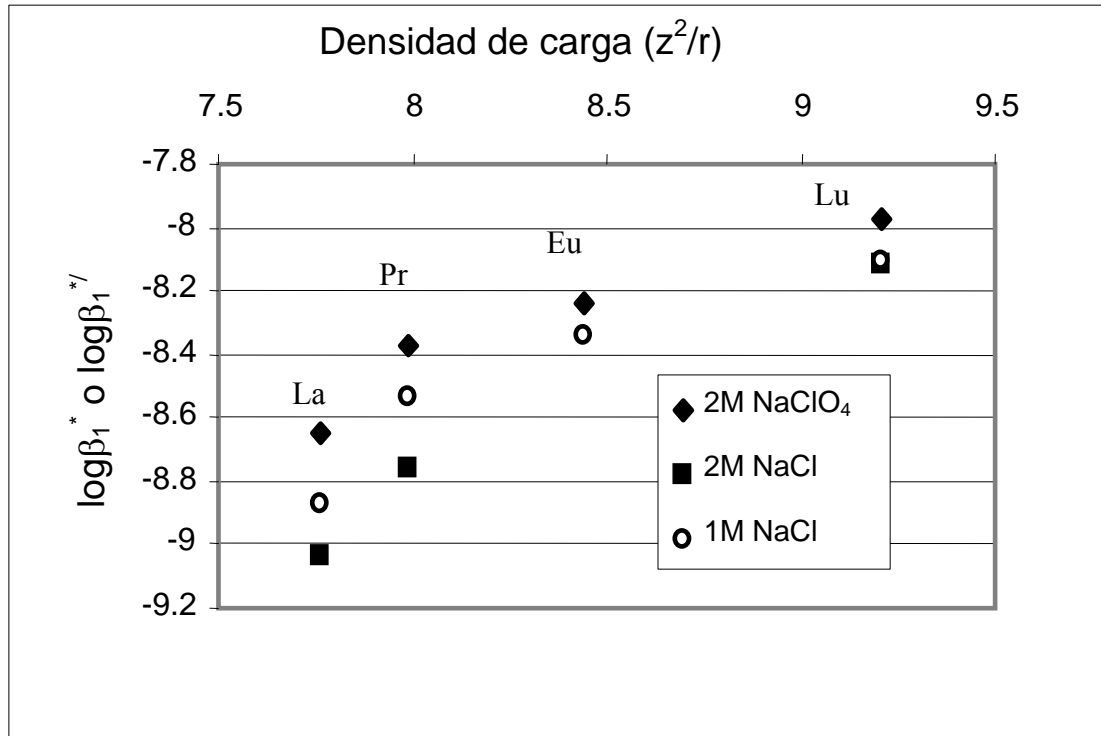


Figura 30. $\log\beta_1^*$ o $\log\beta_1^{*/}$ del La, Pr y Lu como una función de la densidad de carga (z^2/r). Los datos en 1M de NaCl (La, Pr, Eu, Er y Lu) y Eu en 2M de NaClO_4 fueron tomados de la literatura.^(29,11) $[\text{Ln}^{3+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Este comportamiento se explica por las propiedades de basicidad de las tierras raras. Los iones cloruro compiten con los iones hidroxilos en la formación de complejos con los lantánidos, el lutecio hidroliza más fácilmente que el lantano, debido a que su radio iónico es más pequeño y por consiguiente su densidad de carga es más alta.

V.11 Determinación de las constantes de estabilidad de la especie



Los valores de $\log\beta_{1,\text{Cl}}$ se calcularon utilizando la primera constante de hidrólisis obtenida en los medios 2M de NaClO_4 ($\log\beta_1^*$) y 2M de NaCl ($\log\beta_1^{*'}\prime$) y empleando la ecuación (35). Los valores de $\log\beta_1^*$ y $\log\beta_1^{*'}\prime$ de cada uno de los lantánidos fueron sustituidos en la ecuación (35).

Tabla 20. Algunos valores de la literatura y los obtenidos en el presente trabajo sobre la constante de estabilidad de LnCl^{2+} del lantano, praseodimio y lutecio.

		$\text{Ln}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{LnCl}^{2+}$					
Referencias	Método, T	La		Pr		Lu	
		$\beta_{1,\text{Cl}}$	$\log\beta_{1,\text{Cl}}$	$\beta_{1,\text{Cl}}$	$\log\beta_{1,\text{Cl}}$	$\beta_{1,\text{Cl}}$	$\log\beta_{1,\text{Cl}}$
Peppard et al. ⁽⁶⁰⁾	EXD, 25 °C	0.8	-0.097	0.9	-0.046	28.2	1.45
Goto y Smutz ⁽⁶¹⁾	P; 1M HClO_4 , 25 °C	0.9±0.3	-0.046	0.9±0.3	-0.046	0.4±0.2	-0.398
Este trabajo ⁽⁷³⁾	2M NaCl , 30 °C	0.943	-0.0255	0.699	-0.155	0.174	-0.758

Método: P, potenciometría, EXD, extracción con disolventes.

En la Tabla 20 se muestran los valores obtenidos en este trabajo y los encontrados en la literatura.^(60,61) Las condiciones experimentales son diferentes entre ellos. Aunque los valores obtenidos en este trabajo están en el mismo orden de magnitud a los reportados por D. F. Peppard et al.⁽⁶⁰⁾ y T. Goto et al.⁽⁶¹⁾ (a excepción del valor que presenta el lutecio), es importante notar que los resultados de los otros autores no siguen la conducta química que debiera

esperarse, como los resultados del presente trabajo, es decir, los valores de $\log\beta_{1,\text{Cl}}$ disminuyen con el número atómico.

La gráfica de los valores de $\log\beta_{1,\text{Cl}}$ del presente trabajo junto con lo reportado previamente de EuCl^{2+} en 2M de NaCl ,⁽⁷⁷⁾ en función de la densidad de carga (z^2/r) se muestra en la Figura 31.

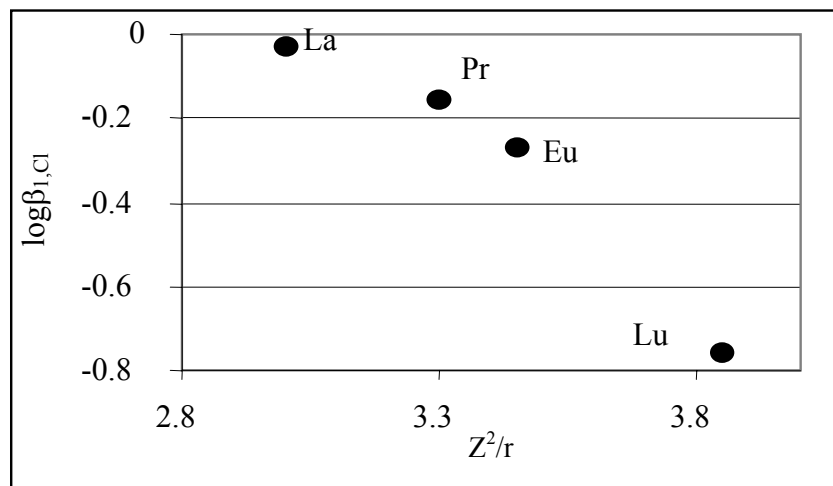


Figura 31. Gráfica de la primera constante de estabilidad de los cloruros de lantano, praseodimio y lutecio en función de la densidad de carga (z^2/r). El dato de EuCl^{2+} en 2M de NaCl fue tomado de la literatura.⁽⁷⁷⁾

La constante de estabilidad para la especie EuCl^{2+} (0.535 M^{-1}) calculada a una fuerza iónica de 2M de NaCl con los datos reportados por Jiménez-Reyes et al.⁽⁷⁷⁾ sigue el mismo comportamiento químico a lo largo de la serie de los lantánidos, como se observa en la figura 31.

CONCLUSIONES

- Los pC_H de precipitación de lantano, praseodimio y lutecio tienen una relación inversa con la densidad de carga.
- Los precipitados frescos obtenidos en los medios tanto en 2M de $NaClO_4$ como en 2M de $NaCl$ son esencialmente hidróxidos de los lantánidos, los cuales pueden ser considerados libres de especies carbonatadas.
- Las constantes de hidrólisis ($\log\beta_1^*$ y $\log\beta_1^{*'}$) del lantano, praseodimio y lutecio determinados por los tres métodos, fueron similares.
- Los valores de la constante del producto de solubilidad de los $Ln(OH)_3$ disminuyen con la densidad de carga, mientras que la primera constante de hidrólisis aumenta.
- La diferencia entre los valores de $\log\beta_1^*$ y $\log\beta_1^{*'}$, permitieron determinar los valores de $\log\beta_{1,Cl}$ de $LnCl^{2+}$ en 2M $NaCl$, observándose con ello, la influencia de los iones cloruro en los medios de fuerza iónica de esta investigación.
- No es conveniente almacenar los residuos radiactivos en minas de sal, debido a que, se hacen más solubles con la salmuera, lo que ocasionaría mayor movilidad de estos residuos radiactivos en solución.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

- En este trabajo se estudiaron tres elementos del grupo de las tierras raras, sería interesante realizarlo con el resto de los elementos del grupo en las mismas condiciones.
- Es importante realizar el estudio a concentraciones altas de los elementos del grupo para determinar las constantes de hidrólisis de especies polinucleares.
- Probar con otros métodos como la extracción con disolventes a través del uso de radioisótopos a las condiciones del presente trabajo.
- Realizar el estudio considerando un medio de fuerza iónica con carbonatos.

ANEXO 1. LA RADIATIVIDAD

A.1 RADIATIVIDAD^(78,79, 80)

Para que un núcleo sea estable, es necesario que la relación entre el número de protones y neutrones, sea 1:1 para elementos ligeros. Esta proporción aumenta ligeramente para los elementos pesados. Cuando aparece un exceso de protones o neutrones, se tiene un núcleo inestable que tiende a transformarse espontáneamente en un núcleo estable mediante la emisión de una partícula nuclear. A este fenómeno de transformación nuclear espontánea se le conoce como radiactividad o desintegración radiactiva.⁽⁷⁸⁾ Las radiaciones, los materiales que las emiten, y sus aplicaciones se han estudiado continuamente y desde varios puntos de vista.

En general, los núclidos son átomos con una constitución nuclear característica, es decir un número atómico igual al número de protones (Z) y un número de masa específico igual al número de protones más neutrones (A). Por lo tanto, el número de neutrones (N) es la diferencia entre el número de masa y el número atómico $N = A - Z$.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro tipos^(79,80)

- a) Las partículas alfa (α), tienen 2 neutrones asociados con 2 protones, son considerados como núcleos de helio.
- b) Las partículas beta (β), son de masa despreciable y presentan cargas negativas o positivas. La partícula β^- o negatrón es como un electrón emitido por un núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por lo tanto, el número atómico aumenta 1 unidad.

La partícula β^+ o positrón es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por un núcleo. El número atómico disminuye 1 unidad.

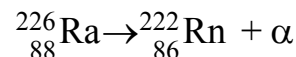
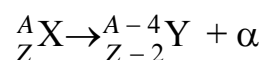
c) Los neutrones son partículas sin carga y tienen 1 unidad de masa atómica (u.m.a.), por lo tanto, los núcleos que pierden neutrones, no cambian su número atómico pero su masa disminuye 1 unidad. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por algunas reacciones nucleares específicas.

d) Los rayos gamma (γ), son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X (RX), la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que se producen por la transición entre niveles de energía del núcleo del átomo. Los rayos γ son emitidos en el núcleo y los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ también llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con un valor constante emitido por un núcleo radiactivo al decaer.

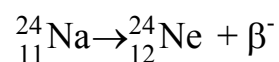
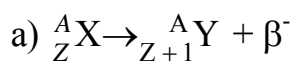
En general, la materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característicos, sin masa ni carga, ocurriendo al mismo tiempo un intercambio de energía, formándose un elemento excitado o algún otro elemento, surgiendo el decaimiento radiactivo.

Los tipos de decaimiento radiactivos son:

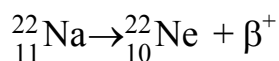
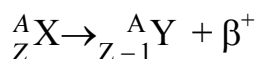
1.- Emisores de partículas alfas (α)



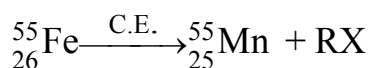
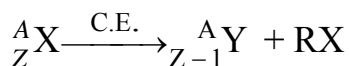
2.- Emisores de partículas betas (β^-) (elementos con exceso de neutrones)



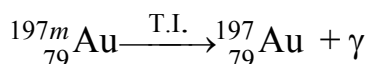
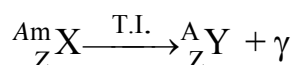
b) Emisores de partículas betas (β^+) (elementos con exceso de protones)



3.- Por captura electrónica (C. E.) (un protón en exceso tome un electrón orbital de la capa K y se emiten rayos X (RX))



4.- Por transición isomérica (T. I.) (los núclidos se encuentran en un estado excitado y emiten radiación gamma (γ) para ser estables)

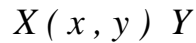


En la naturaleza existen elementos radiactivos tales como el uranio, y otros pueden ser activados a través de un flujo de neutrones producidos en un reactor nuclear como el Triga Mark III, que se describe más adelante.

A.2 REACCIONES NUCLEARES.^(80,81)

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

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



donde:

X = núcleo blanco

x = partícula incidente

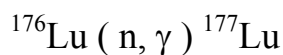
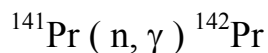
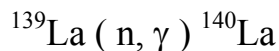
y = partícula emitida

Y = núcleo resultante

La partícula x choca con el núcleo X para producir el núcleo Y y la partícula y.

Las partículas x y y pueden ser partículas elementales o rayo γ , α o deuterones.

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



La probabilidad de las reacciones con neutrones depende esencialmente, de la energía del neutrón incidente y de las características del núcleo blanco. La reacción (n, γ) se puede llevar a cabo con neutrones de baja energía cinética (0.025 eV, también llamados neutrones térmicos). Generalmente, al ir

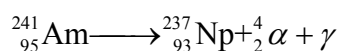
aumentando la energía cinética del neutrón, disminuye la probabilidad de producirse la captura y cuando la energía del neutrón llega a ser de 2 a 3 MeV, se llevan a cabo las reacciones de transmutación tales como la (n, p). Estos fenómenos se llevan a cabo en un reactor nuclear como el Triga Mark III, que se describe a continuación.

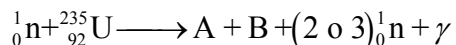
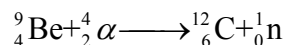
A.3. EL REACTOR NUCLEAR TRIGA MARK III.⁽⁸²⁾

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

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

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





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

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

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

En la Figura 32 se presenta un corte transversal del núcleo del reactor, que muestra las posiciones descritas.

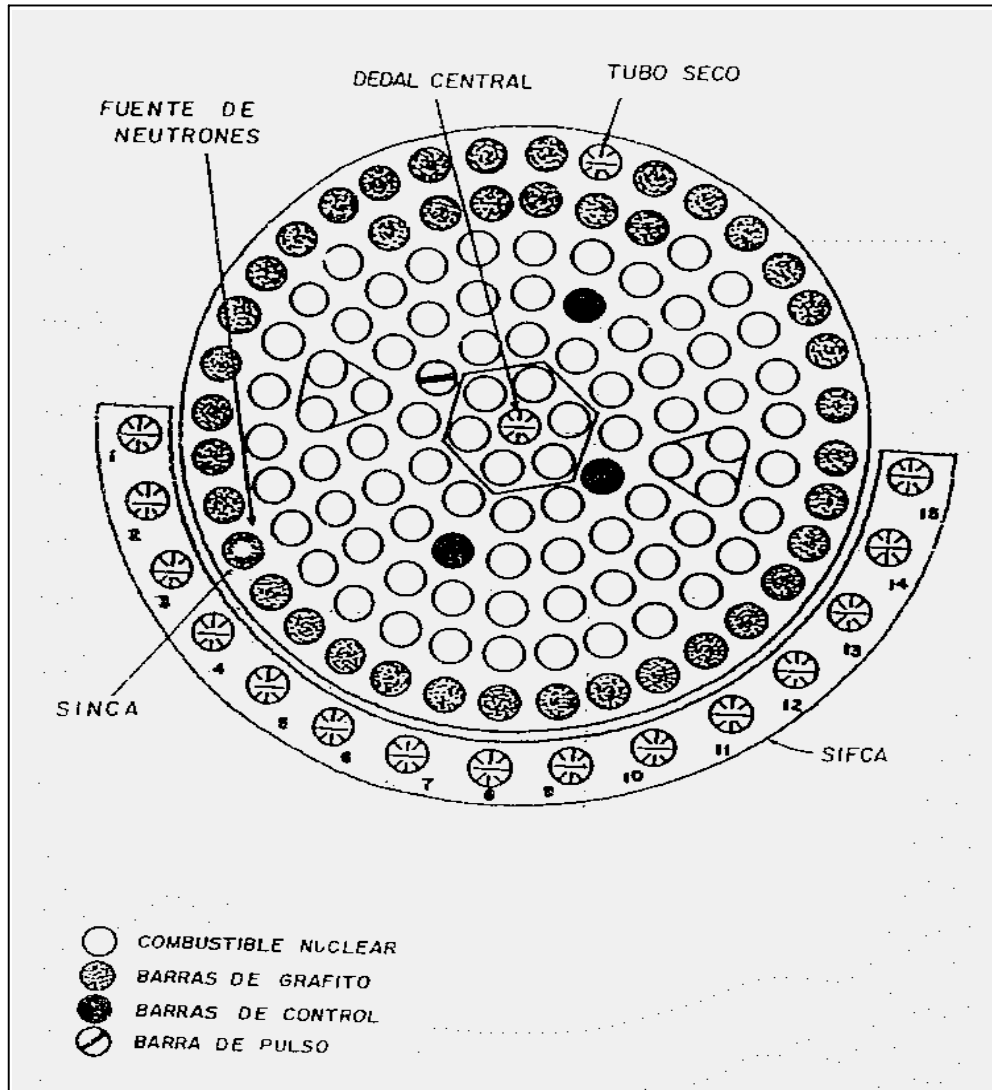


Figura 32. Corte transversal del núcleo del reactor nuclear Triga Mark III.

A.4. CRECIMIENTO RADIATIVO (PRODUCCIÓN DE RADIATIVIDAD)^(78,79)

La gran mayoría de los isótopos radiactivos artificiales, se obtienen por bombardeo de neutrones en los reactores nucleares, debido a que, los neutrones carecen de carga eléctrica, lo cual no sufren repulsión por la carga positiva nuclear. Por eso es más fácil conseguir su interacción con los núcleos. Además, en el interior de los reactores nucleares existen grandes flujos de neutrones libres.

Al someter un elemento a un flujo constante de neutrones en un reactor nuclear se obtiene un isótopo radiactivo.

Al ser radiactivos, se desintegran al mismo tiempo que son producidos.

La velocidad de formación dependen del flujo de radiaciones que bombardean el blanco, el número de núcleos presentes en el blanco, y de la sección eficaz o probabilidad de que una reacción nuclear específica se lleve a cabo. La rapidez de desintegración o actividad inducida, dependen de la constante de decaimiento λ característica de cada radioisótopo y del número de átomos radiactivo presentes en un momento determinado.

Partiendo de N_p átomos iniciales del isótopo padre, su velocidad de desintegración o de formación esta dado por:

$$\frac{dN_p}{dt} = -\lambda_p N_p \quad (\text{de formación } + \frac{dN_p}{dt} = \lambda_p N_p, \quad \text{de decaimiento } - \frac{dN_h}{dt} = \lambda_h N_h)$$

A su vez, los átomos del isótopo hijo (λ_h) se desintegran a un ritmo determinado por el número de ellos presentes y por su constante de desintegración dado por:

$$\frac{dN_h}{dt} = \lambda_p N_p - \lambda_h N_h \quad \text{desarrollando: } dt = dN_h / (\lambda_p N_p - \lambda_h N_h)$$

$$\int \lambda_h dN_h / (\lambda_p N_p - \lambda_h N_h) = \int \lambda_h dt$$

$$-\ln(\lambda_p N_p - \lambda_h N_h) = \lambda_h t + C$$

Si $t = 0$, entonces $N_h = 0$, por lo tanto $\ln \lambda_p N_p = C$

$$-\ln(\lambda_p N_p - \lambda_h N_h) - \ln \lambda_p N_p = \lambda_h t$$

$$(\lambda_p N_p - \lambda_h N_h) / \lambda_p N_p = e^{-\lambda_h t}$$

Finalmente, se llega a: $-dN_h/dt = \lambda_h N_h = \lambda_p N_p (1 - e^{-\lambda_h t})$

$$N_h = (N_h)_{\text{máx}} (1 - e^{-\lambda_h t})$$

Ecuación que proporciona la radiactividad producida y medida en desintegraciones por unidad de tiempo.

Si $t = 0$, $e^{-\lambda_h t} = 1$, entonces $(1 - e^{-\lambda_h t}) = 0$.

Cuando t llega a ser lo suficientemente grande, $e^{-\lambda_h t}$, se aproxima a cero y la diferencia $(1 - e^{-\lambda_h t})$ es casi 1, tendremos que $-dN_h/dt = \lambda_h N_h = \lambda_p N_p$, para la cual la velocidad de formación de átomos del isótopo será igual a la velocidad de desintegración.

Como la constante de decaimiento λ_h es inversamente proporcional a la vida media de cada radioisótopo ($\lambda_h = 0.693 / t_{1/2}$) su valor será grande para radionúclidos de vida media corta y será pequeño cuando la vida media sea grande. De modo que para valores grande de λ_h el valor de t debe ser relativamente pequeño. Por consiguiente, si λ_h es pequeño, entonces el tiempo (t) de irradiación debe de aumentar, de donde se deduce que poco se gana con irradiar una muestra durante un tiempo mayor de 3 o 4 veces su periodo de semidesintegración del isótopo que se desea obtener.

A.5. DECAIMIENTO RADIATIVO DE: ^{140}La , ^{142}Pr y ^{177}Lu .

Existen varios mecanismos o modos de decaimiento radiactivo, mediante los cuales un átomo tiende a estabilizarse. Algunos de ellos se han descrito arriba.

Cada núcleo radiactivo, tiene la misma posibilidad de desintegración en la unidad de tiempo. Esa probabilidad se mide por la constante de decaimiento (λ) característica para cada especie radiactiva. Si a un tiempo dado t_0 , existe N átomos radiactivos y dN de estos átomos, decaen en un tiempo dt ,⁽⁷⁸⁾ se tiene:

$$dN = -\lambda N dt \quad (51)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (52)$$

Ecuación fundamental del decaimiento radiactivo. El signo negativo (-) indica que N disminuye con el tiempo. $\frac{dN}{dt}$ es el número de núcleos radiactivos que decaen en la unidad de tiempo emitiendo radiaciones, es decir, la rapidez o velocidad de desintegración o decaimiento llamado también radiactividad.

Rearreglando (52):

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad (53)$$

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t \lambda dt \quad (54)$$

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t + k \quad (55)$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (56) \text{ omitiendo logaritmo}$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} \quad (57)$$

Expresión matemática de la ley de decaimiento radiactivo.

Definiendo la radiactividad como el número de núcleos decayendo por unidad de tiempo, se tiene:

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

$$A_0 = \frac{dN_0}{dt} = -\lambda N_0$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} \quad \text{de donde}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (58).$$

Al graficar A en función del tiempo se obtiene una curva de decaimiento característico de cada núclido. Como A es una función exponencial de t, se tiene:

$$\ln A = -\lambda t + \ln A_0 \quad (59)$$

Al graficar $\ln A$ en función del tiempo se obtiene una línea recta con pendiente $-\lambda$, útil para determinar experimentalmente la vida media de un radionúclido.

La unidad de radiactividad era el curie (Ci) que es igual a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo (dps). Actualmente es el Becquerelio (Bq) que es igual a una desintegración por segundo ($1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$).

La vida media de los radioisótopos es el número de átomos reducidos a la mitad después de transcurrido un tiempo $t_{1/2}$, y se obtiene de la manera siguiente:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$\ln 1 - \ln 2 = -\lambda t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda \quad (60)$$

Las ecuaciones (58), (59) y (60) fueron empleadas en este trabajo de investigación, para corregir las medidas de radiactividad y determinar la vida media de estos isótopos.

El ^{140}La , ^{142}Pr y ^{177}Lu , utilizados en el presente trabajo, decaen de acuerdo con los esquemas⁽⁸⁾ que se mostró antes en la Figura 3.

El desarrollo del estudio de los radioisótopos, va en paralelo con el desarrollo de la electrónica para detectar la radiactividad. Estos instrumentos proporcionan datos, acerca del número de núcleos que van decayendo por unidad de tiempo y el tipo de energía de una muestra radiactiva, con variada eficiencia, que dependen del instrumento de detección. El conocimiento de las técnicas adecuadas para detectar las radiaciones y obtener una buena medida de su energía, constituye un punto principal para establecer sus características y puedan ser usados en aplicaciones científicas o industriales.

Dependiendo de la emisión radiactiva, existen diferentes tipos de instrumentos de detección de radiactividad. Para los propósitos de este trabajo sólo se incluirá a la detección del decaimiento por emisión de rayos gamma.

A.6. DETECCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA ⁽⁸¹⁾

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

A.7. DETECTORES DE CENTELLEO.

El paso de la radiación nuclear por el cristal del detector de centelleo, provoca la excitación de los átomos del cristal, los cuales al desexcitarse emiten destellos luminosos. Estos producen a su vez una corriente eléctrica, gracias a un

dispositivo denominado fotomultiplicador, que aprovecha la centella producida en el detector para que una placa metálica emita electrones.⁽⁸⁰⁾

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

El detector que se usó en este trabajo es un cristal de yoduro de sodio activado con talio, que proporciona la cantidad de cuentas por minuto de la muestra radiactiva.

A.8. DETECTORES SEMICONDUCTORES.

Los detectores semiconductores utilizan la interacción de la radiación con un material, que no es buen conductor ni buen aislante, tal como el germanio puro. Los átomos de este elemento poseen cuatro electrones de valencia, y a temperatura muy baja, en el germanio cristalino, un átomo y su vecino comparten los electrones periféricos unidos por un enlace covalente. A la temperatura del ambiente, los átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio en el cristal y los enlaces pueden llegar a romperse, dejando electrones libres que se mueven en el interior del cristal. En el lugar que deja un electrón queda una vacancia, que equivale a una carga positiva. También debido a las vibraciones, un electrón puede llenar una vacancia cercana.⁽⁸¹⁾

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

forman una corriente que puede medirse y que es proporcional a la energía absorbida.

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

REFERENCIAS

- 1.- R. Saez, P. A. Caro, Rare Earths, "Curso de verano de El Escorial", Ed. Complutense, Madrid (1998).
- 2.- I.M. Kolthoff and P.J. Elving, "Treatise Analytical Chemistry", Vol. 8, part II, section A, Ed. Interscience publisher, N. Y., (1963).
- 3.- F. H. Spedding, A. H. Daane, "Rare Earths", Ed: J. Wiley and Sons Inc. N. Y., (1961).
- 4.- M. Bargalló, "Tratado de Química Inorgánica", Ed. Porrúa, México (1962).
- 5.- Tierras raras o elementos de transición interna
<http://www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/la.htm>
(20 de julio del 2004)
- 6.- L. Ciavata, R. Porto, E. Vasca., *Polyhedron*, 8, 983 (1989).
- 7.- J.C.G. Bünnzli, G. R. Coppin. "Lanthanide probes in life, Chemicals and Earth Sciences". Ed. Elsevier, N. Y., (1989).
- 8.- C. M. Lederer, J. M. Hollander e I. Perlman. "Tables of Isotopes", Ed. J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., (1968).
- 9.- H. López-González, *Tesis de Maestría en Química.*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México, (1996).
- 10.- International Symposium on Experience in the Planning and Operation of Low Level Waste Disposal Facilities, IAEA-SM-341, Vienna, Austria, 17-21 June (1996).
- 11.- M. Jiménez-Reyes, *Tesis*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México, (2003).
- 12.- C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, "Hydrolysis of Cations", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y, (1977).

-
- 13.- U.K. Frolova, V.N. Kumok, V.V. Serebrennikov. *Izv. Bysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. Khim. Teknol.* 9, 176 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 9816c. (1966).
- 14.- G. D. Klungness, R.H. Byrne, *Polyhedron*, 19, 99 (2000).
- 15.- R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical Stability Constants", Vol. 4, Ed. Plenum Press, N. Y., (1981).
- 16.- R. Guillaumont, B. Desiré, M. Galin., *Radiochem. Radioanal. Letters.* 8, 189 (1971).
- 17.-T. Moeller. *J. Phys. Chem.* 50, 242 (1946).
- 18.- K. A. Burkov, E. A. Bus'ko, I. V. Pichugina. *Russ J. of Inorg. Chem.* 27, 362 (1982).
- 19.- L. N. Usherenko, N. A. Shorik, *J. of Inorg. Chem.*, 17, 1533 (1972).
- 20.- G. Biedermann , L. Ciavatta, *Acta Chem. Escand.* 15, 1347 (1961).
- 21.- T. Amaya, H. Kakihana, M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1720 (1973).
- 22.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 34, No. 10, 861 (1987).
- 23.- K. Kraus, Proc. Int. Conf. Geneva, 7, 245 (1955).
- 24.- E. J. Wheelwright, F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4196 (1953).
- 25.- R. Tobias, A. Garret, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3532 (1956).
- 26.- P. K Mohapatra, P. K. Khopkar, *Polyhedron*, 8, 2071 (1989).
- 27.- P. K. Mohapatra, ref 19 en P. K. Mohapatra, P. K. Khopkar, *Polyhedron*, 8, 2071 (1989).
- 28.- J. M'Halla, M. Chemla, R. Bury, F. David, *J. Chim. Phys.* 85, 121 (1988).
- 29.- J. J. Ramírez-García, M. Solache-Ríos, M. Jiménez-Reyes, A. Rojas-Hernández, *J. Sol. Chem.* 33, 879 (2003).
- 30.- J. J. Ramírez García, *Tesis*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México, (2004).

- 31.- H. López-González, A. Mederos, A. Rojas-Hernández, S. Domínguez M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, XXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, memorias de la bienal, S9-O-01, pág. 253, La Laguna, Tenerife, 19-23 de julio, (1999).
- 32.- P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1195 (1985).
- 33.- J. Kragten. *Talanta*, 24, 483 (1977).
- 34.- D. C. Harris. "Análisis Químico Cuantitativo", Grupo Editorial Iberoamericana, S. A. de C.V., México (1992).
35. T. Moeller and H. E. Kremers, *Chem. Revs.*, 37, 97 (1945).
- 36.- T. Moeller, N. Fogel. *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4481 (1951).
- 37.- J. Yun, T. Bundschuh, V. Neck, J. Kim, *Applied Spectroscopy*, 55, 273 (2001).
- 38.- P. Buckley, H. Hartley, *Phil. Mag.* 8, 320 (1944).
- 39.- W. H. Latimer, "The Oxidation State of the Element and their Potential in Aqueous Solution", Ed. Prentice-Hall, N. Y., p.265, (1938).
- 40.- N. Akselrud, V. Ermolenko, *Khimiya ra. Izd. ANUSSR, Kiev.*, 3, 148 (1962).
- 41.- D. Ziv, I. Shestakova, *Radiokhim.*, 7, 175 (1965).
- 42.- V. Spivakovskii, V. Ermolenko, *Zhur. Neorg. Khim*, 4, 559 (1959).
- 43.- C. C. Melocke, F. Vratny, *Anal. Chim. Acta*, 63, 283 (1981).
- 44.- Z. Orhanovic, H. Pokri, M. Fredi, Branica, *Croat. Chem. Acta*, 38, 269 (1966).
- 45.- I. Kolthoff, M. Elmquist, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1217 (1931).
- 46.- L. I. Buchenko, P. N. Kovalenko, M. M. Evstifeev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, 1666 (1970).
- 47.- N. Akselrud, V. Akhrameeva, *Zhur. Neorg. Khim.* 6, 777 (1961).
- 48.- N. Akselrud, V. Akhrameeva, *Zhur. Neorg. Khim.* 7, 1998 (1962).
- 49.- P. Kovalenko, L. Azhipa, M. Evstifeev, *Zhur. Prikl. Khim.* 41, 198 (1968).
- 50.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 25, 147 (1978).

-
- 51.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 26, 1105 (1979).
- 52.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 27, 1047 (1980).
- 53.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 29, 219 (1982).
- 54.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 30, No. 2, 131 (1983)
- 55.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 30, No. 2, 134 (1983).
- 56.- J. Kragten, L. G. Decnop-Weever. *Talanta*, 31, No. 9, 731 (1984).
- 57.- S. A. Wood, *Chem. Geol.* 82, 159 (1990).
- 58.- J. R. Hass, E. L. Shock and D. C. Sassani, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4329 (1995).
- 59.- F. J. Millero, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 3123 (1992).
- 60.- D. F. Peppard, G. W. Mason and I. Hucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 881 (1962).
- 61.- T. Goto and M. Smutz. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 663 (1965).
- 62.- G. H. Ayres, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Harla, México (1970).
- 63.- F. R. Hartley, C. Burgess and R.M. Alcock. "*Solution Equilibria*", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1980).
- 64.- I. Feldmann, *Anal. Chem.* 28, No. 12, 1859 (1956).
- 65.- A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1963).
- 66.- Waste Management Technology Department at Sandia National Laboratories for the US Department of Energy, Waste Isolation Pilot Plant Carlsband, New Mexico. SAND85-1699 5/87/6330/5000. Sandia National Laboratories, (1982).
- 67.- Y. Hwan, P. L. Chambre, T.H. Pigford, W. W. L. Lee, *Nuclear Technology* 90, 205 (1990).
- 68.- D. G. Tuck, *Pure and Applied Chem.* 61, 1161 (1989).
- 69.- Q.A. Sangina. "Rare Metals". Izdatel'stu Metallurgiya, Moskva (1964).
- 70.- J. S. Fritz, R. T. Oliver, and D. J. Pietrzik. *Anal. Chem.*, 30, 1111 (1958).

-
- 71.- G. Charlot. "Chimie Analytique Quantitative", Masson Et, Cie., éditeurs, Paris, (1974).
- 72.- H. López-González, M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, A. Rojas-Hernández, *Talanta*, 44, 1891 (1997).
- 73.- H. López-González, M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, J. J. Ramírez-García, A. Rojas-Hernández, *J. Solution Chem.* En prensa.
- 74.- A. Rojas-Hernández, Ma. T. Ramírez-Silva, *Educ. Quím.*, 3, 106 (1992).
- 75.- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad", Ed. Oxford University Press, Harla, México (1997).
- 76.- E. N. Rizcalla G. R. Chopin en: K. A. En K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, G. R. Chopin, H. Lander, "Handbook on the physics and chemistry of the rare earths". Vol 18, (1994).
- 77.- M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, A. Rojas-Hernández, *J. Solution Chem.*, 31, 131 (2002).
- 78.- A. Tanarro Sanz, "Instrumentación Nuclear", Ed. Servicio de publicaciones de la J. E. N., Madrid, (1970).
- 79.- M. Navarrete, L. Cabrera, "Introducción al estudio de los radioisótopos", Ediciones del sector eléctrico, México, (1979).
- 80.- G. Friendlander, J. W. Kennedy, E. S. Macías, J. M. Miller "Nuclear and Radiochemistry", Third Edition, Ed. J. Wiley and Sons, N. Y., (1981).
- 81.- M. Jiménez-Reyes, *Ciencia y Desarrollo*, 23, 79 (1978).
- 82- TRIGA MARK III Reactor Maintenance and Operating Manual for Comisión Nacional de Energía Nuclear of México G.A.-6610, Gulf General Atomic Inc. (1968).