



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DEL PRASEODIMIO

**TRABAJO MONOGRAFICO
(MANCOMUNADO)**

**QUE PRESENTAN
PARA OBTENER EL TITULO DE :**

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

**ALBERTO JIMENEZ HERNANDEZ
QUIMICO**

IGNACIO MONROY JIMENEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION

I GENERALIDADES

- a).- Historia
- b).- Propiedades físicas y químicas
- c).- Localización en la tabla periódica
- d).- Configuración electrónica
- e).- Contracción de los lantánoides
- f).- Características magnéticas

II MINERALOGIA

- a).- Minerales en los que se encuentra
- b).- Características de los minerales más importantes

III METALURGIA

- a).- Obtención
- b).- Principales aleaciones y sus aplicaciones

IV COMPUESTOS Y USOS

- a).- Compuestos
- b).- Usos

V METODOS ANALITICOS

- a).- Tablas analíticas
- b).- Resúmenes por volumen

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Dada la importancia que se les está dando a los elementos de las tierras raras en la actualidad, debido a las diferentes aplicaciones encontradas en las industrias metalúrgica, vidriera y cerámica, se ha incrementado la investigación -- para buscar nuevos compuestos y otros usos de ellos, así -- como también nuevos métodos analíticos para determinarlos -- tanto en sus minerales como en sus compuestos.

Tomando en consideración las investigaciones realizadas -- hasta la fecha; se ha podido comprobar que existen yacimientos de algunos minerales de tierras raras en algunos estados del País.

Esto nos hace pensar en la explotación de estos yacimientos en un futuro próximo, para lo cual es necesario tener -- información disponible.

Este trabajo para su estudio se ha dividido en dos partes. La primera trata sobre las generalidades de las propiedades físicas y químicas del praseodimio, para tener una visión -- más amplia sobre el tema. La segunda parte se refiere a una recopilación de resúmenes de métodos analíticos para determinar praseodimio en diferentes muestras. Esta recopilación fue hecha utilizando las publicaciones del Analytical Abstracts.

I GENERALIDADES

Los elementos de las tierras raras se encuentran dentro del conjunto de elementos comprendidos en el grupo III- A-- de la tabla periódica y son referidos como metales de las tierras raras, lantanonas o lantanoides. Generalmente se recomienda que el nombre metales de las tierras raras sea usado para los elementos escandio, itrio y desde lantano hasta lutecio; el término serie del lantano (lantanonas) es reservado para los elementos con el número atómico 57 al 71 - y el término lantanoides es más restringido debido a la exclusión del lantano, es decir, agrupa a los elementos con número atómico, 58 al 71, como se muestra en la figura 1. Sin embargo, el uso de esta denominación no es de ninguna manera universal y los tres términos son frecuentemente usados como sinónimos. La expresión tierras raras no debería aplicarse para los elementos mismos; originalmente el término-- tierra fue empleado para indicar un óxido u otro compuesto-- insoluble. Es más adecuado referir a estos elementos como - elementos de las tierras raras.

Clásicamente las lantanonas han sido distribuidas dentro del grupo del cerio, terbio y grupo de las tierras del ---- itrio. El grupo del cerio incluye los elementos desde el -- lantano (N.A.57) hasta el samario (N.A.62), el grupo del -- terbio desde el europio (N.A.63) hasta el disprosio (N.A.66) y el grupo del itrio desde el holmio (N.A.67) hasta el lu-- tecio (N.A.71). El último grupo es así llamado debido a que

FIGURA - 1

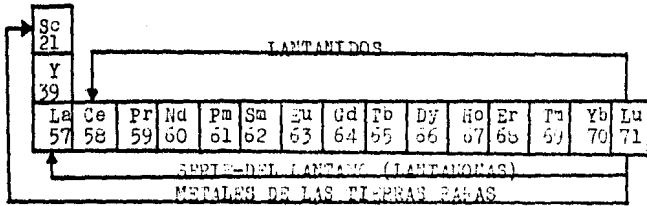
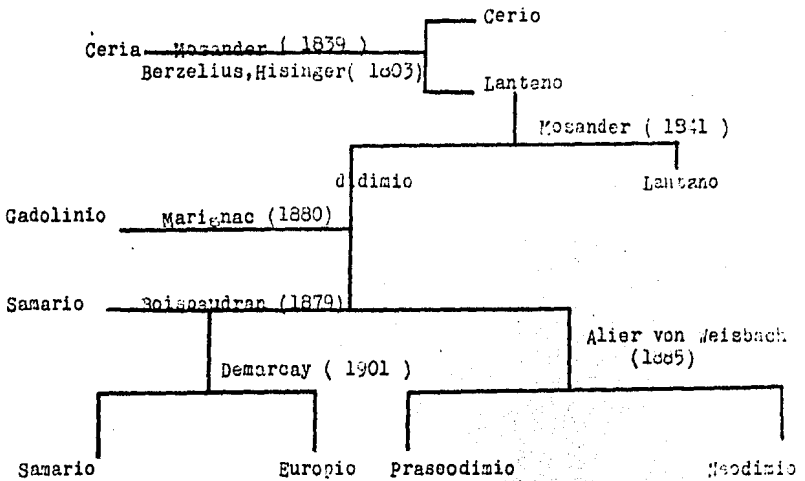


FIGURA - 2



el itrio (N.A.39) aunque no es un elemento de la serie del lantano, siempre se encuentra con estos elementos en la naturaleza. Prácticamente, hay considerables traslapamientos y solamente el del cerio y el grupo de las tierras del itrio presentan suficientes diferencias. Resulta cada vez más común referir a los elementos del lantano al neodimio como lantanonas ligeras y los comprendidos del gadolinio al lutecio, incluyendo al itrio como lantanonas pesadas. Estos términos son muy usados en trabajos que involucran separaciones, los ligeros generalmente son menos solubles que los pesados y tienden a formar complejos menos solubles.

a).- Historia

En 1839 Mosander aisló los óxidos de lantano y didimio a partir de la cerita, también efectuó una separación de iterbita de los minerales erbia y terbia (fig. 2). En 1878 Marignac separó de erbia un compuesto incoloro menos básico, que él llamó iterbia, esta separación fue seguida por el descubrimiento del escandio realizado por Nilson. En el mismo año Clave efectuó una mejor separación del mineral erbia encontrando dos nuevos elementos de tierras raras llamados tulio y holmio. La duda expresada por Marignac con respecto a la homogeneidad del didimio fue aclarada por evidencias encontradas en la espectroscopía, investigadas por Delafontaine y comprobada por Lecoq de Boisbaudran quien separó de este compuesto el óxido de samario. La mitad del didimio --

después de la separación del último óxido mencionado fue considerado como una mezcla por Brauner y en 1885 Auer - Von Welsbach consiguió separar las sales del "didimio" - en dos fracciones llamadas praseodimio y neodimio.

El praseodimio es un elemento perteneciente al conjunto de las tierras raras, sus sales poseen un color verde característico de donde proviene su nombre (praseos que significa verde y didymos que significa gemelos). El -- nombre original se acertó y pasó de praseodidymio a praseodimio, que es el nombre actual.

b).- Propiedades físicas y químicas del Praseodimio

Simbolo Pr Número Atómico 59 Peso Atómico 140.92

PROPIEDADES FISICAS

Densidad	ρ 6.776 g/cm ³ ρ 6.805 g/cm ³
Punto de fusión	935 - 5 °C
Calor de fusión	2.4 kcal/ mol
Punto de ebullición	3450 °C
Calor de vaporización	79 kcal/ mol
Calor específico	a 0 °C 6.45 cal/ mol °C

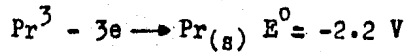
PROPIEDADES CRISTALINAS

Estructura	ρ Hexagonal ρ C.C.F.
Radio atómico	ρ 1.824 ρ 1.821
Radio iónico	1.013 3+ 0.99 4+
Distancia interatómica en el sistema C.C.F.	3.642 Å
Volumen atómico	ρ 20.79 cm ³ / g- atom ρ 20.71 cm ³ / g - atom
Constantes de red	a_0 c_0 ρ 3.6725 11.8354 ρ 5.161
Temperatura de transición	798 °C

PROPIEDADES QUIMICAS

Estados de oxidación

3+ 4+

Potencial de electrodo
vs. E.N.H.

PROPIEDADES MECANICAS

Módulo de Young

 3.52×10^{11} dinas/cm²

Módulo de Shear

 1.35×10^{11} dinas/cm²

Radio de Poisson

0.305

Compresibilidad

 3.28×10^{-6} cm²/kg (adiabat) 3.7×10^{-6} cm²/kg (isoter)

PROPIEDADES ELECTRICAS

Resistividad

75 microhm-cm a T (ambiente)

73.7 microhm-cm a 0 °C y

presión atmosférica

PROPIEDADES MAGNETICAS

Susceptibilidad magnética

 5470×10^{-6} emu

a temperatura ambiente

Momento magnético

3.6 magnetones de Bohr

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Entalpía

de 298 a 373 °K

 $H_T - H_{298.16} = 6.85T - 2042$

cal/mol

PROPIEDADES NUCLEARES

<u>Isótopos con numero de masa entero</u>	<u>abundancia relativa en por ciento</u>	<u>vida media</u>
140	--	3.5 min
141	100	estable
142	--	19.3 hrs.
143	--	14 días
144	--	17.5 min
145	--	4.5 hrs
146	--	25 min

Toxicidad

Desconocida

c).- Localización en la tabla periódica

La tabla periódica de la figura 3 muestra la localización de los elementos de las tierras raras llamados también elementos de transición interna debido a que tienen tres niveles energéticos incompletos: $(n-2)f$ $(n-1)d$ ns , donde n es el número cuántico principal del nivel energético más externo.

Estos elementos pertenecen al grupo III-A, junto con el escandio y el itrio, están colocados en el sexto período. Todos estos elementos se comportan químicamente como trivalentes; siendo así los elementos completamente similares uno a otro en propiedades químicas, pero difieren en el número de electrones que ocupan el orbital $4f$. De esta manera se puede suponer que los electrones $4f$ son los responsables de las diferencias en propiedades, que existen entre ellos.

El praseodimio perteneciente a esta familia con número atómico 59 y peso atómico 140.92 ocupa el tercer lugar dentro de la serie lantanoide.

FIGURA 3 TABLA PERIODICA

GRUPO	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	IX A	X A	XI A	XII A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B	XI B	XII B	0
VALENCIA	s ¹	s ²	d ¹ s ²	d ² s ²	(d ¹ s ¹)	(d ² s ¹)	(d ³ s ¹)	(d ⁴ s ²)	(d ⁵ s ¹)	(d ⁶ s ²)	(d ⁷ s ¹)	(d ⁸ s ²)	(d ⁹ s ¹)	(d ¹⁰ s ²)	s ²	s ¹ p ¹	s ¹ p ²	s ¹ p ³	s ¹ p ⁴	s ¹ p ⁵	s ¹ p ⁶	s ¹ p ⁶	s ¹ p ⁶
1	1s ¹ H																						1s ² He
2	2s ¹ Li	2s ² Be																					2s ² 2p ⁶ Ne
3	3s ¹ Na	3s ² Mg																					3s ² 3p ⁶ Ar
4	4s ¹ K	4s ² Ca	4s ² 3d ¹ Sc	4s ² 3d ² Ti	4s ² 3d ³ V	4s ² 3d ⁴ Cr	4s ² 3d ⁵ Mn	4s ² 3d ⁶ Fe	4s ² 3d ⁷ Co	4s ² 3d ⁸ Ni	4s ² 3d ⁹ Cu	4s ² 3d ¹⁰ Zn	4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹ Ga	4s ² 3d ¹⁰ 4p ² Ge	4s ² 3d ¹⁰ 4p ³ As	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴ Se	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵ Br	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ Kr					
5	5s ¹ Rb	5s ² Sr	5s ² 4d ¹ Y	5s ² 4d ² Zr	5s ² 4d ³ Nb	5s ² 4d ⁴ Mo	5s ² 4d ⁵ Tc	5s ² 4d ⁶ Ru	5s ² 4d ⁷ Rh	5s ² 4d ⁸ Pd	5s ² 4d ⁹ Ag	5s ² 4d ¹⁰ Cd	5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹ In	5s ² 4d ¹⁰ 5p ² Sn	5s ² 4d ¹⁰ 5p ³ Sb	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴ Te	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵ I	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶ Xe					
6	6s ¹ Cs	6s ² Ba	6s ² 5d ¹ La	6s ² 5d ² Ce	6s ² 5d ³ Pr	6s ² 5d ⁴ Nd	6s ² 5d ⁵ Pm	6s ² 5d ⁶ Sm	6s ² 5d ⁷ Eu	6s ² 5d ⁸ Gd	6s ² 5d ⁹ Tb	6s ² 5d ¹⁰ Dy	6s ² 5d ¹⁰ 6p ¹ Ho	6s ² 5d ¹⁰ 6p ² Er	6s ² 5d ¹⁰ 6p ³ Tm	6s ² 5d ¹⁰ 6p ⁴ Yb	6s ² 5d ¹⁰ 6p ⁵ Lu						
7	7s ¹ Fr	7s ² Ra	7s ² 6d ¹ Ac	7s ² 6d ² Th	7s ² 6d ³ Pa	7s ² 6d ⁴ U	7s ² 6d ⁵ Np	7s ² 6d ⁶ Pu	7s ² 6d ⁷ Am	7s ² 6d ⁸ Cm	7s ² 6d ⁹ Bk	7s ² 6d ¹⁰ Cf	7s ² 6d ¹⁰ 7p ¹ Es	7s ² 6d ¹⁰ 7p ² Fm	7s ² 6d ¹⁰ 7p ³ Md	7s ² 6d ¹⁰ 7p ⁴ No	7s ² 6d ¹⁰ 7p ⁵ Lr						

Series del LANTANIO	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Series del ActINIO	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

d).- Configuración electrónica

Para un mejor entendimiento de la química de este conjunto de elementos es necesario recurrir al estudio de sus configuraciones electrónicas. Hoy en día sabemos que los cambios en las propiedades físicas y químicas del conjunto de las tierras raras se puede explicar por el llenado de sus niveles electrónicos. En el caso particular de las tierras raras, el llenado de los orbitales 4f es energéticamente más ventajoso que el llenado de los niveles más externos 5d y 6p. Sólo para unos pocos elementos (tabla No. 1) un sólo electrón está enlazado más fuertemente en un orbital 5d que en el 4f. La extraordinaria similitud en propiedades químicas se atribuye al llenado de las capas internas 4f.

Los datos sobre la estructura electrónica se muestran en la tabla No. 1.

La hipótesis de Hund que dice que los átomos de las tierras raras en su estado basal, tienen una configuración electrónica $4f^n 5d 6s^2$, donde n va desde cero hasta 14 es incorrecta, pues tal como se ve en la tabla No. 1 la mayoría de las tierras raras en su configuración electrónica normal no presentan electrones 5d.

Debido a que la capa 4f puede contener hasta 14 electrones, habrá 14 elementos (comenzando con el cerio y terminando con el lutecio) con una estructura electrónica casi---

TABLA 1
ESTRUCTURA ELECTRONICA
DE LAS TIERRAS RARAS.

ELEMENTO	NUMERO ATOMICO	CONFIGURACION ELECTRONICA EXTERNA			
		Ln^0	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
Y	39	$4d^1 5s^2$			
La	57	$[Xe] 5d^1 6s^2$			
Ce	58	$4f^1 5d 6s^2$		$4f^1$	
Pr	59	$4f^3 6s^2$		$4f^2$	$4f$
Nd	60	$4f^4 6s^2$		$4f^3$	
Pm	61	$4f^5 6s^2$		$4f^4$	
Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	
Gd	64	$4f^7 5d 6s^2$		$4f^7$	
Tb	65	$4f^9 6s^2$		$4f^8$	$4f^7$
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$		$4f^9$	
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$		$4f^{10}$	
Er	68	$4f^{12} 6s^2$		$4f^{11}$	
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$		$4f^{12}$	
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu	71	$4f^{14} 5d 6s^2$		$4f^{14}$	

Estos elementos tienen kernell del xenón por ello, los electrones en 5s y 5p no participan en los enlaces.

idéntica en sus capas externas. En el caso del lantano, el electrón 5d está enlazado más fuertemente, mientras que el 4f permanece desocupado. Esto explica la posición un poco peculiar del lantano, junto a las tierras raras y la serie de las tierras raras propiamente debería comenzar con el elemento 58 (cerio) más que con el elemento 57 (lantano).

De acuerdo con la regla de Hund de máxima multiplicidad, los orbitales 4f en las tierras raras se llenan de tal modo que los primeros 7 elementos (cerio al gadolinio) tienen espines electrónicos paralelos, mientras los siguientes elementos (terbio al lutecio) tienen electrones adicionales con espines apareados. El orden de llenado de las capas 4f explica la existencia de la periodicidad secundaria en las propiedades de las tierras raras y da una base física para la subdivisión de la familia en los grupos del cerio e itrio. Estos dos grupos difieren apreciablemente en algunas de sus propiedades químicas, especialmente en su capacidad de formación de complejos y la solubilidad de sus compuestos

Bajo condiciones normales, todas las tierras raras forman cationes trivalentes. Tres electrones se separan fácilmente de los niveles energéticos externos de los átomos neutros para formar iones Ln^{3+} con una configuración $4f^n$ donde n va desde cero hasta 14. De este modo, sin embargo, bajo condiciones menos normales algunas de las tierras raras tienen una valencia adicional por ejemplo pueden ser tetravalentes, como Ce, Pr, Tb o divalentes, como Sm, Eu e Yb

La transición de algunas tierras raras a su valencia --

adicional puede explicarse por su estructura electrónica.

Dentro del grupo de las tierras raras, hay tres configuraciones electrónicas que tienden a iones estables. El primero y más estable de estos es el La^{3+} la cual es una configuración isoelectrónica con un gas inerte, xenón. La segunda configuración es la de Gd^{3+} con la capa 4f medio llena -- ($4f^7$). Observaciones y cálculos de la mecánica cuántica -- indican que esta configuración deberá ser estable, finalmente la estabilidad de la configuración Lu^{3+} se atribuye a que la capa 4f se halla completamente llena.

En su transición de la valencia usual de $3+$ a una valencia adicional, las tierras raras asumen la configuración -- electrónica de su vecino más cercano entre los iones estables (La, Gd y Lu). Por ejemplo, cuando se oxida el cerio -- pierde fácilmente dos electrones de un orbital 4f y forma -- una configuración similar a la del La^{3+} . El iterbio tiene -- una estructura electrónica en la cual la capa 4f del ion de valencia normal requiere un electrón adicional para asumir -- una configuración estable del tipo Lu^{3+} . Como consecuencia , en un medio fuertemente oxidante, se puede adicio-- nar un electrón a la capa 4f. Esta transición explica la posible existencia del iterbio como un ion divalente. La tendencia a formar una configuración Gd^{3+} explica la transición del europio y samario al estado divalente y del terbio al -- estado tetravalente.

e).- La contracción de los lantanoides

Como una consecuencia del reducido efecto pantalla de -- los electrones 4f, se tiene un continuo incremento en la -- carga nuclear efectiva y una reducción en el tamaño. Aunque esta tendencia se manifiesta en los radios atómicos fig. 4- se muestra con mayor claridad en el radio iónico de los elementos en el estado trivalente fig. No. 5, decreciendo ligeramente al aumentar el número atómico (desde 1.05 Å para La³⁺ hasta 0.85 Å para Lu³⁺). Esta regular variación en el radio iónico, influye en el comportamiento de iones trivalentes - de las tierras raras y explica las propiedades de sus compuestos, por ejemplo cambio de solubilidad de sus sales, -- estabilidad de sus complejos y una ligera disminución en su basicidad, a pesar de esto los lantanoides poseen un carácter altamente básico formando hidróxidos y carbonatos bien definidos.

El ámbito del radio iónico de las tierras raras, incluye al radio iónico del itrio, el cual es aproximadamente igual al del holmio. Esto explica su ocurrencia en la naturaleza junto a las tierras raras.

En el estudio de estructuras electrónicas son muy útiles los análisis espectroscópicos y mediciones magnéticas de -- átomos y compuestos.

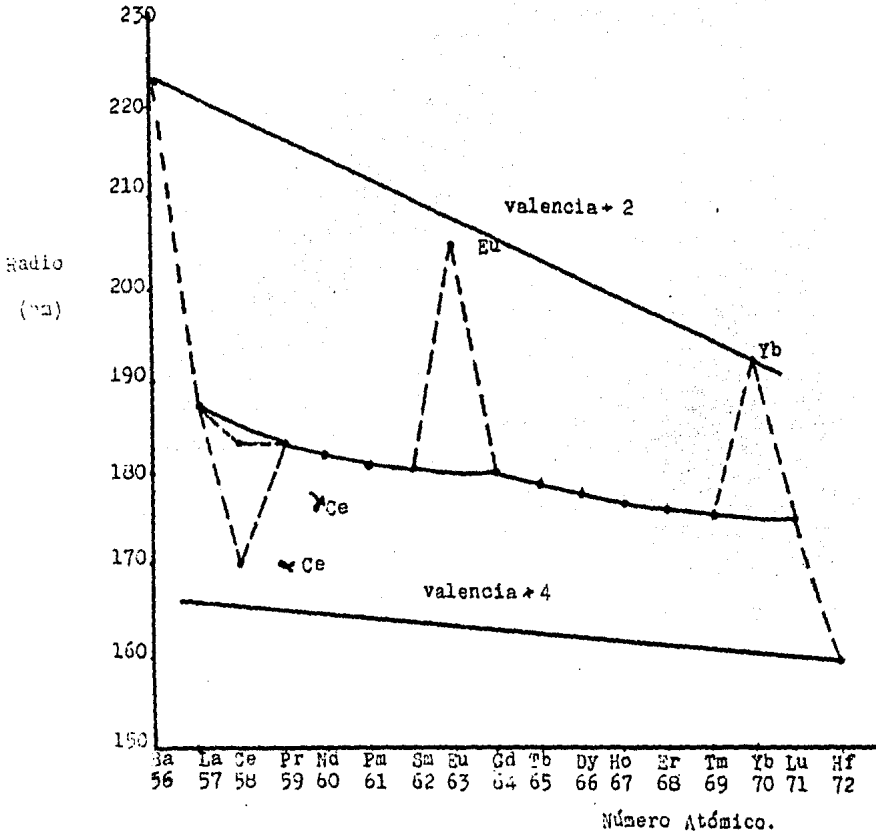


Fig. No. 4 Radios atómicos

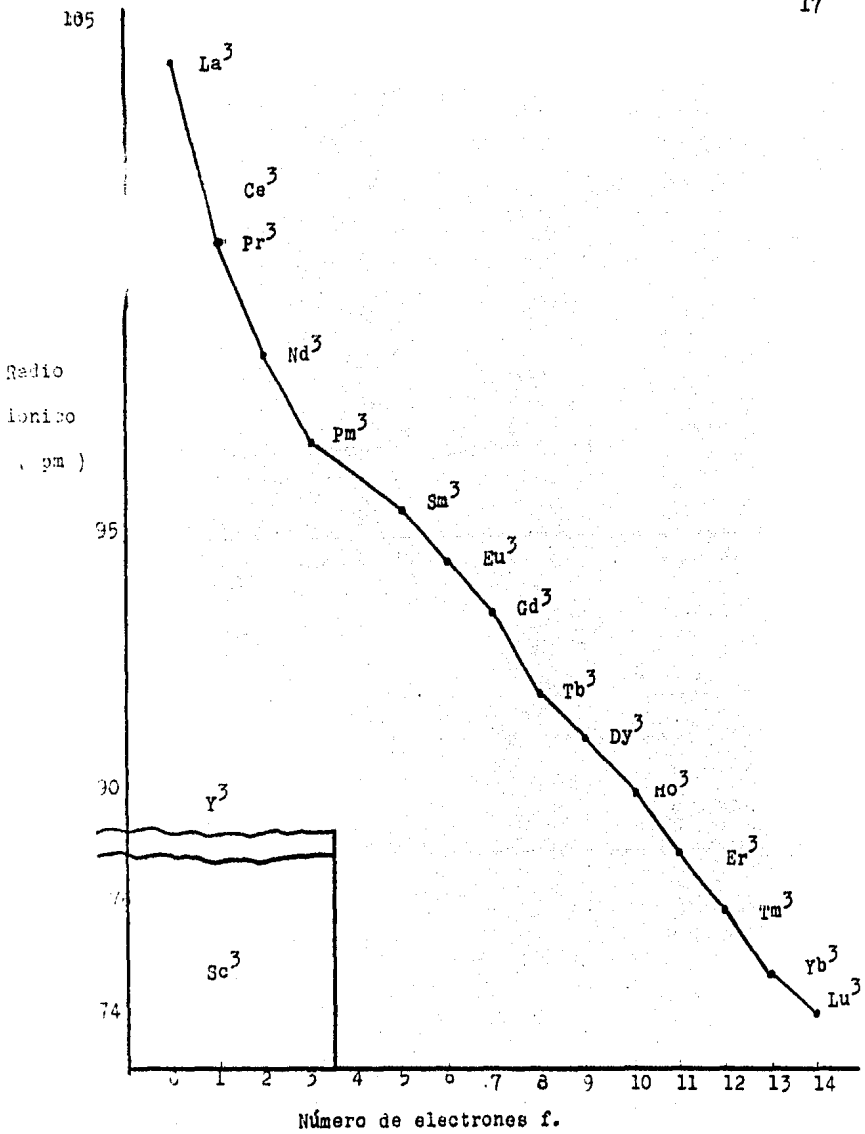


Fig. No. 5 Radios iónicos

f).- Características magnéticas

Los iones en los que existe la presencia de electrones apareados tienden a alinearse en oposición a un campo magnético aplicado y se llaman diamagnéticos, cuando existen -- electrones no apareados poseen magnetismo permanente y los iones se alinean paralelamente a un campo magnético aplicado, a esta propiedad se le llama paramagnetismo y es característica de todos los iones metálicos de las tierras raras excepto el lutecio, cuando están en estado trivalente. Asimismo es característico de los metales de las tierras raras en forma de iones no trivalentes, excepto el Ce (IV) e Yb II. Una propiedad que se aprovecha para la separación del cerio es la de ser el único ion tetravalente que se puede obtener en solución.

La regla de Hund de la máxima multiplicidad sugiere que los electrones 4f desapareados, responsables del paramagnetismo, deberán incrementarse regularmente en número, desde uno con el cerio (III) hasta siete con el gadolinio (III) -- y entonces decrecen regularmente hasta uno con el iterbio -- (III) (tabla No. 2). Esto deberá sugerir un momento magnético permanente en el gadolinio (III), configuración $4f^7$. Sin embargo los datos de la tabla No. 3, muestran claramente -- que el máximo momento está en el disrosio (III) y holmio -- (III). Es de interés también que la naturaleza del grupo -- negativo asociado con el ion del metal de tierras raras, -- aparentemente no tiene influencia alguna.

TABLA 2*

SECUENCIA DE COLOR DE IONES TRIPOSITIVOS

NUMERO ATOMICO	ION	ELECTRONES DESAPAREADOS	COLOR.
57	La ³	0	Incoloro
58	Ce ³	1	Incoloro
59	Pr ³	2	Verde
60	Nd ³	3	Rojizo
61	Pm ³	4	Amarillo, Rosa
62	Sm ³	5	Amarillo
63	Eu ³	6	Rosa Pálido
64	Gd ³	7	Incoloro
65	Tb ³	6	Rosa Pálido
66	Dy ³	5	Amarillo
67	Ho ³	4	Amarillo, Rosa
68	Er ³	3	Rojizo
69	Tm ³	2	Verde
70	Yb ³	1	Incoloro
71	Lu ³	0	Incoloro

* Referencia (8)

*
TABLA 3

MOMENTO MAGNETICO PERMANENTE DE
ESPECIES TRIPOSITIVAS EN MAGNETONES DE BOHR

ION	TEORICO		EXPERIMENTAL	
	HUND (9)	VAN VLECK (17)	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (19)	$\text{Ln}(\text{EDTA})-$ (18)
La^3	0.00	0.00		
Ce^3	2.54	2.56		
Pr^3	3.58	3.62	3.47	3.60
Nd^3	3.62	3.68	3.52	3.60
Pm^3	2.68	2.83		
Sm^3	0.84	1.55 - 1.65	1.58	1.70
Eu^3	0.00	3.40 - 3.51	3.54	3.60
Gd^3	7.94	7.94	7.90	7.90
Tb^3	9.70	9.70	9.60	
Dy^3	10.60	10.60	10.30	
Ho^3	10.60	10.60	10.40	
Er^3	9.60	9.60	9.40	
Tm^3	7.60	7.60	7.00	
Yb^3	4.50	4.50	4.30	
Lu^3	0.00	0.00		

* Referencia (4)

II MINERALOGIA

a).- Minerales en los que se encuentra.

El praseodimio siempre se presenta acompañado con los de más elementos de tierras raras, Th e Y y algunas veces ---escandio.

Como grupo, los lantanoídes constituyen aproximadamente - el 0.008% de la corteza terrestre y como elemento el praseodimio se encuentra en la siguiente concentración 0.0007 % - (tabla No. 4.)

Los estudios geoquímicos realizados nos muestran que en la primera fase de separación del magma líquido, las tierras raras acompañan a la masa fundida de los silicatos los cuales son llamados elementos litófilos. En la segunda etapa de mineralización magmática las tierras raras se concentran principalmente en los productos finales de la cristalización magmática, junto con otros elementos raros (Th, Y, Sc, etc.), por esta razón las tierras raras se presentan en productos de intemperismo de granitos, sienitas o sus equivalentes metamórficos, los cuales cristalizan a grandes profundidades.

Aunque existen muchos minerales que contienen tierras raras, hasta hace poco el único mineral importante era la monacita y actualmente la bastenesita resulta una importante fuente del Eu y lantanoídes ligeros. Ambos son minerales de las tierras del cerio. Los minerales que contienen predominantemente tierras del grupo del itrio (Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

T a b l a *
4

Abundancia de Tierras Raras en la
corteza terrestre

Elemento	Núm.atómico	Concentración en la corteza terrestre. % en peso	Concentración relativa en las series. %
La	57	0.00180	11.4
Ce	58	0.00450	28.6
Pr	59	0.00070	4.45
Nd	60	0.00250	15.9
Pm	61	-	-
Sm	62	0.00070	4.45
Eu	63	0.00012	0.8
Gd	64	0.00100	6.4
Tb	65	0.00015	1.0
Dy	66	0.00045	2.9
Ho	67	0.00013	0.8
Er	68	0.00040	2.5
Tm	69	0.00008	0.5
Yb	70	0.00030	1.9
Lu	71	0.00010	0.6
Y	39	0.00280	17.8
		0.01573 ¹	100.0

Nota: Los datos tabulados no incluyen la concentración de tierras raras en la hidrósfera y atmósfera.

1 = en otras palabras 157.3 g/ton de corteza terrestre.

* Referencia (4)

son raros y comercialmente de poca importancia. Los elementos de este grupo son obtenidos de la monacita y como sub-producto en la recuperación del torio y del uranio.

Los depósitos que contienen estos elementos están formados por un gran número de minerales que se señalan en la tabla No. 5

b).- Características de los minerales más importantes

1.- Monacita (Ce, La, Y, Th) PO_4 . Cristalografía: sistema monoclinico. Los cristales son raros y pequeños, a menudo aplanados en (100) o alargados paralelamente al eje b. Usualmente en masas granulares, frecuentemente como arenas.

Propiedades físicas. Escisión preferencial (100). Dureza de 5 a 5.5, peso específico de 5 a 5.3, lustre resinoso-color amarillo a café rojizo, translúcido.

Composición. Es un fosfato de metales de tierras raras, conteniendo torio en poco porcentaje en algunas especies, llegando a 20% en otras.

Ocurre como mineral accesorio en granitos, gneises, apatitas y pegmatitas, en arenas rodadas derivadas de la composición de tales rocas. Es concentrado en arenas a causa de su resistencia al ataque químico y a su peso específico, por lo que se le encuentra asociado en esta forma a minerales pesados como magnetita, ilmenita, rutilo y zircón.

Los más grandes depósitos se encuentran en las arenas de Espíritu Santo y Bahía (Brasil), en las costas de la India y Australia. Un yacimiento de monacita granular masivo, se --

TABLA 5
PRINCIPALES MINERALES DE LAS TIERRAS
RARAS.

MINERAL	COMPOSICION QUIMICA	TIPO GENETICO DE
	OXIDOS COMPLEJOS	DEPOSITO
Knopita	$(Ca,Ce)TiO_3$	Metasomático de contacto magnético.
Loparita	$(Na,Ca,Ce)_2(Ti,Nb)_2O_6$	Magnético
Pirocloro	$NaCaNb_2O_6F$	Pegmatítico
Kopita	$NaCaNb_2O_6F$	Metasomático de contacto
Fergusonita	$(Y,Fe,Ce)(Nb,Ta,Ti)O_4$	Pegmatítico (Granitos)
Euxonita	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	Pegmatítico (Granitos)
Policrasa	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	Pegmatítico (Granitos)
Aeschinita	$(Ce,Ca,Fe^2,Th)(Ti,Nb)_2O_6$	Pegmatítico (Siemitas nefelínicas)
Priorita	$(Y,Er,Ca,Fe^2,Th)(Ti,Nb)_2O_6$	Pegmatítico (Granitos)
Samarsquita	$(Y,Er)(Nb,Ta)_2O_6$	Pegmatítico (Granitos)
Clopinita	$(Y,U,Th)(Nb,Ti,Fe)O_3$	Pegmatítico (Granitos)
Viikita	$(Y,U,Fe,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_6$	Pegmatítico (Granitos)
Breunerita	$(U,Ca,Fe)TiO_6$ (?)	Pegmatítico Metasomático de contacto.
Uraninita	$(U,Th)O_2 \cdot mUO_3 \cdot nPbO$	pegmatítico (Granitos)
Brogerita	(Contiene Th y tierras raras)	
Clevita	(Contiene Th y tierras raras)	
CARBONATOS		
Parisita	$(Ce,La)_2Ca(CO_3)_3F_2$	Pegmatítico, Hidrotermal
Basnasita	$(Ce,La)(CO_3)F$	Metasomático de contacto Hidrotermal.

TABLA (CONTINUACION)
PRINCIPALES MINERALES DE LAS TIERRAS RARAS

MINERAL	COMPOSICION QUIMICA	TIPO GENETICO DE DEPOSITO.
SILICATOS		
Ytrialita	$(Y, Th, U, Fe)_2 Si_2 O_7$	Pegmatítico (Granitos)
Ortita	$(Ca, Ce)_2 (Al, Fe)_3 Si_3 O_{12} (O, OH)$	Magmático, Pegmatítico. Metamórfico, Sedimentario.
Cirtolita	$ZrSiO_4 \cdot nH_2O$	Pegmatítico.
Rincolita	$Na_2 Ca_4 Cef (Si_4 O_{15}) (F, OH)_3$	Pegmatítico (Sienita Nefelina)
Lovchorrita	$Na_2 Ca_4 Cef (Si_4 O_{15}) (F, OH)_3$	Pegmatítico (Sienita Nefelina)
Gadolinita	$Y_2 Fe^2 Be_2 Si_2 O_{10}$	Pegmatítico (Granitos).
FOSFATOS		
Xenotima	YPO_4	Pegmatítico
Monazita	$(Ce, La, Y, Th) PO_4$	Aluvial
Bastnaesita	$(Ce, Y) PO_4$	Hipergénético
Apatita	$Ca_5 (PO_4)_3 (F, Cl, OH)$	Magmático

TABLA (CONTINUACION)
 PRINCIPALES MINERALES DE LAS
 TIERRAS RARAS.

MINERAL	<u>CONCENTRACION</u>		
	(Ce) 2^0_3	(Yt) 2^0_3	$Ln_2^0_3$
OXIDOS COMPLEJOS			
Knopita	6.81		
Loparita	31 - 33		
Pirocloro	4.36-590	0.46	4.36-6.36
Kopita	9.83		
Fergusonita	0.2-4.0	28-40	31-41
Euxonita	0.4-2.4	24-28	25-30
Policrasa	0.6-2.6	25.27	26-29
Aeschinita	19.50	4.53	25.0
Priorita	2-4.3	17-29	21-30
Samarsquita	2.9-4.2	8-17	10-19
Clopinita		17-65	
Viikita	0.5-8.6	0.8-29	3.33
Breunerita	0.3-7.3	1.8-4.3	7.35 max.
Uraninita			4.4 max.
Brogerita			6.16
Clevita			15.0
CARBONATOS			
Parisita	55-61	0.0-7.86	5.5-61.0
Basnasita	73-76		

TABLA (CONTINUACION)
 PRINCIPIALES MINERALES DE LAS
 TIERRAS RARAS.

MINERAL	<u>CONCENTRACION</u>		
	(Ce) ₂ O ₃	(Yt) ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃
SILICATOS			
Ytrialita	3.3 - 8.2	43.4-49.3	49-51
Ortita	11 - 22.5	0.1- 6.1	11-23.3
Cirotolita	1.6 max.	8.93 max.	10.1 max.
Rincolita	13.7-14.4	0.9-1.8	15.5-19.1
Lovchorrita	11 - 15	1.3-3.4	14-17
Gadolinita	5 - 32	22-50	
FOSFATO			
Xenotina	0.9 - 2.1	57 - 68	57-68
Monazita	52-74	1.1-5.0	56-75
Babdofanita	55-62	0-8.5	62-74
Apatita	0.7 - 4.9		

encuentra en Van Rhynsdorp, Cape Province, Africa del Sur. - En Norteamérica se encuentran en Carolina del Norte, tanto como arenas o gneises y en las arenas de Florida.

2.- Alanita $(X_2 Y_3 SiO_4)_3 (OH)$. Composición: es un silicato de composición variable donde $X = Ca, Ce, La, Na$ y -- $Y = Al, Fe, Mn, Be$ y Mg .

Cristalografía: sistema monoclinico similar a la epidota comúnmente masiva e incrustada en forma de granos. Tiene -- una dureza de 5.5 a 6 y una gravedad específica de 3.5 a 4.2 presenta un brillo submetálico de aspecto resinoso, es de color café a negro y a menudo cubierto por una capa café -- amarillento, es subtranslúcido y transmite bien la luz a -- través de sus delgadas aristas y es ligeramente radioactivo.

Ocurre como mineral accesorio en muchas rocas ígneas tales como granito, sienita, diorita y pegmatitas, frecuentemente se encuentra asociado a la epidota.

Los yacimientos más importantes se encuentran en los Montes Urales (U.R.S.S.), Groelandia, Iterbia, Madagascar. En los Estados Unidos de Norteamérica se encuentran en Monroe y Edenville (New York), New Jersey (Texas). En México se encuentran principalmente en el estado de Oaxaca.

3.- Bastenesita $(Ce, La) FCO_3$. Cristalografía: sistema tetragonal. Propiedades físicas: buena exfoliación basal, -- birrefringencia mayor que la de la monacita y mayor dispersión mostrando diferentes contornos cristalinos. Composición es un fluorocarbonato de Ce y La, con cantidades variables de neodimio y praseodimio, algo de torio, samario ---

gadolinio y europio. Efervesce con HCl, lo que lo distingue de la xenotima.

Localización. El único yacimiento explotado industrialmente se encuentra a 90 Km al sur de las Vegas Nevada y se le considera el yacimiento más grande del mundo.

4.- La gadolinita es un silicato de berilio, fierro tierras del grupo del itrio, puede también contener cerio. Se presenta en algunos minerales raros de rocas pegmatíticas, se le encuentra asociada con alanita. Tiene una dureza de 6.5 a 7 y su gravedad específica es de 4 a 4.5

5.- La xenotima es un ortofosfato del grupo del itrio, es un mineral secundario en vetas de pegmatitas, cristaliza en el sistema tetragonal, tiene una dureza de 4 a 5 y una gravedad específica de 4.4 a 5.1, aunque es menos abundante -- que la monacita, se encuentra asociada a ella.

6.- La euxenita: es un óxido complejo con la siguiente fórmula $(Y, Ca, Ce, U, Th) (Nb, Ta, Ti)_2 O_6$. Es un mineral de color negro, cristaliza en sistema ortorrombico, su dureza es de 5.5 a 6.5 y su gravedad específica es de 4.7 a 5.0.

7.- La nagatilita es un silicato y fosfato de aluminio, tierras raras, calcio y hierro; cristaliza en el sistema monoclinico, es de color negro, radioactiva, su dureza es de 5.5 y su gravedad específica es de 3.91.

8.- La samarskita: es un óxido complejo con la siguiente fórmula $(Y, Er) (Nb, Ta)_2 O_6$. Cristaliza en el sistema ortorrombico, es de color rojo oscuro tiene una dureza de 5 a 6

y una gravedad específica de 5.6 a 5.8.

9.- La fergusonita es un óxido complejo con la siguiente fórmula $(Y, Fe, Ce)(Nb, Ta, Ti) O_4$. Cristaliza en el sistema -- tetragonal piramidal, es de color negro y de lustre opaco, - su dureza es de 5.5 a 6.0 y su gravedad específica es de 4.3 a 5.8 .Se le encuentra en pegmatitas graníticas, particularmente en aquellas ricas en tierras raras, Nb, Ta y Be, se le encuentra asociada con zircón, biotita, magnetita, monacita y otros minerales de tierras raras.

10.- La sinchisita es un fluoro carbonato del grupo del cerio con fórmula general: $2RFeCO_3$, donde R = Ce, La, Dy.

Cristaliza en el sistema romboédrico, es de color amarillo oscuro.

III. METALURGIA

a).- Obtención

El praseodimio metálico puede obtenerse por distintos -- procedimientos: electrólisis de los cloruros fundidos; elec-- trólisis del óxido (Pr_6O_{11}) utilizando fluoruro de praseo-- dimio como electrolito; reducción de los cloruros anhidros-- con sodio potasio, magnesio o calcio; reducción de los fluo-- ruros de magnesio.

Obtención del praseodimio a nivel de laboratorio.

La obtención fue primero realizada por Muthmann y Weiss-- por electrólisis a partir de cloruro de praseodimio fundido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un crisol de magnesia y una capa de -- cloruro de bario, para evitar la formación de óxidos supe-- riores fue necesario controlar la corriente desde 30 a 40 -- amp y un máximo de 70 amp.

Cuando se desea alcanzar una mayor pureza en el metal se reduce su cloruro anhidro con calcio metálico. Esta reduc-- ción se lleva a cabo por calentamiento de una mezcla de clq-- ruro anhidro de prasedimio pulverizado y calcio metalico -- granulado en crisoles de tantalio, magnesia o dolomita. La reacción tiene lugar entre 650 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, se agrega un poco-- de yodo para iniciar la reacción, la temperatura se eleva -- espontáneamente hasta unos $1400\text{ }^\circ\text{C}$ y el metal se aglomera -- en el fondo del crisol. El metal producido de esta manera-- es una aleación de praseodimio con calcio. Este se elimina-- por volatilización en horno de inducción de alto vacío.

b).- Principales aleaciones y sus aplicaciones

Una de las aleaciones que recientemente ha encontrado -- aplicación es la siguiente PrCo_5 . Esta aleación tiene excelentes propiedades magnéticas permanentes, sobresaliendo su resistencia a la desmagnetización y valores de saturación magnética.

El metal misch es la aleación más importante. Es a menudo vendida como metal del cerio y bajo el nombre comercial de Ceralloy y Lanceramp. La composición normal es aproximadamente del 45 al 50% de Ce, 18% de Nd, 5% de Pr, 1% de Sm y de 22 a 25% de La y pequeñas cantidades de otros metales de tierras raras.

El contenido de metales de tierras raras en el metal --- misch es del 94 al 99%, la cantidad restante se considera como impureza la cual contiene Al, Ca, Cu, Mn, Mg, Si, Ni, Pb, Fe y C. Algunas veces se agrega magnesio intencionalmente, como un estabilizador para retardar la corrosión atmosférica.

Para usos metalúrgicos especiales, el metal misch contiene un bajo contenido de cerio (30%) y un alto contenido de "didimio". El ferrocerio es una aleación de metal misch con aproximadamente el 25% de Fe.

Aleaciones ferrosas. La más común de las aleaciones entre Fe y Pr es la piedra para encendedores que contiene --- aproximadamente el 30% de Fe y el resto de metal misch con huellas de impurezas.

En aleaciones ferrosas, probablemente el metal misch actúa como un desulfurizador, particularmente cuando se adicionan Si, Mg o Al como desoxidantes. La desulfuración aparentemente involucra la formación de sulfuros de tierras raras los cuales aumentan la escoria. Si la escoria es básica, los sulfuros son retenidos en la escoria, si la escoria es ácida o neutra el sulfuro retorna al metal como sulfuro de hierro o manganeso. Cuando el metal misch es utilizado como desulfurizador, las inclusiones de sulfuros presentes se encuentran en forma dispersa formando glóbulos pequeños. Cuando esta aleación es adicionada al acero no parece remover sulfuros, pero se reporta en algunos casos como promovedor en el refinado del grano.

El metal misch sólo ha sido adicionado al acero para incrementar su dureza, resistencia al impacto, mejorar la ductilidad, soldabilidad y para dar coladas con mejores propiedades que los aceros forjados.

Aceros inoxidables austeníticos de baja aleación tales como el 308, 310, 316, etc. se benefician con pequeñas cantidades de metal misch mejorando el trabajado en caliente; cantidades aproximadas de 0.02% de metal misch transforman los aceros inoxidables de alta aleación en dúctiles.

La fundición del hierro colado normalmente contiene laminillas de grafito, las cuales forman puntos de concentración de tensiones, causando fragilidad. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de metal misch seguido por un apropiado tratamiento de calentamiento causa que el grafito

se separe en forma nodular. Como los nódulos no forman puntos de concentración de tensiones las propiedades mecánicas de los productos son marcadamente mejores. La fundición se mejora en forma similar a la anterior cuando se le agrega Mg o aleaciones de Mg. Sin embargo, cuando la fundición contiene ciertos elementos, tales como Ti, Pb, Sn, B o Te el hierro nodular no se obtiene por la simple adición de Mg, para tales hierros se asegura el mejoramiento por la adición combinada de Mg y metal misch.

Las adiciones de metal misch a las aleaciones ferrosas son usualmente pequeñas, del orden de unas cuantas lbs/ton.

Aleaciones no ferrosas. Las aleaciones de Mg conteniendo aprox. el 3% de metal misch y aprox. el 1% de Zr muestran mejores resistencias a la fluencia a más altas temperaturas que las practicadas convencionalmente para las aleaciones de Mg. Las tierras raras incrementan la resistencia a altas temperaturas debido al endurecimiento por precipitación en los límites de grano. Las aleaciones de Al conteniendo metal misch tienen mejores resistencias a altas temperaturas, las aleaciones de Ni mejoran su resistencia a la oxidación a altas temperaturas y en las aleaciones de cobre se utiliza como agente de endurecimiento.

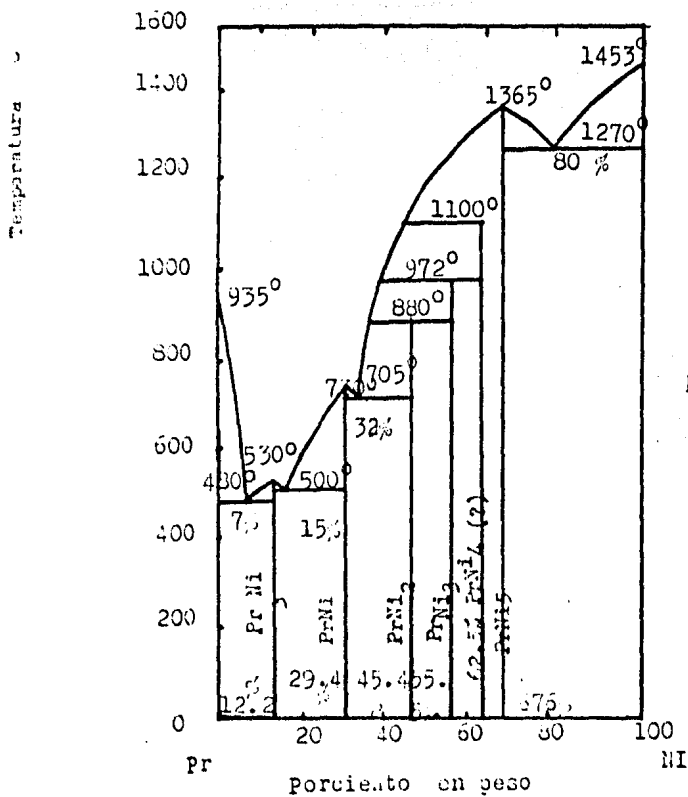
A continuación se mencionan otras aleaciones y algunos diagramas de fases.

PrPb , PrPb_3 , Pr_2Pb , Pr_2Au , PrAu , PrAu_2 , Pr_2Sn , Pr_2Sn_3
 PrSn_3 .

ALEACIONES DEL Pr CON Ni

Pr₃Ni, PrNi, PrNi₂, PrNi₅.

Aleación	PrNi ₂
Estructura cúbica	a - 7.206
Densidad g/ cm ³	D- 9.17
Aleación	PrNi ₅
Estructura Hexagonal	a - 4.953
	c - 3.976
Densidad g/ cm ³	8.50



ALEACIONES DEL Pr CON Al
PrAl, PrAl₁, PrAl₂, PrAl₄.

Aleación	Pr ₃ Al
Estructura hexagonal	a- 5.007 c- 5.948
Aleación	PrAl ₄
Estructura tetragonal	a- 4.360 c- 10.010
Densidad g/cm ³	4.342
Aleación	PrAl ₂
Estructura cúbica	a- 8.035
Densidad	4.989

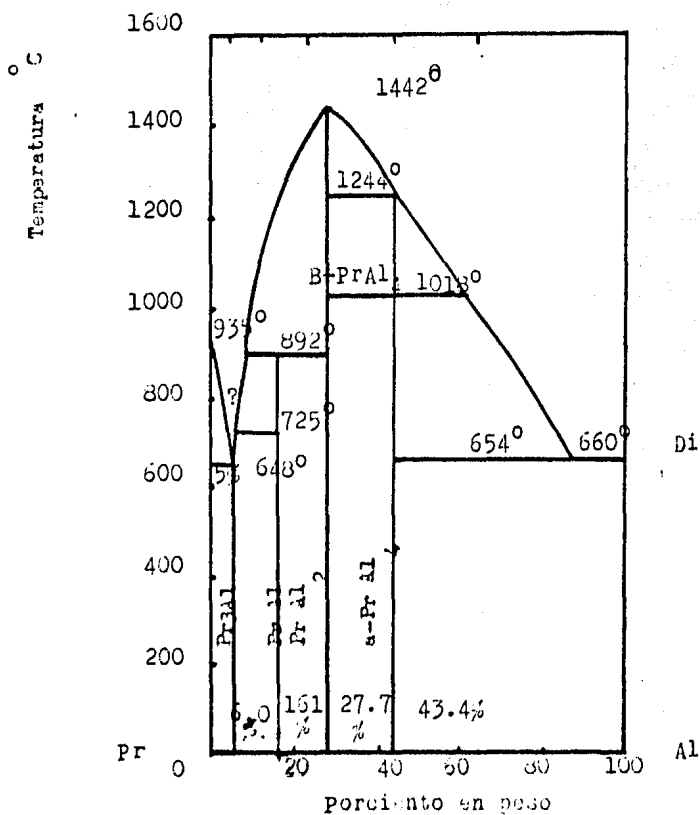


Diagrama de fases
Pr - Al.

ALEACIONES DEL Pr CON Mg.

MgPr , Mg₅Pr , Mg₉Pr .

Aleación	MgPr
Estructura cúbica	a - 3.888
Densidad g/ cm ³	4.639
Aleación	PrMg ₂
Estructura cúbica	a - 8.689
Densidad	3.840

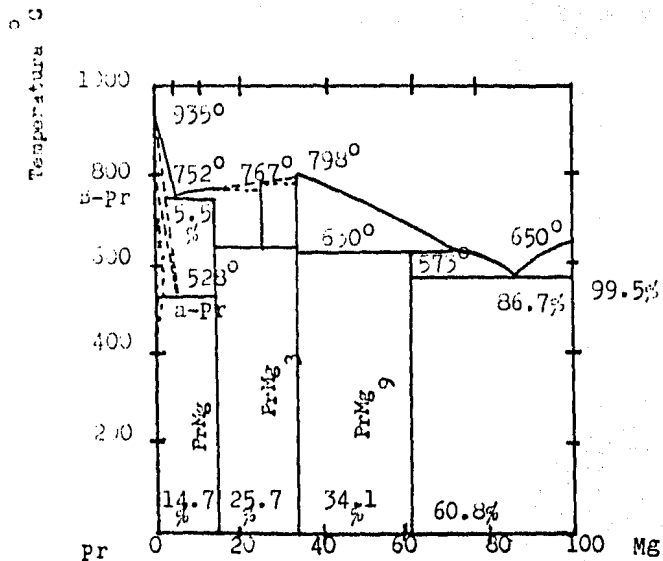


Diagrama de fases Pr-Mg

por ciento en peso

ALEACIONES DEL Pr CON Cu.

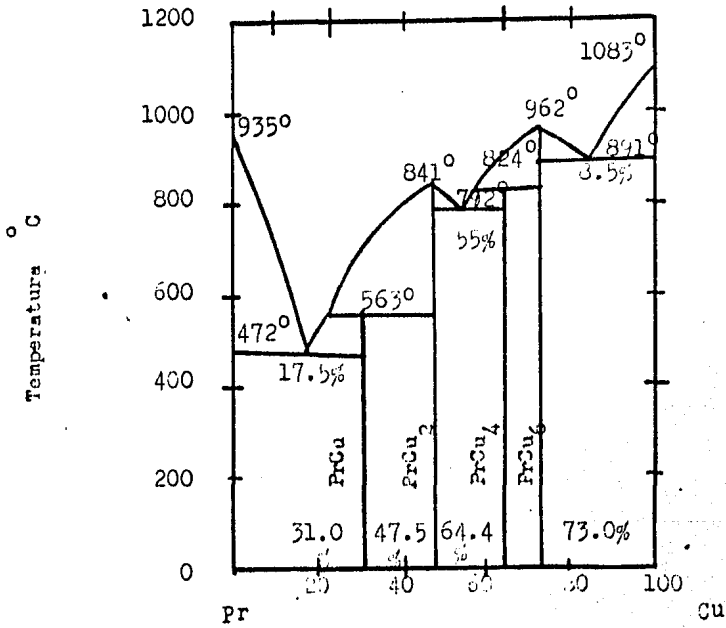
PrCu, PrCu₂, PrCu₄, PrCu₆.

Diagrama de fases Pr-Cu
por ciento en peso

IV COMPUESTOS Y USOS

a).- Compuestos

Oxidos

Se preparan por calcinación de los hidroxidos, carbonatos u oxalatos. Los óxidos de praseodimio se oxidan a las formas superiores Pr_6O_{11} , tambien forman sesquióxidos por calcinación en presencia del aire. Los óxidos son intensamente coloreados y comunican su coloración a las mezclas de óxidos de las tierras raras que los contienen en proporción inferior - 0.1%, la coloración es apreciable y con frecuencia se acentúa en tal forma que enmascara al elemento principal presente

Fórmula	Pr_6O_{11}	Pr_6O_3	Pr_6O_3
estructura	cúbica	hex.	cúbica
color	negro		
a_0		3.85 A	11.13A
c_0		5.99 A	

Hidróxidos

Los hidróxidos $\text{Pr}(\text{OH})_3$ son insolubles en agua pero reaccionan con ácidos, los elementos de alto número atómico son los de menor basicidad, como se refleja en el pH de precipitación del hidróxido en solución acuosa. Los hidróxidos sirven de punto de partida para la obtención de otras sales .

Fórmula	$\text{Pr}(\text{OH})_3$
estructura	hexagonal
a_0	6.48 A
c_0	3.77 A

Nitruros

Se obtienen por calentamiento de los carburos a 1200 °C en un flujo de amoníaco y por calentamiento del metal en nitrógeno, se descomponen en hidróxido y amoníaco al añadirles agua.

Fórmula	PrN
estructura	NaCl
color	negro
α_0	5.155 Å

Oxalatos

La adición de ácido oxálico a las soluciones de praseodimio precipita los oxalatos insolubles; al principio se ven en estado amorfo pero pronto se transforman al estado cristalino. Las soluciones de ácido nítrico concentrado transforman a los oxalatos en nitratos y por acción del ácido sulfúrico concentrado y caliente se originan los sulfatos anhidros.

Fórmula	$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
color	verde

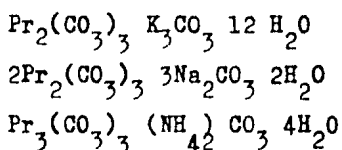
Acetatos

Se preparan disolviendo el óxido en ácido acético y cristalizando la sal soluble por evaporación; sus sales son moderadamente solubles en agua. El acetato de Pr nos da un color azul característico al tratarlo con yodo.

Fórmula	$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
---------	--

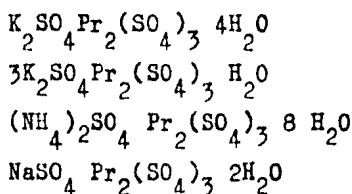
Carbonatos

Se producen al pasar CO_2 a través de una suspensión de hidróxido de Pr en agua o por adición de carbonato de amonio a una solución de sales de Pr. Los carbonatos anhidros no son estables, calentando a 500°C el carbonato octahidratado pasa a $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$. Los carbonatos dobles se forman fácilmente ejemplos:



Sulfatos

Se preparan por calentamiento del sulfato de Pr octahidratado a 450°C para obtenerlo en forma anhidra. Los sulfatos anhidros son fácilmente solubles en agua fría y en caliente son moderadamente menos solubles. También se forman sulfatos dobles con potasio o sodio ejemplos:



Carburos

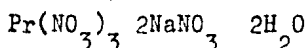
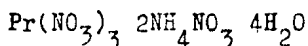
Se encuentran como microcristales amarillos, se preparan calentando dióxido de praseodimio con azúcar y carbón vegetal en un horno eléctrico. Cuando los carburos se tratan con agua se obtiene una mezcla de hidrocarburos conteniendo

aproximadamente el 67% de acetileno y el 28% de metano.

Fórmula	PrC_2
estructura	tetragonal
a_0	3.855 A
c_0	6.434 A
densidad	5.75 g/cm^3

Nitratos

Se obtienen como cristales en forma de agujas verdes por evaporación de la solución de los nitratos. Calentandose a 90 °C pierden 4 moléculas de agua para formarse la molécula dihidratada, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La sal anhidra se obtiene calentando el nitrato hexahidratado a 165 °C. Las sales dobles se forman rápidamente ejemplos:



Con metales divalentes como Mg, Zn, Co, Ni, y Cu se forma una serie de nitratos dobles con la siguiente composición: $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ los cuales han sido ampliamente usados para la separación de praseodimio de las demás tierras raras.

Otros compuestos del praseodimio

Nombre	fórmula	estructura
antimonuro	PrSb	NaCl
arsenuro	PrAs	NaCl

Haluros

Los fluoruros de Pr son insolubles en agua y en ácidos diluidos y precipitan en forma hidratada gelatinosa cuando las soluciones acidificadas de estos elementos se tratan con ácido fluorhídrico en exceso. Los fluoruros anhidros del comercio se obtienen desecando a 150°C los fluoruros precipitados.

Otros haluros como cloruros, bromuros y yoduros son solubles en agua; la solubilidad aumenta con el número atómico.

Fórmula	PrF_3	PrCl_3	PrBr_3
estructura	hex.	hex.	
a_0	7.061 A	7.422 A	
c_0	7.218 A	4.225 A	
P.f.	1395°C	776°C	593°C
P.eb.	2327°C	1905°C	1547°C

Hidruros

El metal absorbe exotérmicamente el hidrógeno, lentamente a temperatura ambiente y rápidamente a mayores temperaturas, originando hidruros intersticiales con la composición aproximada RH_3 . Los hidruros se descomponen en hidrógeno y metal a temperaturas arriba de 1000°C y reaccionan con ácidos y álcalis.

Fórmula	PrH_3
estructura	amorfo
color	verde
densidad	5.5 g/cm^3

Nombre	fórmula	estructur
bismuturo	PrBi	NaCl
boruro	PrB_6	cúbica
oxihaluro	PrOF	romboédrica
oxihaluro	PrOCl	tétragonal
oxisulfuro	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	hexagonal
sulfuro	Pr_2S_3	
selenato	$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
etilsulfato	$\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	

b).- USOS

El praseodimio en forma pura no tiene aplicaciones pero sus compuestos sí tienen varios usos. Las sales de praseodimio derivadas de ácidos orgánicos tienen actividad fisiológica en particular como anticuagulantes.

Uno de los principales usos del praseodimio es en las -- piedras para encendedores, que es una aleación conocida como metal misch. Los óxidos se utilizan en la industria del vidrio para pulir vidrios ópticos y en la fabricación de núcleos de los carbones de arco voltaico. Los hidróxidos se usan en la decoloración del vidrio, las sales de praseodimio tienen colores característicos verde azulado y se usan en objetos de fantasía y en vidrios de mesa, aunque su costo es relativamente elevado producen colores muy hermosos y presentan dicroísmo. Como el color del praseodimio es complementario debe usarse con una pureza no menor del 95% .

Las bandas de absorción de las sales de praseodimio y -- neodimio en la región amarilla del espectro absorben eficazmente la luz amarilla de sodio. Por esta razón el óxido de didimio se utiliza en las gafas de los sopladores de vidrio y en ciertas gafas usadas en soldadura. Con frecuencia se hacen lentes coloreados protectores de la luz solar con una pequeña cantidad de sales de "didimio".

En el craquéo del petróleo, se usan lantanoídes que contienen aproximadamente el 5% de Pr. En la refinación catalítica del petróleo crudo, se usa una mezcla que contiene ---

aproximadamente el 10% de Pr, 30% de Nd y 60% de La.

El praseodimio mezclado con otros elementos lantanoides como Sm, La, Ce e Y y aleado con cobalto constituye una nueva familia de materiales magnéticos permanentes. Estos magnetos se producen en escala comercial para tubos de ondas progresivas, relojes eléctricos, audífonos y giroscopios.

Los usos del praseodimio en magnetos, vidrios, cerámicas y catálisis, garantizan más investigaciones de muchos posibles compuestos y aplicaciones de este elemento.

METODOS ANALITICOS EMPLEADOS

A continuación se dan los números que identifican a un determinado método de análisis y que se utilizan en las tablas de resúmenes*.

- 1 ESPECTROFOTOMETRIA (ABSORCION, I.R., U.V.)
- 2 ESPECTROGRAFIA (CHISPA, ARCO, RAYOS LASER)
- 3 ACTIVACION CON NEUTRONES
- 4 ESPECTROMETRIA DE EMISION ACOPLADA A PLASMA INDUCIDO
- 5 ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
- 6 ACTIVACION CON PROTONES
- 7 ESPECTROMETRIA DE RAYOS GAMA
- 8 ESPECTROGRAFIA DE RAYOS - X
- 9 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
- 10 FLUORESCENCIA DE RAYOS - X
- 11 LUMINISCENCIA
- 12 CROMATOGRAFIA (C.F., PAPEL, INTERCAMBIO IONICO, L.A.P.)
- 13 POTENCIOMETRIA
- 14 AMPEROMETRIA
- 15 COMPLEJOMETRIA
- 16 VOLUMETRIA
- 17 GRAVIMETRIA
- 18 EXTRACCION CON SOLVENTES

*Las claves que aparecen en las tablas corresponden a las de los resúmenes en el Analytical Abstracts.

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 30 AÑO 1976

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	2	3	4	10
ACEROS ALEADOS			1B144	
OXIDOS DE CERIO	2B63			
ACEROS AL CARBON				3B151
FLUORUROS DE Ca Sr, Ba y Be	6B59			
CONCENTRADOS DE TIERRAS RARAS		6B85		

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	1	3	12	17
TIERRAS RARAS	1B70			
TIERRAS RARAS	2B87			
MEZCLA DE TIE- RRAS RARAS	3B62			
TIERRAS RARAS				6B76
ACEROS ESPECIAL- LES		4B201		
TIERRAS RARAS			5B77	

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 32 AÑO 1977

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S						
	1	3	9	10	11	12	18
SEMICONDUCTORES DE SILICIO		1B87					
TIERRAS RARAS						2B79	
OXIDO DE PRASEO- DIMIO		3B84					
TIERRAS RARAS					3B86		
SALES MINERALES							3B87
NITRATOS DE TIE- RRAS RARAS			5B89				
TIERRAS RARAS	5B95						
OXIDO DE LANTANO	6B55						
OXIDO DE CERIO				6B59			

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 33 AÑO 1977

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S					
	3	10	12	15	17	18
OXIDO DE LANTANO		1865				
TIERRAS RARAS						2864
ACEROS	28143					
BASALTO	3861					
AGUA SALINA	3861					
AEROSOLES	3861					
TIERRAS RARAS				4863		
TIERRAS RARAS			6822			
TIERRAS RARAS					6869	

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 34 AÑO 1978

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S				
	1	2	10	14	15
ITRIO		1888			
ROCAS Y MINERA- LES COMUNES			28133		
TIERRAS RARAS				3882	
TIERRAS RARAS				4872	
TIERRAS RARAS					6873
TIERRAS RARAS	6874				

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 35 AÑO 1978

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S				
	1	2	5	10	18
SUBGRUPO DEL CERIO			2B65		
SUBGRUPO DEL CERIO	2B69				
OXIDO DE NEODI- MIO				2B71	
TIERRAS RARAS					6B72
OXIDO DE LANTA- NO		3B72			

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 36 AÑO 1979

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	2	5	10	12
TIERRAS RARAS		2875		
COMBUSTIBLE NU- CLEAR				4879
OXIDO DE SAMARIO			5872	
MATERIALES LUMI- NICENTES	6859			

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 37 AÑO 1979

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S				
	1	2	3	6	12
CLORUROS DE TIERRAS	1B103				
TIERRAS RARAS					1B105
CONCENTRADOS DE TIERRAS RARAS		2B84			
ROCAS			3B61		
COMPUESTOS INORGANICOS (Pb, Ba)		3B64			
OXIDOS DE (Nd, Y)			5B61		
OXIDOS DE (Nd, Y)				5B61	
ALEACIONES BASE NIQUEL	6B123				

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL38 AÑO 1980

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	1	2	14	15
TIERRAS RARAS	1B54			
ESTUDIO				2B79
TIERRAS RARAS				2B81
TIERRAS RARAS			2B81	
ESTUDIO				4B173
ALEACIONES BASE COBALTO		5B208		

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 39 AÑO 1980

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	2	7	10	12
TIERRAS RARAS				1B14
TIERRAS RARAS	3B92			
TIERRAS RARAS				3B94
TIERRAS RARAS			4B74	
TIERRAS RARAS				6B61
COMBUSTIBLE MAGNOX		6B72		
TIERRAS RARAS	6B75			

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 40 AÑO 1981

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	1	2	12	17
TIERRAS RARAS	1B69			
TIERRAS RARAS		2B62		
ESTUDIO	2B63			
TIERRAS RARAS				2B67
PRODUCTOS DE FI- SION			2B78	
TIERRAS RARAS				4B76

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 41 AÑO 1981

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S		
	5	12	15
ROCAS: BASALTO (BIR-I); CARBONA- TITA (NIM 18/69)	2B68		
TIERRAS RARAS			6B67
TIERRAS RARAS		6B69	

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 42 AÑO 1981

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S					
	1	2	4	7	8	12
TIERRAS RARAS	2B77					
OXIDO DE NEODI- MIO		2B81				
COMBUSTIBLE NU- CLEAR						2B97
COMBUSTIBLE NU- CLEAR				2B97		
OXIDOS CONCENTRA- DOS(TIERRAS RARAS)					3B105	
ROCAS			3B106			

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 42 AÑO 1981

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	3	10	11	12
ROCAS				3B106
SULFURO DE LAN- TANO	3B107			
OXIDO DE GA- DOLINIO			3B111	
APATITA		3B169		

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 43 AÑO 1982

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S						
	1	2	11	13	14	15	17
TIERRAS RARAS					1B78		
TIERRAS RARAS						1B80	
TIERRAS RARAS						1B84	
TIERRAS RARAS	3B76						
TIERRAS RARAS				3B76			
TIERRAS RARAS							3B76
TIERRAS RARAS		3B77					
OXIDO DE NEODI- MIO	3B84						
OXIDO DE GALIO			5B65				

ANALITICAL ABSTRACTS VOL 46 AÑO 1984

MUESTRAS ANALIZADAS	M E T O D O S			
	1	9	12	18
TIERRAS RARAS		3855		
ESTUDIO	5825			
TIERRAS RARAS				5897
SUBGRUPO DEL CERIO			6882	

RESUMENES POR VOLUMEN

ANALYTICAL ABSTRACTS

METODO 4. ESPECTROMETRIA DE EMISION OPTICA ACOPLADA A
PLASMA INDUCIDO.

Vol. 30.- 1H144

Determinación de elementos como impurezas en aceros de baja y alta aleación.

Analyt. Chem., 1975, 47 (6), 825-829 (en inglés).

Se preparó una solución con 1 g de muestra, la cual se diluyó en una mezcla de 30 ml de HCl 1:1 y 5 ml de --- HNO₃ para obtener una solución con 5 mg/ml de los metales totales, seguidamente se alimentó al plasma. Se determinaron bajas concentraciones de los siguientes elementos Pr, Al, Ce, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Pb, W ó Zr, en cantidades de 50 p.p.m. para Ni, 0.3 p.p.m. para Cu. - No hubo interferencia por parte del re. Las gráficas de calibración para las líneas analíticas seleccionadas fueron rectilíneas en un amplio ámbito de concentraciones.

vol. 30.- 2B63 Método 2

Determinación espectrográfica de metales de tierras raras como impurezas en cristales de óxido de cerio-- utilizando un sistema de cálculo computarizado.

Zh., Khim., 19GD, 1974, (22) (en ruso).

Este método ha sido desarrollado para determinar espej

trográficamente cantidades de 0.002 al 1% de cada uno de los siguientes elementos Sm, Tb, Dy, Er, Yb, La, -- Pr, Nd, Eu y Gd en cristales de óxido de Cerio. Los -- óxidos de los elementos antes mencionados, mezclados con óxido de Cerio (CeO_2) pueden ser utilizados como -- estándares. La distribución de los resultados y la correlación del error aleatorio con la magnitud de la -- señal han sido estudiados y los límites de confiabilidad detectados para las impurezas fueron calculados -- con el uso de una pequeña calculadora.

Vol. 30.- 3HL51 Método 10

Determinación de La, Ce, Pr, Nd, por fluorescencia de rayos X en aceros al carbón y aceros de baja aleación. Trans. Iron Steel Inst. Japan, 1974, 14 (3) 202-207 -- (en japonés).

Se realizó una investigación para determinar estos elementos en el ámbito de 0.005 a 0.15%, utilizando la -- técnica de fluorescencia de rayos X. En ausencia de un estándar de confiabilidad, se utilizó la técnica de -- perlas de vidrio. Los elementos de tierras raras fueron precipitados como fluoruros, después se tomaron -- 5 g y se disolvieron en ácido sulfúrico. Los fluoruros se calentaron hasta formar los óxidos y éstos fueron mezclados con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. La mezcla resultante fue -- fundida para preparar las perlas de vidrio. El uso de este método asegura una precisión del 2% de la cantidad presente. Se obtuvieron buenos resultados con las

determinaciones químicas. La ventaja del método estriba en el uso de un preparado químico que se compara -- con el estándar de acero.

Vol. 30.- 6B59 Método 2.

Determinación espectrográfica de metales de tierras raras a partir de fluoruros.

Zh. Analit. Khim., 1975, 30 (7), 1330-1336 (en ruso).

Se sugiere un procedimiento general para analizar los fluoruros de Mg, Ca, Sr, Ba y Be asociados con metales de tierras raras. Una muestra de 30 mg finamente pulverizada fue diluida en HCl 6 M saturada con H_3BO_3 y calentada a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. La solución se diluye con 4 ml de HCl (1 a 2 M) o con agua (cuando se analiza fluoruro de bario). Una alícuota de ésta es mezclada con una solución de nitrato de itrio (4 mg/ml -- Y_2O_3) cuando se determina La, Ce, Nd, Pr o Sm. Las --- muestras estándar se preparan disolviendo el óxido --- apropiado en HCl al 20% o HNO_3 al 30%. La solución se introduce en una chispa condensada de alto voltaje, -- usando un electrodo de capa porosa. Los límites mas bajos de la determinación fueron de 1.5% (para Ce_2O_3 y Pr_2O_3), los coeficientes de variación fueron menores - del 8%

Vol. 30.- 6B85 Método 3.

Determinación no destructiva de tierras raras y Th en concentrados de tierras raras por análisis de activa--

ción con neutrones y espectrometría gamma de alta resolución.

Jls. Afr. Chem. Inst., 1975, 28 (1), 61-70 (en inglés).

Cinco concentrados de tierras raras fueron analizados como material de referencia para análisis no destructivos de activación de neutrones. Para la determinación de Eu y Dy se irradiaron durante 20 a 50 seg con un flujo térmico de neutrones de aproximadamente 1.2×10^{13} N/cm² seg y después del período de reposo de aproximadamente 20 min, el conteo fue efectuado con un detector de Ge(Li) y un analizador de 4000 canales. Para la determinación de La, Ce, Pr, Nd y Th fueron irradiados durante 20 a 240 min en un flujo térmico de neutrones de aproximadamente 4.2×10^{13} N/cm² seg y después del período de reposo apropiado, el conteo fue efectuado en forma similar a la anterior. Los datos nucleares para varios elementos fueron tabulados.

Vol. 31.- 1970 Método 1.

Interacción de metales de tierras raras con orthanilic K y su determinación espectrofotométrica en mezclas binarias.

Khim. Khim. tekhnol., 1975, 18 (4), 551-553 (en ruso).

Los metales de tierras raras forman complejos 1:2 con orthanilic K en un ámbito de pH de 4 a 4.5 los cuales exhiben una absorción máxima en el ámbito de 660 a 670 nm. Los valores de ϵ para los complejos decrecen con el incremento de Z; ejemplos: de 27000 a 18300 para el

La, Ce, Pr y Nd de 3400 a 2700 para el Tm, Yb y Lu, para el Itrio es de aproximadamente 3000. La ley de Beer se cumple de 0.23 a 3.5 $\mu\text{g/ml}$ de La y de 3.5 a 1.5 --- $\mu\text{g/ml}$ para Y. En orden de magnitud la sensibilidad es mejor para el La, Ce y Pr que para el Ho, Er y Tm. El reactivo es así recomendado para determinar La, Ce, Pr o Nd. En mezclas binarias con Tm, Yb, Lu o Y. Las interferencias son causadas por igual cantidad de Ba, -- Bi^{3+} , Sr o acetato y por la doble cantidad de SO_4^{2-} , --- PO_4^{3-} , Fe^{3-} , Al, Pb^{2+} , Th, Ca o Mg y por una cantidad mayor de U^{6+} , Fe^{2+} y Zn.

Vol. 31.- 2B87 Método 1.

Determinación espectrofotométrica de lantanoides con azul de metiltimol en presencia de detergentes catiónicos formando micelas.

J. Indian Chem. Soc., 1975, 52 (10), 939-941 (en ingles).

Se reporta un estudio de complejos ternarios formados entre azul de metiltimol y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (cetrinida) y La, Pr, Nd, Sm, Gd o Dy. El pH óptimo para la formación del complejo es de 5.8, los complejos muestran una absorción máxima de cerca de 640nm y un valor de ϵ mayor de 37000, las sensibilidades (Sandell) son de aproximadamente 3.5 $\mu\text{g/cm}^2$. Es posible la determinación de cada uno de los lantanoides nombrados en un ámbito de 0.56 a 1.95 ppm como complejos ternarios. La interferencia causada por -----

otros lantanoides, Be, In, Y y otros metales pueden ser tolerados con un agente enmascarante adecuado. Los límites de tolerancia para varias especies en la determinación de Gd son tabulados.

Vol. 31.- 3B62 Método 1

Determinación espectrofotométrica U.V. de Pr por formación de complejos con ácido dietilentriaminopenta-acético Zh. Analit. Khim., 1975, 30 (11), 2262-2264 (en ruso). Este reactivo forma un complejo 1:1 con PrOH^{2+} a un pH de 3 a 10. El complejo muestra su máxima absorción a 214nm ($\epsilon = 1040$), la ley de Beer se cumple de 0.7 a 160 $\mu\text{g/ml}$ de Pr, Fe, Th y Sc interfieren pero sólo en cantidades 10 veces mayores (con respecto al Pr). Los otros lantanoides no interfieren excepto el Eu. El método fue utilizado para determinar 5 $\mu\text{g/ml}$ de Pr en una solución que contenía 50 $\mu\text{g/ml}$ de una mezcla de lantanoides. El coeficiente de variación fue menor del 10%.

Vol. 31.- 4B201 Método 3

Determinación de aleaciones de tierras raras adicionales en aceros especiales por análisis con activación de neutrones.

J. radioanalyt. chem., 1976, 29 (2), 251-258. (en ruso)- Se irradia la muestra (0.2 a 0.5 g) por 20 horas, en un flujo de neutrones de aproximadamente $1.2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ y se deja 24 horas para que los isótopos de ^{56}Mn se desintegren. Después la muestra que contiene de 2 a 3mg

de la separado se disuelve en agua regia el hierro se -
 remueve por extracción con éter etílico de un medio aci-
 do (HCl 6M), seguidamente el grupo de tierras raras se
 purifica precipitándolo como (fluoruro-hidroxido). Se -
 repite el ciclo 2 veces. Se disuelve el precipitado fi-
 nal en HCl 0.1 M. Esta solución se pasa a través de una
 columna llenada previamente con una resina KU-2 (forma-
 NH_4^+), de la cual los elementos se separan por elución, -
 utilizando las siguientes soluciones 0.23 M, 0.35 M, --
 0.7 M de 2-hidroxi-isobutirato de amonio a un pH de 4.7
 Se mide la actividad de las fracciones utilizando un --
 detector de NaI(Tl) y un analizador de 800 canales y se
 calcula el área de los fotopicos de los siguientes isó-
 topos ^{142}Pr , ^{147}Nd respectivamente. El método es apro-
 piado para aceros que contienen un sólo metal de tie---
 rras raras desde 0.1 ppm a 0.01 $\%$. Los coeficientes de
 variación son menores del 14 $\%$.

Vol. 31.- 5B77 Método 12

Cromatografía de capa fina de iones metálicos acompleja-
 dos con indigo II.

J.Indian chem. soc., 1975, 52 (12), 1164-1166, (en ----
 inglés).

El índigo utilizado es 4-dimetilaminofeniliminometil --
 4-hidroxi-1-naftilcetona (I) y 4-2-4-dimetilaminofenil-
 iminoetil-1-naftol (II). La preparación se describe, --
 Ibid 1974 vol 51 pag 831. El complejo del metal en una-
 solución de acetona es aplicada a mm de la capa de sili

ca gel-almidón en la relación 19:1. Después se desarrolla la cromatografía, los lugares donde aparece el complejo son claramente visibles y no es necesario aplicar el reactivo. Los valores del R_f son dados para varios complejos de Y, La, Pr, Nd, Sm y Gd, en acetona, metanol, etanol, butanol, ácido acético. Varias mezclas de compuestos se pueden separar, utilizando el disolvente adecuado.

Vol. 31.- 6B76 Método 17

Estudios de ácidos hidroxámicos II. Determinación gravimétrica y separación de Pr y Nd con ácido 3- nitro -N--m- Tolilbenzohidroxámico por pesada directa.

J. Indian Chem. Soc., 1976, 53 (2), 174-177.

Se toman 500 ml. de solución que contiene aproximadamente 6.5 a 33 mg. de Pr o Nd (como nitrato) se calienta hasta 60°C y se agrega gota a gota el ácido 3- nitro--N- m- Tolilbenzohidroxámico 0.01 M etanolizado, seguidamente se agrega NH_3 0.1 M hasta obtener una precipitación completa, el pH es después ajustado de 8.6 a 9.2 para el Pr o de 8.8 a 9.5 para el Nd adicionado NH_4Cl , se digiere la mezcla por 30 min. en un baño de agua y se recupera el precipitado en un crisol de vidrio poroso, se lava con agua caliente y después con etanol al 20%. Se seca a 110°C y se pesa como $\text{M}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_3$. La separación de Pr de Nd involucra precipitación a diferentes valores de pH, cristalización fraccionada de etanol y reprecipitación del complejo de Nd.

Vol. 32.- 1B37 Método 3

Utilización del estándar interno ^{31}Si en análisis por activación con neutrones de silicio y sustancias que -- tienen como base silicio.

Zh. analit.Khim., 1976, 31 (6), 1146-1149 (en ruso).

Las impurezas de Na, Cu, Sb, Pr, Sm, Gd, Yb y W fueron determinadas en semiconductores de silicio, en carburos de silicio y en silicios con impurezas de lantanoides.- La muestra (0.1 a 3 g) fue irradiada con el flujo de - neutrones de 1.2×10^{13} n/cm²seg durante 20 horas y la - actividad gama de las impurezas fue medida con el uso - del espectrometro de rayos gama de 4000 canales adaptado con un detector de Ge(Li). El contenido de impurezas fue calculado usando el pico del ^{31}Si como estándar -- interno obtenido a 1.260 Mev.

Vol. 32.- 2B79 Método 12

Investigaciones sobre el efecto de velocidad de flujo - cargas y otros factores sobre la efectividad de separaciones radioquímicas por cromatografía de intercambio - iónico.

J.radioanalyt. chem., 1976, 31 (1), 115-137.

Se ha hecho un estudio de la separación (i) La, Pr, Sm- y Tm (como complejos con EDTA) y de Na, K y Cs (como -- huellas radioactivas), con una resina de intercambio - cationico fuertemente ácida (Dowex 50 w-x2 o 50 w-x8) y una resina de intercambio anionico fuertemente básica - (Dowex L-x4). se uso como eluyente HCl dil. o ácido ---

láctico. Los resultados son interpretados con respecto a la difusión en la resina y los efectos de carga, temperatura, coeficiente de distribución y tamaño de la partícula de la resina, sobre el sistema son discutidos

Vol. 32.- 3B84 Método 3

Análisis por activación de neutrones de óxidos de Pr y con un semiconductor de rayos gama.

Zh.Khim., 19 GD, 1976, (21) Abstr. No. 216172 (en ruso).

Vol. 32.- 3B86 Método 11

Determinación de cantidades en ng. de Pr y Tb por medio de candoluminiscencia.

Analyt. Abstr., 1976, 30 2B 101.

La candoluminiscencia fue usada para un estudio del comportamiento de los lantanoides desde 0.05 a 1.0 ng de Pr y desde 1 a 25 ng de Tb fueron determinados al observar la máxima candoluminiscencia a una intensidad de 610 a 550 nm respectivamente cuando 1 μ l de prueba fue aplicado a la matriz CaO-CaSO₄ y ésta fue colocada en la flama en una posición optima, que había sido predeterminada para cada elemento. La emisión de Eu es casi la mitad de Pr y Tb y hay una emisión débil de Ce, pero los otros lantanoides no emiten significativamente. La determinación de Pr es poco afectada por los demás lantanoides pero el Ce, Sc, Eu y Pr interfieren seriamente en la determinación de Tb.

Vol. 32.- 3B87 Método 18

Extracción de Pr con tributil fosfato de una fase -----

acuosa conteniendo una mezcla de sales minerales.

Acta Chim., Aung., 1976, 89 (4), 297-305.

El coeficiente de distribución fue determinado para la extracción de Pr (0.355 mM) de una fase acuosa a un pH=2 conteniendo NaClO_4 , NaNO_3 y NaSCN , mezclado con tributilfosfato 1.5 M en CCl_4 . El Pr fue determinado espectrometricamente con Arzenazo III. Los resultados muestran que la presencia de NaSCN en la mezcla de sales incrementa la extracción de Pr, esto es debido a que se incrementa el coeficiente de actividad.

Vol. 32.- 5B89 Método 9

Determinación de la concentración de iones lantanoides por relajación magnética.

Zh. Analit. Khim., 1976, 31 (11), 2125-2128 (en ruso).

El método está basado en la medición del tiempo de relajación del protón, el cual está inversamente relacionado a la concentración de iones paramagnéticos de la solución de prueba. Fue utilizado para la determinación de cationes lantanoides contenidos en una solución de nitrato acuoso.

Los límites más bajos para la determinación fueron de 3 μM de Gd; 2.6 mM de Pr y 8.5 mM de Sm. Los límites superiores fueron fijados por la solubilidad de los nitratos.

vol. 32.- 5B95 Método 1

Complejos de Dy y Ho con spans I y su uso en determina-

ciones complejométricas de metales de tierras raras. Zh. Analit. Khim., 1976, 31 (10), 1910-1915 (en ruso). Este reactivo I forma complejos 1:1 en un ámbito de pH de 5 a 7.5 (y complejos 2:3 a un pH de 7.9 a 8.1) con Pr, La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy y Ho. El complejo 1:1 exhibe su máxima absorción a aproximadamente 540 nm y un pH de 7.5.

El reactivo I puede ser utilizado como un indicador metalocrómico en titulaciones visuales o espectrofotométricas de estos metales con EDTA.

El coeficiente de extinción se mide a una longitud de onda de 600 nm y el cambio de coloración es de violeta a rojo.

El coeficiente de variación fue menor del 1.5%, cuando se analizó una solución de 0.05 a 5 mM de metales de tierras raras.

Vol. 32.- 6B55 Método 1

Incremento en la sensibilidad espectrofotométrica en la determinación de impurezas en algunos lantanoides.

Zav. Lab., 1976, 42 (11), 1299-1302 (en ruso).

Grandes progresos en sensibilidad pueden realizarse en ciertos casos si el espectro de absorción es representado en términos de por ciento de transmitancia y el número de onda.

La diferencia entre el espectro de absorción y transmisión para el Nd en solución es ilustrada dependiendo del instrumento utilizado, la sensibilidad puede ser

tan alta como 17 veces.

El método puede aplicarse para la determinación de Pr y Nd en óxidos de La, Ce e Y o de Nd en óxido de Pr. Una evaluación estadística del método es dada.

Vol. 32.- 6B59 Método 10

Determinación de tierras raras como impurezas en dióxido de Cerio y oxalato por la técnica de fluorescencia - de rayos X.

J. Radioanalyt. Chem., 1976, 34 (2), 389-391 (en inglés).

Se analizaron directamente muestras de oxalato de cerio. La muestra de dióxido de cerio se disuelve y el Ce precipita como oxalato. Se pesan 0.4 g de éste y se mezclan con 0.4 g de H_3BO_3 y es presionado para formar un disco de doble capa de 1.25 pulgadas de diámetro sobre un disco de soporte de H_3BO_3 . El disco fue expuesto a los rayos X mientras giraba y los rayos X que el disco reflejaba fueron analizados con un espectrómetro con vacío y las intensidades fueron contadas durante 100 segundos desde 0.01 a 0.5% de La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} y Sm^{3+} , los cuales fueron determinados con un coeficiente de variación desde 1 a 40%. Los límites más bajos de detección fueron de 50 a 100 p.p.m.

pl. 33.- 1B65 Método 10.

Determinación de Ce, Pr, Nd y Sm en óxidos de La puros por fluorescencia de rayos X.

Chem. Anal. (Warsaw), 1976, 21 (6), 1353-1356. (en inglés).

Una muestra de 600 mg se hacen reaccionar formandose el oxalato, se mezcla con 200 mg de H_3BO_3 y se presiona para formar una esfera de doble capa y se analiza por fluorescencia, por medio de un espectrómetro de rayos X, con un cristal analizador de LiF 200 para Ce, Pr y Sm o Topacio para Nd y un contador de $Ar-CH_4$ en relación 9:1, es contado por 100 seg a 1.561 líneas en A para Ce y 2.258 para Pr y 2.370 para Nd, obteniendose resultados con coeficientes de variación desde 0.054 a 0.14 % en el ámbito de concentración de 1.0 a 0.005 % siendo 0.01 % para Pr.

Vol. 33.- 2B64 Método 18.

Extracción con solventes de los elementos lantanoides, Sc, U y Th, utilizando como agente acomplejante tetraciclina.

J. Radional. Chem., 1977, 35 (2), 289-301 (en inglés).

Se discuten, los factores que afectan la extracción de estos elementos a partir de una solución acuosa de tetraciclina y alcohol bencílico, haciendo énfasis en el valor del pH la concentración de NaCl, y la estabilidad de la extracción. También se discuten los procedimientos para la separación -

de La del Tm, Pr, Eu y Yb de los otros lantanoideos y U de una mezcla de productos de fisión.

1. 33.- 2B143 Método 3.

Determinación de tierras raras contenidas en aceros. Por análisis de activación de neutrones.

Radiochem. Radional. Lett., 1977, 23 (2), 1975-179 (en inglés).

Una muestra de 200 mg de metal se colocan en un tubo de polietileno y son irradiadas durante una hora en un flujo térmico de neutrones de aproximadamente 1.5×10^{13} n/cm² seg. - Después de dos días las muestras son analizadas con un detector Ge(Li) y un analizador de multicanales a 1596, 293 y 1577 Kev para La, Ce y Pr respectivamente.

01. 33.- 3B61 Método 3.

Determinación de lantanoideos en varias muestras naturales por análisis de activación de neutrones.

Isotopenpraxis, 1976, 12 (10) 392-397 (en ruso).

Se utilizaron estandares que se irradiaron en un flujo de neutrones de 1.2×10^{13} n/cm² seg, después se midieron con un detector de Ge(Li) y se encontró, que el radio isotopo - optimo, los fotopicos en Kev, y el tiempo de desintegración en días y los límites de determinación en (ng) para los lantanoideos fueron los siguientes: ¹⁴¹Ce, 145.4, 14.9, Pr, --- 1575.8, 1, 50. Un procedimiento no destructivo y 3 procedi-

mientos destructivos son descritos para el análisis de las siguientes muestras: basaltos, tectitas, aerosoles, plancton, agua fresca y salina. En todos los ejemplos el rendimiento químico es de 80 a 90 % y los periodos de irradiación son de una hora.

Se dan tablas del contenido de lantanoides en varios minerales y otros materiales.

pl. 33.- 4B63 Método 15.

Ligandos quelantes polidentados basados en 8 hidroxiquilinas y sus posibles aplicaciones analíticas.

Zh. Anal. Khim., 1977, 32 (3), 465-470 (en ruso).

El 8 hidroxiquilina-2-(2-Hidroxifeniliminometilquinolina (I) forma complejos binarios coloridos con lantanoides en un medio acuoso a un pH de 8.5. Si la reacción se hace con cupferron 0.12 mM y (I) o entre ácido N- fenilbenzohidroxámico (II) y I y se forman complejos ternarios de Pr y Nd, los cuales se extraen en CHCl_3 . Un procedimiento por extracción espectrofotométrica para determinar cantidades de 0.8 a 27 μ g/ml de Pr y 1 a 20 μ g/ml Er en mezclas primarias se menciona.- El valor de la extinción del extracto es medida a 480 nm, para determinar Pr.

Vol. 33.- 6B22 Método 12.

Separación por cromatografía en papel de unas cuantas especies cationicas con alcohol terbutílico y etanol mezclados con ácido.

J. Inst. Chem. India., 1976, 48 (5), 236-238 (en inglés).
 Diecinueve especies metálicas iónicas se separan por cromatografía en papel, utilizando como agente revelador una solución de alcohol t- etanol- HNO_3 (2;1:1). Los valores de R_f para el Pr^{3+} son dados.

1. 33.- 6B69 Método 17.

Separación y determinación gravimétrica de Cerio III, Lantano III, Praseodimio III, Neodimio III y Gadolinio III, empleando ácido N-(4-clorofenil)-3 nitrobenzohidroxámico.

Indian J. Chem., Sect. A, 1976, 14 (12), 1024, (en inglés).

En este artículo se describen los procedimientos para precipitar los lantanoides mencionados, utilizando una solución 0.01 M de reactivo en dioxana. Los ámbitos óptimos de pH son de 6.2 a 7.0 para La, de 8.5 a 9.5 para el Pr, de 7.2 a 8 para el Ce y de 8.7 a 9.3 para el Nd. Utilizando KCN como agente enmascarante, estos elementos pueden ser selectivamente precipitados en presencia de Ag^{II} , Mn^{II} , Zn , Cd , Hg^{II} , Cu^{II} y Ga; utilizando citrato más oxalato como enmascarante permiten su precipitación, en presencia de Pb^{II} , Pd^{II} , Be, Sb^{II} , Bi^{III} , Zr y Ti^{IV} y por último utilizando EDTA-Mg como enmascarante ellos pueden ser precipitados en presencia de Al, V^V, y Mo^{VI}. Con un cuidadoso ajuste de pH, se pueden separar entre sí los siguientes elementos Ce, La, --

Sm y Gd.

Vol. 34.- 1888 Método 2.

Preconcentración por intercambio iónico de elementos del subgrupo del cerio a partir de Itrio puro (para determinaciones espectrográficas).

Zh. Anal. Khim., 1977, 32 (5), 909-913 (en ruso).

Un gramo de muestra en HCl al 20 % fue evaporada y el residuo fue evaporado varias veces con agua, obteniéndose 5 ml de solución prueba a un pH de 2 a 3. Esta solución fue pasada a través de una columna empacada con la resina KO-2 (pretratada con ácido cítrico 0.25 M a un pH de 2.86, utilizando NH_3 acuoso como regulador de pH. El Itrio (aprox. el 95% de la cantidad presente) fue eluido con ácido cítrico 0.25M y pH de 2.86. Los siguientes elementos Pr, Ce, La y Nd se eluyeron con el mismo eluyente (2.8 l), seguidamente el eluato obtenido fue pasado por una columna empacada con una resina KO-2 (forma H⁺), Y^{III} y los lantanoideos fueron eluidos con HCl 4 M (50 ml). Este eluato fue evaporado y secado. El residuo fue disuelto en agua (10 ml), los lantanoideos fueron precipitados como oxalatos y pasados a óxidos para su determinación por espectrografía convencional. El método ha sido utilizado en la determinación de La (18 ppm), Ce (8ppm), Pr (aprox. 10ppm). Este análisis fue realizado en aprox. 14 horas.

Vol. 34.- 2B133 Método 10.

Análisis por fluorescencia de rayos- X para huellas de 29 - elementos en rocas y minerales comunes.

Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 1976, 32 (2), 497-510 -- (en italiano).

Las rocas y minerales fueron pulverizadas para formar esferas ó canicas, las cuales fueron analizadas por espectrometría de fluorescencia de rayos - X utilizando un cristal de LiF (200). Los efectos del H_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SrO , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 fueron corregidos utilizando el coeficiente de influencia. El ámbito de error es de 0.3 a 0.2 -- ppm en la determinación de 10 ppm de cada elemento. Se obtuvo buena exactitud en el ámbito de 3 a 5000 ppm, de Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, La, Pr etc.

Vol. 34.- 3B82 Método 14.

Determinación de tierras raras y otros elementos con oxalato utilizando un indicador amperométrico.

J. Indian Chem. Soc., 1976, 53 (11), 1143-1144 (en inglés).

Pequeñas cantidades (mg) de La, Ce^{III} , Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Sc, Ti^{IV} , Zr, Hf y Th, fueron determinadas individualmente por titulación amperométrica con oxalato de amonio 1 M a un pH de 10 a 11. Dos electrodos de platino a un potencial constante de 50 mV fueron utilizados y una pequeña can

tividad de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ fue adicionada como indicador. Una muestra de 20 ml fue burbujeada con N_2 ; las lecturas de las corrientes se hicieron 30 seg después de cada adición del titulante.

El error promedio de las 6 determinaciones de cada uno de los metales a 3 diferentes concentraciones fue menor que 1 %.

Vol. 34.- 4B72 Método 14.

Determinación de elementos de tierras raras y otros elementos con fluoruro de potasio, utilizando la técnica de titulación amperométrica.

J. Indian Chem. Soc., 1976, 53 (5), 511-512 (en inglés).

La titulación de los siguientes elementos Nd, Pr, Sm, Gd, y HF se realizan en un ámbito de pH de 2.5 a 3.0, utilizando KF (0.01M) como titulante, FeCl_3 como indicador y dos electrodos de Pt polarizados a 50 mV. El procedimiento y los aparatos son similares a los descritos por Stone y Scholten (Anal. Chem., 1952, 24, (671)).

Vol. 34.- 6B73 Método 15.

Formación de complejos binarios y terciarios de lantánoides con fthalexon 3 (I) en presencia de bromuro de cetrimonio (II).

Zh. Anal Khim., 1977, 32, (11), 2154-2158 (en ruso).

Este reactivo (I) y cetrimonio (II) forman complejos ióni-

cos en la siguiente relación 1:2:2 con lantánoides en una solución de 0.1 mM de I y 0.5 mM de II a un pH de 6. Los valores de E fueron de 50,000 a 60,000 para La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu y menores de 8000 para Ho, Tm, Er, Yb y Lu. La Ley de Beer se cumple para el ámbito de 0.05 a 3.8 $\mu\text{g/ml}$ de los elementos del subgrupo del cerio. Un método basado en estos hechos ha sido utilizado para la determinación de los elementos del subgrupo del cerio en presencia de los elementos del subgrupo del Itrio.

Vol. 34.- 6B74 Método 1.

Determinación espectrofotométrica y por luminiscencia de metales de tierras raras en eluatos después de la separación, por intercambio iónico.

Zh. Anal. Khim., 1977, 32 (11) 2147-2153 (en ruso).

El método espectrofotométrico involucra la formación de una mezcla de complejos de Pr, Nd, Sm, Ho, Er y Tm con EDTA (0.05M) y acetilacetona (0.02M). Estos complejos exhiben una máxima absorción a 469 nm para el Pr ($\epsilon=6.8$), 575 nm para el Nd ($\epsilon=15.3$), 402 nm para el Sm ($\epsilon=2.4$). La Ley de Beer se cumple en el ámbito de 0.01 de mg/ml para cada metal (expresados como óxidos). El método por luminiscencia involucra la formación de una mezcla de complejos de Tb con EDTA y acetilacetona (pH=11) (máxima luminiscencia a 543nm) y Eu con EDTA y 2-tenoiltrifluoroacetona (pH=9, máxima lu-

miniscencia a 613 nm).

Vol. 35.- 2B65 Método 5.

Determinación de lantanoides ligeros por espectrofotometría de absorción atómica.

Chem. Anal. (Warsaw), 1977, 22 (6), 1209-1212 (en polaco).

Investigaciones en la determinación de Pr, Nd y Sm por espectrofotometría de absorción atómica demuestran que se obtienen resultados erróneos debido a la presencia del Ce. La adición de K(3mg/ml) a la muestra y a los estándares previene esta interferencia. Las condiciones para la determinación de los elementos citados son discutidos y se tabulan resultados obtenidos en un concentrado con 47.1 % de Ce.

Vol. 35.- 2B69 Método 1.

Determinación espectrofotométrica de metales de tierras raras del subgrupo del Ce en precipitados de oxalato.

Zh. Anal. Khim., 1978, 33 (1), 71-76 (en ruso).

Una mezcla de complejos conteniendo metales de tierras raras EDTA y oxalato en la relación 1:1:1 son formados si un precipitado de oxalato de Ce, Pr y Nd es disuelto en Na₂ EDTA acuoso. Las propiedades espectrofotométricas de estos complejos (máxima absorción en nm), valor E y los límites más bajos en $\mu\text{g/ml}$ son dados a continuación Ce 287, 490, 081, Pr 449, 10.4, 3.3. Los metales de tierras raras pue---

den así ser determinadas en precipitados de oxalato, haciendo la corrección por efectos de la absorción de los complejos de Eu, Pr y Ce sobre los complejos de Gd y Pr respectivamente.

Vol. 35.- 2B71 Método 10.

Determinación de óxido y oxalato de Nd conteniendo impurezas de tierras raras por análisis por fluorescencia de rayos X.

Bhabha At. Res. Cent., Rep., BARC - 886 1977, Pp. 6

El método describe la determinación de Cs, Pr, Sm y Eu en óxido u oxalato de Nd puro. Las muestras de óxido, se convierten en oxalato, se mezclan con H_3BO_3 utilizando como capa interna y se presiona dentro de una esfera que se analiza en un espectrómetro con un cristal analizador de LiF (200). Los límites, más bajos de detección son de 100 ppm para todos los metales citados excepto para el Eu para el cual son de 50 ppm.

Vol. 35.- 3B72 Método 2.

Determinación de huellas de metales de tierras raras (Ce, Pr y Nd) en óxidos de lantano por espectrografía de emisión en arco de corriente directa.

Chem. Anal. (Warsaw), 1978, 23 (1), 51-62 (en alemán).

Volatización y excitación de huellas de estos elementos fueron estudiados en atmósferas de aire o Ar-O-N, por dife-

rentes procedimientos, con miras a establecer condiciones óptimas de operación para determinaciones simultáneas de Ce, Pr y Nd. Se observó formación de carburos en el cátodo en una atmósfera pobre de oxígeno y diferencias entre las gráficas de las líneas atómicas e iónicas son discutidas. Los límites de detección más bajos previamente publicados fueron obtenidos por la optimización del método con aire o Ar-37.5 % O-N con una exposición de 180 seg. Así Ce 40, Pr 25, Nd 25 ppm fueron determinados en 20 mg de óxido de Lantano.

Vol. 35.- 6B72 Método 18.

Extracción de metales de tierras raras a partir de soluciones de perclorato utilizando soluciones de cloroformo (antes pirinilmetano).

Ukr. Khim Zh. (Russ. Ed.), 1978, 44 (6) 651-653 (en ruso)
Condiciones para extracción de La, Pr, Na y Gd han sido estudiados y son reportados ámbitos óptimos de pH. El incremento de la extracción se ha extendido en la serie dada. Esto muestra que a concentraciones de 0.02 M del reactivo se podrá extraer La, Pr o Nd, pero si se puede extraer el 70 % de Yb y Lu.

Vol. 36.- 2B75 Método 5.

Determinación de tierras raras y metales de tierras alcalinas por espectrometría de absorción atómica utilizando un -

horno de grafito con un tubo de grafito pirolizado.

Dunseki Kagaku, 1978, 27 (7), 441-443 (en japonés).

Las sensibilidades para las determinaciones de Pr, Er, Eu, Gd, Ho, La, Sm Tb y Ca se mejoraron por factores de 2.5 a 6- utilizando el tubo de grafito pirolizado..

Vol. 36.- 4B79 Método 12

Separación de tierras raras en combustible nuclear consumido, detectado en nanomoles, utilizando cromatografía de líquidos de alta presión.

J. Radioanal. Chem., 1978, 45 (1), 135-140 (en inglés).
 Los siguientes elementos: Sm^{III}, Nd^{III}, Pr^{III}, Ce^{III} y U^{VI} fueron separados entre sí por C.L.A.P., utilizando una columna empacada con partisil 10 SAX, operada de -- 20 a 25 °C con un detector a 280 nm. Muestras de 20 a - 25 ml de soluciones 0.4 mM de Sm, Pr, Nd y Ce conteniendo U en concentraciones de 1 a 125 veces más que cualquiera de los elementos de tierras raras fueron inyectadas al aparato. La fase móvil fue preparada por dilución a un litro de 50 ml de HNO₃ 0.8 N con metanol. La velocidad de flujo se mantuvo a 1.0 ml/min y una presión de 300 a 600 p.s.i. y la separación se hizo en 14 minutos.

Vol. 36.- 5B72 Método 10

Análisis por fluorescencia de rayos X de Ce, Pr, Nd, -- Eu y Gd en óxido de samario de alta pureza.

Z. Anal. Chem., 1978, 292 (5), 375-377 (en inglés).

La muestra fue transformada a oxalato, de la cual se -- tomaron 600 mg y se mezclaron con 200 mg de H₃BO₃ posteriormente fue comprimida en un molde. La K del Itrio y la línea L (α o β) de los otros elementos fueron medidos con el uso de un testigo de tungsteno operado a 60-KV, 35 mA y un cristal de LiF (200).

Se da una relación de líneas que interfieren y el procedimiento de corrección apropiado. Los límites para la -- detección fueron de 0.002 % para Y, Ce, Nd y Gd de ----- 0.006 % para Eu y de 0.009 % para Pr. Los ámbitos de precisión fueron de aproximadamente 0.5 % al nivel del 1 % y de 20 a 40 % al nivel de 0.005 % la recuperación de -- los elementos fue cuantitativa.

Vol.36.- 6B59 Método 2

Determinación espectroquímica de metales de tierras raras en materiales luminiscentes.

Zavod. Lab., 1978, 44 (11), 1337-1340 (en ruso).

Disuelva un gramo de muestra en H_2SO_4 -HF (1:1). Disuelva los residuos en agua fría, caliente la solución, -- agregue unas cuantas gotas de H_2O_2 y adicione NH_3 acuoso para que precipiten los metales de tierras raras --- como hidróxidos, caliente la mezcla a ebullición y deje que se enfríe, después filtre, lave el filtrado con una solución al 2 % de NH_4NO_3 , disuelva en HCl (1:1) y afo-re a 50 ml con agua. Seguidamente mezcle esta solución con igual volumen de la solución estándar, después in-troduzca esta solución en una chispa condensada de alto voltaje; registre el espectro y calcule la concentra--- ción con el espectro de la solución estándar que tiene sólo determinado elemento y Sc_2O_3 . Se indican las longi-tudes de onda de las líneas analíticas apropiadas y el-ámbito de las determinaciones.

Vol. 37.- 1H103 Método 1

Determinación de Lantano, Praseodimio, Neodimio, Samario, Gadolinio e Ytrio utilizando como indicador azul de metiltimol.

Chem. Anal. (Warsaw), 1978, 23 (5), 815-819 (en polaco).

Una muestra de 2 ml de cloruros de metales de tierras raras fue mezclado con 15 ml de una solución reguladora de acetato a un pH de 6.2 y un exceso de azul de metiltimol al 0.1%. Seguidamente la solución fue titulada espectrofotométricamente a 605 nm con una solución de EDTA 0.2 mM. El punto final fue determinado gráficamente. El método puede ser utilizado para determinar un sólo elemento (abajo de 10 μM) y para el contenido total.

Vol. 37.- 1E105 Método 12

Separación de elementos de tierras raras por cromatografía líquida.

Z. Anal. Chem., 1978, 293 (4) 301 (en alemán).

Ce, Pr, Nd, Sm y Pm en forma de nitratos en solución 0.1 M han sido separados en una columna (25 x 4.6 mm) de sílica-gel 60 (7 μm) y agregando a la columna 20 μl de una solución de tetrahidrofurano y eluyendo los nitratos con una mezcla de eterisopropílico-tetrahidrofurano y ácido nítrico al 65% en una relación 50:25:3, agregando 1 ml cada min a 40 °C o 50 °C. Un incremento de ácido nítrico en el eluyente mejora la separación de los elementos pesados.

Vol. 37.- 2B84 Método 2

Determinación de lantanoides en concentrados de meta---
les de tierras raras por espectrografía de emisión ópti
ca.

IEA, No. 505, 1978, pag. 26 (en portugués).

Un método espectroquímico fue desarrollado para la de--
terminación de Y, Pr, Sm, Eu y Gd en óxidos de lantano-
purificado.

La técnica implica casi el consumo total de la muestra-
en un arco de C.D. a 17 Amp. Los óxidos fueron primera-
mente mezclados con un peso igual de grafito y el análi
sis fue realizado en una atmósfera de Ar - O en propor-
ción 4:1 dentro de una cámara diseñada especialmente --
para suprimir las bandas de cionogeno. Los ámbitos de-
las concentraciones fueron aproximadamente de 0.002 a -
2.0% dependiendo de la matrix y el elemento a ser de--
terminado. La precisión, exactitud y aceptabilidad del-
método fueron calculadas para todos los elementos. El -
total de errores estuvieron en un ámbito de 18 a 48%.

Vol. 37.- 3B61 Método 6

Optimización del método para determinar elementos de ---
tierras raras por análisis de activación con neutrones.
J. Radioanal. Chem., 1979, 48 (1-2), 135-145 (en in----
glés).

Los detalles son dados para la preparación e irradia---
ción de las muestras y para la separación por grupos de
éstos elementos en 6 muestras de rocas. Tres deteccio--

nes de los espectros gama son hechas con un detector de Ge(Li), los resultados son procesados con computadora.- Para ciertos rayos gama el método del área total del pico no es satisfactorio y un método de mínimos cuadrados se utiliza para analizar los picos. Las dificultades -- asociadas a la determinación de cada elemento en varios tipos de rocas se discuten. Con especial atención para la determinación de Pr, Gd, Ho, Er y Tm.

Vol. 37.- 3B64 Método 2

Determinación espectrográfica de los elementos lantanoídes en varias muestras de compuestos inorgánicos.

Zh. Anal. Khim., 1979, 34 (2), 275-281 (en ruso).

Un procedimiento general es descrito para determinar -- cantidades abajo del orden del 0.1% de Ce, Nd, Pr o Sm -- como componentes de Pb, Ba, Titanato, zirconato, aluminio, vanadato o complejos fluorados. Después de la descomposición con ácido de la muestra, se mezcla con La^{3+} o Y^{3+} más Sc^{3+} como estándar interno y se introduce en una chispa condensada de alto voltaje, líneas del espectro (300 a 450 nm) son fotografiadas y una solución estándar de lantánoides en HCl es usada para la calibración.

Vol. 37.- 5B61 Método 3

Determinación de lantanoídes utilizando un espectrometro de rayos X.

Zh. Anal. Khim., 1979, 34 (4), 703-707 (en ruso).

. Oxido de Nd e Y con blanco de Al son analizados para --

determinar huellas de lantánoides en cantidades menores de 1.0 ppm para cada elemento, por análisis de activación de neutrones y por análisis de activación de protones. La determinación de Ce, Pr, Nd y Gd se hace irradiando 5 a 10 mg de muestra (con una área de contacto de 1 cm^2) en un flujo de protones generados por un ciclotron-acelerador (con una energía de 16 Mev y una corriente de 0.5 microamp) durante 10 min y la intensidad de la radiación K característica de los núclidos producidos es medida con un espectrometro de rayos X con un detector de Si(Li). Los límites más bajos de la determinación fueron de 1.0 ppm para lantanoideos por análisis de activación con neutrones y de 0.1 ppm por análisis de activación con protones.

Vol. 37.- 6B123 Método. 1

Determinación espectrofotométrica de Nd y Pr en presencia de lantano en aleaciones base níquel.

Tsvtn Met., 1979, (60), 54-57 (en ruso).

Vol. 38.- 1B54 Método 1

Determinación espectrofotométrica de lantano y elementos del subgrupo del Ce usando sulfonazo III y antipirina como reactivos.

Zh. Anal. Khim., 1979, 34 (5), 1022-1024 (en ruso).

Los reactivos citados forman complejos con La, Ce^{3+} , Pr y Nd en un medio acuoso a un pH de 3.5 a 6.0 con sulfonazo III ($30 \mu\text{M}$ y antipirina 0.5 M). Estos complejos muestran su máxima absorción a 660 nm y los valores ---

de ϵ son de 37000 para La, 36500 para Pr. La Ley de --- Beer se cumple para cantidades de 0.005 a 50 $\mu\text{g/ml}$ de cada elemento mencionado. Los otros lantanoides, Y y Sc no interfieren.

Vol. 38.- 2B79 Método 15

Estudios del incremento de la sensibilidad de solocromp cianina-R en microdeterminaciones de Sc, Y y algunos -- lantánoides en presencia de bromuro de cetiltrimetil--- amonio.

Indian. J. Chem., Sect, A., 1978, 16 (12) 1079-1082.

Las reacciones de Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm han sido investigados en un ámbito de pH de 5 a 6.2. La composición de los complejos formados son discutidos. En base a los datos encontrados, se describe un metodo para determinar cantidades de 30 a 90 μg de cualquiera de los elementos citados, en 25 ml de solución con mediciones a 510 nm. Las sensibilidades Sandell van desde 2.2 para Sc a 8.8 para Y y otros lantanoides, Be, V^{6+} , In, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y NO_3^- interfieren.

Tambien se describe un procedimiento para usar los reactivos como indicadores para la titulación de los metales con EDTA.

Vol. 38.- 2B81 Método 15

Complejos de galocianina éster metílico con iones inorgánicos. III Reacciones con iones de tierras raras.

Collect. Czech. Chem. Commun., 1979, 44 (5), 1559-1567.

Este éster reacciona con La, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd en un medio-

de etanol acuoso al 10, 20, 30% en un ámbito de pH de 6.5 a 7.8 para formar complejos en proporción 1:3, con una absorción máxima bien definida. Las constantes de estabilidad para estos complejos fueron calculados y se concluyo que a un pH de 6.5 a 7.5 el éster-metil-galocianina puede ser usado para determinaciones espectrofotométricas de los elementos de tierras raras anteriormente citados.

Vol. 38.- 4E173 Método 15

Estudio de mezclas de complejos de tierras raras, Mo VI y arsenazo III.

Zavod. Lab., 1976, 45 (8), 689-691 (en ruso).

Las condiciones para la formación de tales complejos ya han sido establecidas. un metodo es descrito para determinar La, Ce, Pr y Nd en molibdeno o en sus aleaciones. La muestra de un gramo se disuelve en HNO_3 diluido 1:1 se calienta a evaporación hasta que queda un residuo -- humedo, seguidamente se agregan 2 ml de amoniaco acuoso al 25%, el pH es ajustado con HCl 1:1, a ésta mezcla se agregan 50mg de EDTA y 1 ml de arsenazo III (1 mM), la solución es diluida a 50 ml con una solución buffer a un pH de 3.8 y la absorbancia es medida a 675 nm. El método es apropiado para muestras que contienen cantidades arriba de 10 ppm de cualquiera de los elementos de tierras raras antes mencionados, pero no puede usarse para los elementos pesados. Las concentraciones normales de Al, Fe, Ni, Co, Cu, U y W en las aleaciones de molib---

deno no interfieren.

Vol. 38.- 5B208 Método 2

Determinación espectrográfica de elementos lantanoides en aleaciones base cobalto.

Zh. Anal. Khim., 1979, 34 (10), 1974-1979 (en ruso).

Para la determinación de aproximadamente 0.2 a 2.0% de Ce y Pr en aleaciones base cobalto se tomo una muestra de 0.1 a 0.2 g y fue diluida con 10 ml de HNO_3 al 30 % y aforada a 50 ml con agua, seguidamente ésta solución fue mezclada con una solución de HNO_3 al 30 % 1:1 conteniendo Y, La o Sc como standard interno. la mezcla fue colocada en una chispa condensada de alto voltaje-- El coeficiente de variación fue menor del 6%.

Vol. 39.- 1B14 Método 12

Separación de iones metálicos con una nueva resina amida.

J. Chromatogr., 1979, 176 (2), 189-197 (en inglés).

La preparación de las resinas implican (i) clorometilación de XAD-1 utilizando una solución de clorometiléter metílico en nitrometano- CH_2Cl_2 y como catalizador- (ZnCl_2) (ii) las aminas secundarias se forman por tratamiento con diazometano. (iii) la acilación se efectúa anhidrido acético. La separación se efectúa incluyendo al Pr, U, Th y Zr utilizando como eluyente (NaClO_4 ----- HClO_4 y HCl). La resina es tambien apropiada para la separación de Au utilizando como eluyente (acetona- HCl).

Vol. 39.- 3B92 Método 2

Análisis de huellas de lantanoides utilizando rayos laser para la excitación del precipitado.

Anal. Chem., 1979, 51 (11), 1762-1774 (en inglés).

El método previamente reportado para la determinación de huellas de Er^{3+} . Este método se ha extendido para la determinación en la misma muestra de los siguientes lantanoides : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb y Tm utilizando un planocristalográfico que selecciona el espectro buscado para cada elemento después del calentamiento del precipitado a 500°C por dos horas la intensidad de la altura de los picos obtenidos con los planos es medida y relacionada proporcionalmente con la concentración de lantanoides en la solución original sobre un amplio ámbito. Los límites de detección están en el ámbito de 0.4 pg/ml para Er^{3+} , 450 ng/ml (para Nd^{3+}), el método es altamente selectivo para un lantanoide en particular en presencia de otros.

Vol. 39.- 3B94 Método 12

Separación de grupos internos de lantanoides por cromatografía de extracción.

Radiokhimiya, 1979, 21 (2), 276-281 (en ruso).

Los elementos La, Ce, Pr, Nd y Pm en solución pueden ser separados por absorción sobre PTFE y usando como soporte trioctilamonio o nitrato de metildioctilamonio y eluyendo sucesivamente con una solución de $\text{LiNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Vol. 39.- 4B74 Método 10

Determinación de La, Ce, Pr y Nd en solución por espectrometría de rayos X con un aparato SRF-5.

At. Energ., 1980, 48 (2), 120-121 (en ruso).

Las soluciones conteniendo La, Ce, Pr y Nd obtenidos -- de la separación extractiva de metales de tierras ra-- ras son rapidamente analizados por fluorescencia de ra-- yos X midiendo la emisión de las líneas K con una co--- rrección de la radiación de fondo utilizando un conta-- dor de centelleo. El método con el patrón estandar no - puede usarse con un espectrómetro común porque las in-- tensidades de las señales obtenidas y las estandar, no-- son afectadas del mismo modo por las variaciones en la-- composición de la matrix. La concentración de los meta-- les fue calculada con la siguiente fórmula $C=C_0 \cdot B \cdot I/I_0$, donde C y C_0 son las concentraciones de la muestra y -- del estandar, medidas con un contador de centelleo con-- un cristal de NaI (Ti). Los porcentajes del coeficiente de variación a la concentración dada (en g/l) son los - siguientes: para Ce (27 g/l) 4, La (13 g/l) 5, Pr (3 -- g/l) 3, Pr (0.22 g/l) 6, Nd (8 g/l) 3. Los límites de - detección son de 0.02 g/l. El método puede ser aplicado a otros lantanoides como Sm, Eu y Gd.

Vol. 39.- 6B61 Método 12

Separación de lantanoides por intercambio iónico utili-- zando NTA como eluyente y Fe^{III} como retenedor o despla-- zador de iones.

Mat. FIZ. Chem., 1979, 21 (1), 29-35 (en polaco).

El efecto del Fe^{3+} como cualquier retenedor o desplazador de iones en la separación de lantanoides por cromatografía de intercambio iónico fue investigado, utilizando columnas empacadas con intercambiadores cationicos en forma Fe^{3+} y como eluyente una solución al 1.5% de triacetato de amonio a un pH de 2.7 a 4 cuando el intercambiador cationico utilizado se encontraba en forma NH_4 , se empleo como eluyente una solución al 1.5% de nitrilotriacetato de Fe^{3+} a un pH de 2.8 a 4.2. Buenas-separaciones fueron obtenidas para Sm, Nd, Pr y La.

Vol. 39.- 6B75 Método 2

Optimización de las condiciones para la determinación espectrográfica de metales de tierras raras e Itrio en polvos de grafito.

Nauchno-Issled. Inst. At. Reakt., (Rep.), 10 (369), --- 1979, pag. 22 (en ruso).

Las condiciones óptimas han sido establecidas para la determinación de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Y en polvos de grafito utilizando espectrografía de arco de --- C.D. en una atmósfera de argón con NaF y NaCl como separadores, la mediación fue realizada en el ámbito de --- 336 a 450 nm. Los mejores resultados fueron obtenidos con una exposición de la muestra por 55 seg, 1.34% de NaF y 1.22% de NaCl, en un flujo de argón de 9 l/min y una corriente de 13.5 Amp. Bajo éstas condiciones los límites de detección fueron de 30 pg a 2 ng.

Vol. 40.- 1B69 Método 1

Método de extracción fotométrica para la determinación de metales de tierras raras utilizando una mezcla de -- ligandos.

Mikrochim. Acta, 1980 1 (1-2), 97-105 (en inglés).

A la solución muestra debilmente ácida se adicionan -- 5 ml de 4-(2-Piridilazo) resorcinol (sal de Na) 5 mM, - 2 ml de antipirina 1 M y un ml de NaClO_4 2 M. El pH es ajustado a 6.5 con una solución de (NaOH-HClO_4) , seguidamente la solución es diluida a 15 ml y agitada con 15 ml de nitrobenceno por un minuto. La fase orgánica separada es secada con Na_2SO_4 y su absorbancia es medida a 520 ó 530 nm por comparación con una muestra patrón. El color permanece estable por lo menos 6 hrs. El pH óptimo, longitud máxima y el límite superior del ámbito en el cual se cumple la Ley de Beer son tabulados para los siguientes elementos: La, Ce, Pr, Nd, Sm, etc.

Vol. 40.- 2B62 Método 2

Determinación por espectrografía cuantitativa de metales de tierras raras a partir de mezclas binarias utilizando electrodos de Molibdeno.

Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem., 1979, (88), 176 -- (en polaco).

Metales de tierras raras fueron determinados espectrográficamente utilizando electrodos auxiliares de Molibdeno y líneas de Mn como estandar interno. gráficas analíticas fueron construidas de manera secuencial para --

líneas espectrales de Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er y Dy, - contenidos en una mezcla de 8 elementos. El uso de electrodos de Molibdeno previene el efecto de matriz debido a las reacciones termoquímicas del elemento excitado -- con el material del electrodo.

Vol. 40.- 2B63 Método 1

Estudios en reacciones coloridas de complejos multicomponentes. El sistema eriocromo cianina R-1,10 fenantrolina-bromuro-hexadeciltrimetilamonio.

K'o Hsueh Tung Pao, 1979, 24 (19), 879-881 (en chino).

Las reacciones coloridas de complejos cuaternarios de - metales de tierras raras originadas con eriocromo cianina R, 1,10 Fenantrolina y bromuro de hexadeciltrimetilamonio han sido investigadas. La máxima absorción de -- los complejos verdes formados por Pr y Lu a un pH de -- 9.35 o mayor, son de aproximadamente 613 nm (ε=102,000- a 133,000 respectivamente). No hay reacciones coloridas con La o Ce^{III} bajo éstas condiciones. El efecto producido por los reactivos a diferentes concentraciones se discuten y la interferencia de varios iones es reportada. La Ley de Beer se cumple arriba de 15 µg de Y, Pr o Lu contenidos en 25 ml de solución.

Vol. 40.- 2B67 Método 17

Determinación de lantanoides con ácido m-toluidiniloxámico.

Talanta, 1980, 27 (7), 595 (en inglés).

La síntesis del reactivo es descrita. Una solución al 1% en etanol puede ser utilizada como reactivo gravimétrico para la determinación de La, Pr o Nd. Las fuentes de interferencia se discuten así como también se describen las condiciones para la determinación de estos lantánoides en presencia de otros metales.

Vol. 40.- 2B78 Método 12

Separación y determinación de productos de fisión por cromatografía de líquidos de alta presión.

Z. Anal. Chem., 1980, 300 (4), 237 (en alemán).

Los productos de fisión del ^{235}U enriquecido fueron separados por h.p.l.c., en una columna empacada con Si760 la elución fue efectuada (a 2 ml/min), con una solución de éter isopropílico-tetrahidrofurano- HNO_3 en la siguiente proporción 50:15:2. Las fracciones del eluato fueron colectadas y examinadas por espectrometría de rayos gamma; el Ba quedó retenido en la columna. Las gráficas de calibración, de las áreas de los picos contra la concentración fueron rectilíneas para los siguientes elementos Ce, Eu, Nd, Pr y Sm, el ámbito del coeficiente de variación fue de 2 al 6%.

Vol. 40.- 4B76 Método 17

Aplicaciones analíticas del ácido oxánilico en la determinación de algunos lantanoideos.

Met. Miner. Rev., 1979, 13 (2), 45-47 (en inglés).

El ácido oxánilico (HL) fue utilizado para determinaciones gravimétricas de La, Pr, Nd, Gd y Dy debido a la

formación de sus complejos en el ámbito de pH de 4.5 a 5.0. Los precipitados fueron secados a 1000 °C antes de pesarse. La composición de los complejos fue determinada por titulación potenciométrica.

Vol. 41.- 2B68 Método 5

Determinación de Itrio y elementos de tierras raras en rocas, por espectrometría de absorción atómica, en horno de grafito.

Talanta, 1981, 28 (1), 31-36 (en inglés).

El método electrotérmico de a.a.s. descrito fue aplicado a la determinación de itrio, Pr, Nd, Sm, Gd y Tb en rocas: (Canadian sy-2 y sy-3, Usqw-2 y BIR-I (basalto), NIM-18/69 (carbonatita). Con valores determinados por a.a.s. de flama y por espectrografía de arco de emisión. Para evitar la interferencia de la matriz, los lantánidos fueron separados por coprecipitación con Ca y Fe -- como separadores.

Vol. 41.- 6B67 Método 15

Extracción de quelatos a partir de lantánidos con el sistema 5,7-dibromoquinolin-3-ol.

Anal. Chem., 1981, 53 (6), 874-877 (en inglés).

La extracción de Pr^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} , con CHCl_3 a partir de 5,7-dibromoquinolin-3-ol (1) (sólo o con 1,10-fenantrolina o cloruro tetrabutamonio) ha sido estudiada. -- Las constantes de extracción, los factores de separación y la naturaleza de las especies extraídas son reportadas y comparadas, con los resultados obtenidos a --

partir de (I); sin embargo la constante de disociación a alta acidez de (I), produce un incremento en las constantes de extracción, que permite la extracción con (I) a valores bajos de pH.

Vol. 41.- 6B69 Método 12

Separación de lantanoides por cromatografía en columna a baja presión.

Z. Anal. Chem., 1981, 306 (2-3), 97-99 (en alemán).

Por extracción en cromatografía sobre sílica-gel, utilizando éter-etílico 1M bis (2-etilhexil) fosfato (I) tetrahidrofurano-HNO₃ al 65% (200:1:6:6) como eluyente, la separación de Sm, Nd, Pr y Ce se realiza en 7hrs. Los resultados óptimos fueron alcanzados con columnas preempacadas Merk sílica-gel 60. La separación se basa en la partición de los lantanoides y los tiempos de retención fueron dependientes de la concentración de los eluyentes activos (I y tetrahidrofurano) y el contenido de agua en el éter.

Vol. 42.- 2B77 Método 1

Estudio espectrofotométrico y su uso analítico de complejos formados con lantanoides y ftalexon S.

Zh. Anal. Khim., 1981, 36 (7), 1323-1329 (en ruso).

El lantano forma un complejo de La-ftalexon S-hexadecil piridina (1:2:2) en un medio acuoso a un pH de 8. El complejo exhibe una absorción máxima a 505 nm ($\epsilon = 26400$). La Ley de Beer se cumple para concentraciones de 0.05 a 5 $\mu\text{g/ml}$ de La. El Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd

forman complejos análogos, exhibiendo una absorción --- máxima de 605 a 610 nm (los valores de ϵ están en el -- ámbito de 20000 a 25000), pero Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y no forman complejos análogos a los anteriores. Los mé todos basados en estos resultados pueden ser utilizados para determinar los lantanoides desde el La al Gd en -- presencia de Y y del Dy hasta el Lu. El coeficiente de variación fue de 1.1% cuando se determinó La_2O_3 más --- Gd_2O_3 (60.2 %).

Vol. 42.- 2B81 Método 2

Separación de metales de tierras raras por cromatogra - fía en el sistema 2-etil- hexil hidrógeno 2-etilhexil-- fosfonato-ácido hidroclicorico. III Determinación espec-- troquímica de huellas de La, Ce, Pr, Sm e Y en óxidos-- de neodimio de alta pureza.

Ren Hsi Hua Hsuehm, 1981, 9 (3), 278-282 (en chino).

La muestra (1.5 g) se disuelve en 10 ml de HCl, la solu ción es evaporada casi a sequedad y el residuo se di--- suelve en 150 ml de agua y la solución se ajusta a un - pH de 2.5 a 3.0 y es aplicada a una columna empacada -- con silica gel (100 -200 mallas) más 80 ml de 2-etil--- hexilhidrogeno 2-etilhexilfosfonato, preequilibrada con HCl 0.12 M a un $\text{ml}/\text{cm}^3\text{min}$ (aprox. 200 ml/hr), con coleq ción de porciones de eluato de 250 ml. Cuando la banda- rojo-violeta de Nd es de 6 cm a partir de la base de la columna, las gotas de eluato son tratadas con 10 ml de- solución de indicador (10 ml de 0.05% de solución de---

arsenazo II más 50 ml de solución de hexamina al 20% -- diluida a 500 ml con agua) hasta que resulte un color verde. De este modo son colectados 30 ml de eluato. El eluato total contiene La, Pr y Ce, más aproximadamente 40 mg de Nd, el residuo de neodimio se lava con HCl -- 0.3 M y finalmente el Sm e Y son coeluidos con HCl 4 M Una porción de 500ml de los eluatos contienen las impurezas y es tratado con 2 ml de ácido sulfosalicilico al 10% la acidez es ajustada con NH_3 acuoso y HCl diluido para dar un color rojo con amarillo de dimetilo, entonces se adicionan 50 ml de acetato de amonio 2 M ajustado a un pH de 5.7 . Los metales son extraidos dentro de 100ml de una solución al 1% de 4-benzoil-5-metil-2-fenil-pirazolina-5-ona en benceno. La fase orgánica es lavada con agua y los metales son extraidos con HCl al -- 10%. La solución resultante es tratada con amoniaco --- acuoso, para producir un color naranja con rojo de cresol, los metales son precipitados como oxalatos. Los -- óxidos obtenidos por ignición de los oxalatos a 850 °C son analizados por medio de un arco C.D. a 13 amp, en un espectrografo de 1500 líneas/pulgada, con medición de las intensidades de las líneas de La 442.99, Ce --- 438.27, Pr 440.88 Sm 443.39 e Y 423.59 nm . El tiempo de elución es de 8 a 9 hrs . Los límites de detección son de 2.5 ppm para los óxidos de La , Sm e Y y 7.5 ppm para los de Ce y Pr. El coeficiente de variación ésta entre 7.9 y 14% y el ámbito de recuperación es de 96 a 110 % .

Vol. 42.- 2B97 Método 12

Separaciones por cromatografía en capa fina y columna - de productos de fisión a partir de combustible nuclear-irradiado.

GIT Fachz. Lab., 1981, 25 (7), 556-558 (en alemán)

Cromatografía de capa fina de 2 dimensiones o h.p.l.c.- sobre una columna Merck Si 60, es usada para separar -- los siguientes elementos Mo, Zr, Nd, Pr, Ce, La, Sr y Te . Los cuales son analizados por espectrometría de - rayos X. Los disolventes reveladores para T.L.C. son: - éter isopropílico-tetrahidrofurano- HNO_3 (25:20:1) y --- éter etílico-bis-2 etilhexilfosfato- HNO_3 (50:2:1).

Vol. 42.- 3B105 Método 8

Análisis espectrográfico de rayos X de óxidos de tierras raras concentrados.

Zavod. Lab., 1981, 47 (8), 45-46 (en ruso).

La muestra de 1 g conteniendo La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd es mezclada con una resina (1 g) y presionada para - formar una tableta. La radiación fluorescente es excita da por rayos X . Utilizando un tubo con un anodo de oro La intensidad de la línea LB_1 para Pr es registrada con un cuantometro SR-18. Las concentraciones son calcula-- das por análisis de regresión. Una determinación se --- efectua durante 10 min aprox.

Vol. 42.- 3B106 Método 4

Determinación simultanea de elementos de tierras raras- en rocas, usando espectrometría de plasma inducido.

Chem. Geol., 1981, 33 (1-2), 141-153 (en inglés).

La muestra (0.5 g) es disuelta por digestión con HClO_4 -HF o por fusión con NaOH o KHF_2 y una solución del producto en HCl es sometida a cromatografía de intercambio iónico sobre una resina Dowex AG 50 W - X8 . Una solución (en HCl al 10%) de metales de tierras raras aislados, son entonces analizados por espectrometría convencional de plasma inducido en las líneas analíticas óptimas para La, Ce, Pr y Nd. Las bajas concentraciones de los metales de tierras raras y el nivel de abundancia pueden ser determinados con el coeficiente de variación de 1 a 2 % . Con estas bases y los resultados obtenidos para 6 rocas estándares se concluye que la técnica es apropiada para la determinación de todos los metales de tierras raras excepto Tb y Tm.

Vol. 42.- 3B107 Método 3

Determinación de Pr en compuestos de La por activación de neutrones y separación por intercambio iónico.

Z. Anal. Chem., 1981, 307 (5), 359-372 (en inglés).

Un procedimiento fue desarrollado para determinar Pr en sulfuro de La y óxido de La contaminados con Pr. La muestra (aprox. 7 mg) y la solución de La-Pr fueron irradiadas por un minuto en un flujo de neutrones de aproximadamente $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$. La muestra irradiada fue disuelta en HCl 10 N (70 μl), adicionandole 5 ml de fase móvil fue alimentada a una columna empacada con una resina Dowex 1-X8, como fase móvil se empleo meta--

sol. acuoso al 65% mezclado con LiNO_3 0.5 N y HNO_3 0.01N (0.25 ml/min). El eluato fue analizado por espectroscopía de rayos gama. La recuperación del Pr fue del 99%. Debido a la marcada activación del La, el tamaño de la muestra fue limitada y el límite de detección no fue--- mejor que para 2.4 ppm de Pr.

Vol. 42.- 3B111 Método 11

Determinación luminiscente de huellas de Praseodimio en óxido de Gd.

Zh. anal. Khim., 1981, 36 (6), 1079-1081 (en ruso).

Para determinar Pr por debajo 10 p.p.b. en óxido de Gd. Una mezcla de 200 mg de muestra es mezclada con 68 mg - de NH_4F y 0.1 - 0.5 ml de estandar acuoso de PrCl_3 ---- (0.5 a 1 ug de Pr), y la mezcla es secada a 130°C y el residuo se funde a 750°C por 45 min. Los cristales de fósforo resultante, originados por el fluoróxido de Gd, son pulverizado y su luminiscencia (excitada por radiación de rayos X con ánodo de cobre), es medida a 499 -- nm. Los otros lantanoides no interfieren.

Vol. 42.- 3B169 Método 10

Determinación de elementos de tierras raras en apatita- por espectrometría de fluorescencia de rayos X después- de la extracción por intercambio iónico.

Anal. Chem., 1981, 53 (4), 676- 680 (en inglés).

La solución problema se preparó disolviendo el polvo de apatita (0.5 g) en 10 ml de HNO_3 7 M, se evaporó a se--

quedad y el residuo se disolvió en 50 ml de HNO_3 -metanol (1:14). Esta solución se agitó durante 2 hrs con -- 1.5 g de resina seca Dowex 1 - X8 (forma NO_3^-), la resina fue recuperada por filtración, secada a 120°C y colocada uniformemente sobre un disco del mismo adhesivo. - El disco fue examinado por espectrometría de fluorescencia de rayos X con el uso de un espectrómetro semiautomático equipado con un tubo con ánodo de Tungsteno, un cristal analizador de LiF 220 y un contador de flujo de gas proporcional. El disco fue rotado durante la medición de las líneas L y LB. Las interferencias espectrales se manifestaron para las líneas L y LB del Pr pero éstas se corrigieron. El límite para la determinación de La, Ce, Pr o Nd en la muestra se encuentra en el ámbito de 3 - 10 p.p.m., los resultados obtenidos para 2 muestras a partir de fuentes diferentes concuerdan con los de n.a.a.

Vol. 43.- 1B78 Método 14

Sistema de electrodo de gota de mercurio para la determinación de huellas de Praseodimio (III) y Nd (III) en un medio acuoso.

J. Electrochem. Soc. (India), 1981, 30 (4), 328-331 --- (en inglés).

En agua o etanol acuoso al 25% (a un pH - 4.5 y una --- I - 0.3) Nd^{III} o Pr^{III} a concentraciones de 0.25 a 1.75 mM pueden ser tituladas amperométricamente a -0.7 V con rojo de alizarina S (C.I. mordente rojo 3). La gráfica-

de la titulación es de la forma I y el punto final es observado sobre un metal-ligando en una relación 1:2. - El error es menor que = 0.5% y Cl^- , Bi^- , I^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y acetato no interfieren.

Vol. 43.- 1980 Método 15

Extracción de iones lantanoides a partir de complejos, - en un sistema 7 (3,3,6-trimetil-1-vinil heptil) quino-
lín-8-ol, quinolín-8-ol y 1,10 fenantrolina.

Anal. Chem. 1981, 53 (13), 2115-2117 (en inglés).

Se ha hecho un estudio para la extracción de Pr, Eu e - Yb a partir de un medio acuoso dentro de una solución - de 7-(3,3,6-trimetil-1-vinilheptil) quinolín-8-ol (Ke-
lex 100 (I)), solo o junto 1,10-fenantrolina, en CHCl_3 . Es discutida la naturaleza de las especies extraídas y se muestra que 1, 10-fenantrolina mejora la extracción - a partir de un medio acuoso por mezclas de I con quino-
lín-8-ol en CHCl_3 fue también estudiada.

vol. 43.- 1984 Método 15

titulación simultánea de torio y algunos metales de tie-
rras raras con EDTA utilizando ácido salicilhidroxámico
-fierro como indicador.

J. Inst. Chem., 1981, 53 (4), 162-164 (en inglés).

El quelato de fierro-ácido salicilhidroxámico es usado-
como indicador para la titulación de Pr^{III} , La^{III} , ----
 Ce^{III} , Nd^{III} , Sm^{III} ; Eu^{III} y Er^{III} (a un pH de 4.6 a -
5.5) con EDTA 0.1 M en el punto final de la titulación

el color rojo de la solución desaparece. Los límites superiores para la determinación son de 5 y 30 mg para metales de tierras raras y Th respectivamente. En la determinación de 3 a 5 mg de metales de tierras raras no hay interferencia desde 100 mg de Be, Mg, Ca, Ba o Sr, 50 mg de Al o 10 mg de Mn^{3+} , el oxalato si interfiere. El Th y metales de tierras raras pueden ser titulados sucesivamente por un control cuidadoso del pH.

Vol. 43.- 3B76 Método 17

Determinación espectrofotométrica, potenciométrica y -- gravimétrica de lantanoides con peri-dihidroxinaftindona.

Anal. Chem., 1982, 54 (2), 228-231 (en inglés).

La sensibilidad y selectividad de los métodos descritos dependen de la formación de los complejos metal-reactivo (I) en etanol- H_2O (1:1) a un pH de 2 a 7. Procedimiento: (i). Espectrofotométrico. Una porción de la solución conteniendo iones trivalentes de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu o Gd (menor de 10 $\mu g/ml$), 1 ml de gelatina acuosa al 1% y 2 ml de (I) 5 mM fueron diluidos con etanol-agua hasta obtener 10 ml, después de 15 min la absorbancia fue medida de 580 a 590 nm. Las especies que interfieren (Cd^{III} , Pb^{III} , Fe^{III} , Bi^{III} , Th^{IV} y U^{IV}) fueron removidas por extracción con dietilditiocarbamato de sodio 0.1 M y alcohol isoamílico-benceno (1:1). (ii) Potenciométrico. Una solución 5 mM de (I) 5 ml fue adicionada a una alícuota de solución de lantanoides trivalentes ---

(menor de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) cuando la precipitación a terminado, la mezcla se diluye a 10 ml con etanol-agua (1:1), - la solución resultante fue titulada potenciométricamente con yodo 5 mM. (iii). Gravimétrico. Una porción de - 10 ml de (I 0.5 M) fue adicionado gradualmente a una -- solución de lantanoides trivalentes (menor de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ adicionándole seguidamente 20 ml de agua, la mezcla fue calentada a 60 $^{\circ}\text{C}$ y después se dejó 30 min a temperatura ambiente, el precipitado separado fue lavado con etanol-agua (1:1) secado a 120 $^{\circ}\text{C}$ y calentado a 900 $^{\circ}\text{C}$ -- hasta peso constante. El promedio recuperado fue de -- aproximadamente el 98% (0.1 μg a 200 mg de lantanoides) El límite de detección para el método (i) está en el -- ámbito de 0.1 a 4 ppm .

Vol. 43.- 3B77 Método 2

Optimización para la determinación espectrográfica de - huellas de lantanoides e itrio, utilizando polvo de grafito.

Zh. Anal. Khim., 1982, 37 (1), 27-31 (en ruso).

Para determinar de 30 a 400 ppb de Sm, Nd, Pr y Ce con polvo de grafito (como diluyente), se coloca una muestra de 20 mg (conteniendo 1.1% de NaF y 0.5% de CsCl como -- acarreadores) dentro de una cavidad de un ánodo de --- grafito, excitado por un arco de corriente directa de 14 amp en una cámara de descarga alimentada con un flujo de 3 l/min de argón conteniendo 0.5% de oxígeno. El espectro fue registrado con un espectrografo STE-1 ---- (tiempo de exposición 48 seg). Los límites de detección

están en el ámbito de 8 pg para Y y de 0.4 ng para Sm y Nd, los coeficientes de variación fueron menores del -- 32 % .

Vol. 43.- 3B84 Método 1

Determinación de praseodimio en óxidos de neodimio por-espectrometría en la región visible.

Rev. Chim., (Bucharest), 1981, 38 (12), 1198-1201 ----
(en rumano).

Se discuten las dificultades en la separación de lanta-noides (especialmente Pr y Nd los cuales tienen un ra--dio atómico muy similar). La máxima absorción del Pr -- en una solución 1 M de HClO_4 fue de 444 nm, el disol---vente no mostro absorción en la región visible y las -- lecturas permanecieron constantes durante 24 hrs . La absorbancia del Pr no fue afectada por la presencia de Nd, Sm o Ce a concentraciones menores o iguales que el 5% . La Ley de Beer se cumplió para concentraciones de 25 a 300 $\mu\text{g/ml}$ de Pr (como Pr_6O_{11}). El método puede --- ser utilizado para determinar Pr en óxidos de Nd .

Vol. 43.- 5B65 Método 11

Utilización de la luminiscencia en cristales fosfores--centes para la determinación de huellas de Pr, Eu, Tb.

Khim. Zh., 1982, 48 (5), 500-502 (en ruso).

En la determinación de Pr, Eu o Tb, la muestra (200mg)-es mezclada con Y_2O_3 (150 mg) y aproximadamente 2 ml de agua, la mezcla es evaporada a sequedad, el residuo es-calentado a 1350 °C durante 60 min . El residuo frío es

colocado en una celda de medición con una ventana de -- cuarzo y la intensidad de la luminiscencia excitada por una chispa descargada entre dos electrodos de tungteno -- es medida a 487 nm. El procedimiento es apropiado para -- determinar 1 $\mu\text{g/g}$ de impurezas. El análisis de una muesa -- tra se realiza en 2 hrs aproximadamente.

Vol. 46.- 3B55 Método 9

Determinación por resonancia magnética protonica de lan -- tanoides y sus mezclas.

Zh. Anal. Khim., 1983, 38 (5), 823-830 (en ruso).

Un método de resonancia magnética nuclear fue utilizado -- para determinar componentes de Lu - Pr (6:1 a 1:1), --- -- Pr - Nd (19:1 a 1:19). Las mezclas tienen una concentra -- ción total de lantanoides de 0.33 M para Lu más Pr y -- 0.2 M para Pr más Nd. El análisis de los complejos for -- mados con EDTA, en D_2O y las señales de resonancia de - -- los protones de CH_2 del EDTA acomplejado fueron medidas. -- El 4,4-dimetil-4-silanopentano-1-sulfonato, fue usado - -- como estandar interno, los coeficientes de variación -- fueron menores que el 21% (6 resultados).

Vol. 46.- 5B25 Método 1

Estudio de purpurina como un reactivo espectrofotométri -- co.

Afinidad, Sep-Oct, 1983, 40 (387) 464-468 (en español).

La reactividad de 44 cationes con purpurina (80 μM en - -- solución de etanol al 40%) se estudia a un $\text{pH} = 8$ en un

sistema isobutil metil cetona agua. Los quelatos de Ni, Co, Zn, La, Ce y Pr, se preparan, se extraen y su espectro de absorción se registra (450-600 nm). Las estequiometrías indicadas son de 1:1 y 2:1 con iones bivalentes y trivalentes respectivamente.

Vol. 46.- 5B97 Método 18

Separación y extracción de metales de tierras raras con solución de diantipirinylmetano-cloroformo en presencia de iones perclorato.

Ukr. Khim. Zh. Nov. 1983, 49 (11) 1189-1192 (en ruso).
Pr, La, Ho y Lu fueron extraídos a partir de una solución acuosa conteniendo ClO_4^- dentro de una solución de diantipirinylmetano (I) en CHCl_3 . La recuperación fue de 98 a 100% para extracción (con 0.02 M en CHCl_3). Se estudian también los efectos enmascarantes de los ácidos tartarico y cítrico.

Vol. 46.- 6B82 Método 12

Separación de metales ligeros de tierras raras por cromatografía de líquidos a alta presión y su determinación por voltametría catalítica.

renxi Huaxue, Jun. 1983, 11 (6) 413-417 (en chino).

Una muestra (10 a 50 ul) de una solución en HCl 85 mM - conteniendo 1 mg/ml de una mezcla de La, Ce, Pr y Nd es aplicada a una columna de silica gel-2-etilhexilhidróxido no 2-etilhexilfosfonato (5:4 peso/volumen) que fue pre-equilibrada con HCl 85 mM a 50 °C, con un gradiente de-

elución (1 ml/min), con HCl a 85 mM y HCl 0.245 M, para producir un incremento de acidez de 1.95 mM de H^+ /min.- Las pruebas espectrofotométricas con arsenazo III muestran que los metales son separados y eluidos durante -- 40 min. Cada una de las fracciones es tratada con 4 gotas de amoniaco acuoso al 10% y HCl 1 M (2 gotas más de la cantidad necesaria para producir un color rojo, con-rojo de metilo), 0.3 ml de solución de cupferrón al --- 0.1%, 1 ml de solución de alcohol polivinílico al 0.01% amoniaco acuoso y HCl para producir un pH de 4.5 a 6 y diluir con agua para dar 10 ml de solución. La altura - de la onda polarográfica es medida con un electrodo de mercurio-oro a -1.68 V, contra un electrodo de referencia de Ag - AgCl. La gráfica de calibración del lantano es rectilínea para 0.5 a 3 μ g de la solución final.

CONCLUSIONES

El praseodimio ha dejado de ser junto con los demás elementos de la familia de las tierras raras, una simple curiosidad de laboratorio, debido a que ha encontrado en los --- últimos años diversas aplicaciones en las industrias metalúrgica, cerámica y vidriera.

Con la creciente demanda de las tierras raras, la productividad ha aumentado, esto ha hecho que se abatan los costos de producción y de esta manera se justifique la gran -- inversión inicial requerida para equipos y tecnologías utilizados.

Cada vez se encuentran técnicas de análisis más modernas para la separación del praseodimio, como se puede ver a lo largo de este trabajo, lo cual nos da un amplio margen de - elección de la técnica analítica apropiada para determinar- lo en diferentes muestras.

Con algunas de las técnicas analíticas mencionadas se ha podido comprobar que en el estado de Oaxaca existen yaci--- mientos de alanita, que procesados con una adecuada técnolo- gia podrían reportar beneficios para la economía del País: .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Gschneidner, Karl A., RARE EARTHS ALLOYS, D. Van Nostrand Company Inc. Pags. 106, 107, 158, New York 1961
- 2.- Dana James and Dana Edward, MINERALOGY, Seventh Edition John Wiley and Sons. Pags. 691,695,289, New York 1951
- 3.- Lefond Stanley J. INDUSTRIAL MINERALS AND ROCKS, American Institute of Mining Metalurgical Inc. Pags. 851-859, New York 1975
- 4.- Topp N.E. THE CHEMISTRY OF THE RARE EARTH ELEMENTS Elsevier Publishing Company, Pags. 143-153, New York 1965
- 5.- Battelle Memorial Institute, THE PROPERTIES OF THE RARE EARTH METALS, Sec. 3 Pags. 1-17, Columbus Ohio 1959
- 6.- M. Cannon Sneed, COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY, D. Van Nostrand Company, Inc. Pags. 121-127, Vol. 4 New York 1955
- 7.- Dr. Phil. Max Hansen, CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS, Mc Grav-Hill Book Company, Pags. 1133-1135, New York 1958
- 8.- Speding F.H. and A.H. Daane, THE RARE EARTH METALS John Wiley & Sons Inc. New York 1961
- 9.- Kirk Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 17 Pags. 146-166 Third Edition, John Wiley & Sons, New York 1964

- 10.- Considine Douglas M., CHEMICAL AND PROCESS TECHNOLOGY
ENCYCLOPEDIA, Mc. Graw Hill, Pags. 961-969 New York 1974
- 11.- Snell Foster D. and Etre Leslie S., ENCYCLOPEDIA OF
INDUSTRIAL CHEMICAL ANALYSIS, John Wiley & Sons, Vol. 17
Pags. 470-513, New York 1956
- 12.- Hampel Clifford A., RARE METALS HANDBOOK, Reinhold
Publishing Corporation, Second Edition, Pags. 408-417
New York 1961
- 13.- Robert Rapp Weber, ENCYCLOPEDIA OF MINERALS, Van Nostrand
Reinhold Company Inc., New York 1974
- 14.- F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, QUIMICA INORGANICA
Ed. Limusa, Pags. 1087-1107, México 1978
- 15.- Therald Moeller, QUIMICA INORGANICA, Ed. Reverte
Pags. 804-821, México 1961
- 16.- J.A. Duffy, QUIMICA INORGANICA GENERAL, Ed. Compañía
Editorial Continental S.A., Pags. 351-357, México 1981
- 17.- James E. Huheey, INORGANIC CHEMISTRY, Ed. Harper & Row
Publishers, New York 1975
- 18.- Analytical Abstracts, Volúmenes 30-46 , Años 1975-1984