

20
2j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLÁN"



EL ROJO DE ALIZARINA S COMO AGENTE
CROMOGENICO EN LA DETERMINACION
ESPECTROFOTOMETRICA DE LANTANO
Y PRASEODIMIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
CIRO · SALINAS AYALA

Director de Tesis: M. C. Guadalupe Pérez Caballero

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx. 1988



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

	Página
1.- Síntesis.	2
2.- Introducción.	6
3.- Los Lantánidos.	9
3.1. Situación potencial.	
3.2. Generalidades.	
3.3. Propiedades Generales.	10
3.3.1. Propiedades físicas y químicas.	
3.3.2. Configuración electrónica.	13
3.3.3. Estados de oxidación.	15
3.3.4. Electronegatividades.	
3.3.5. Radios iónicos.	16
3.3.6. Propiedades ópticas.	17
3.3.7. Propiedades magnéticas.	18
3.4. Técnicas de separación.	19
3.5. Aplicaciones.	21
4.- Los métodos espectrofotométricos aplicados al estudio de los lantánidos.	26
4.1. Generalidades.	
4.2. Ventajas y desventajas de los métodos espectrofotométricos con respecto a otros.	28
4.3. Reactivos utilizados, en estudios espectrofotométricos.	29
4.4. El Rojo de Alizarina S, (RAS).	32
4.4.1. Propiedades generales.	
4.4.2. Aplicación del Rojo de Alizarina S en estudios - espectrofotométricos.	34
5.- Parte experimental.	39
5.1. Equipo y material. Preparación de reactivos.	
5.2. Obtención de las curvas de calibración.	40

	Página
6. Resultados y discusión.	42
6.1. Condiciones óptimas para la determinación de Lantano y Praseodimio.	
6.1.1. Longitud de onda de absorción máxima.	
6.1.2. Selección del pH de trabajo.	
6.1.3. Concentración del Rojo de Alizarina S.	45
6.1.4. Estabilidad de reactivo y complejos en función del tiempo.	
6.1.5. Reproducibilidad del método.	47
6.1.6. Absortividades Molares.	52
6.1.7. Concentración mínima detectable por el método.	
7. Estudio de la naturaleza del complejo de La (III) y Pr (III).	55
7.1. Determinación de la relación Metal:Ligando de los complejos.	
7.2. Cálculo de la constante condicional de formación " K_f ".	60
8. Proyección del Método.	62
8.1. Estudio de interferencias.	
8.2. Aplicación del método a otros elementos Lantánidos.	65
9. Conclusiones.	68
10. Apéndice.	70
11. Bibliografía.	86

1. SINTESIS.

1. Síntesis

Los lantánidos, anteriormente llamados Tierras Raras, debido a los óxidos de los cuales se obtienen, son motivo de numerosas investigaciones por la enorme cantidad de importantes aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología actuales.

Trabajos anteriores realizados en la Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán, así como otros centros de Investigación de México y del mundo se tomaron como antecedentes para el desarrollo de este trabajo.

En el presente trabajo se estudia un método en el cual se aplica el Rojo de Alizarina S (RAS) como agente cromogénico para la determinación espectrofotométrica de Lantano y Praseodimio. Se establecen las condiciones más adecuadas de concentración, longitud de absorción máxima y de pH. Se dan las curvas de calibración para ambos elementos.

El estudio incluye la determinación del número de coordinación y el cálculo de la constante condicional de formación para los complejos de Lantano y Praseodimio así como del estudio de algunos aniones y cationes más comunes que interfieren en el método.

Los métodos espectrofotométricos han tenido una amplia aceptación debido a la alta sensibilidad que proporcionan en la determinación de los Lantánidos, por lo cual se les emplea para la evaluación de los métodos de separación de estos elementos, justificándose el aquí analizado por proporcionar una alternativa para este fin, ya que es altamente sensible, rápido, reproducible y económico.

El trabajo está dividido en 11 capítulos que se describen someramente a continuación:

El presente capítulo es una breve descripción del contenido y alcances del trabajo.

El capítulo 2 hace una introducción al tema para resaltar la importancia de los Lantánidos.

El capítulo 3 se enfoca a la revisión teórica de las propiedades tanto físicas como químicas, involucradas en el estudio de estos elementos, mencionándose además los métodos más comunes para su separación así como sus aplicaciones.

En el capítulo 4 se revisan los fundamentos teóricos de los métodos espectrofotométricos, sus generalidades, su aplicación al estudio de los Lantánidos y sus ventajas y desventajas frente a otros métodos. Se mencionan los reactivos más utilizados y en particular el Rojo de Alizarina S, incluyendo sus propiedades y antecedentes en estudios espectrofotométricos.

En el capítulo 5 se mencionan las condiciones de estudio, preparación de reactivos, y material requerido para la obtención de las curvas de calibración.

En el capítulo 6 se hace la discusión de resultados, se describe más detalladamente la selección de las condiciones más adecuadas de longitud de onda de máxima absorción de reactivo y producto, concentración de reactivo y pH, estabilidad de reactivo y producto en función del tiempo, así como otros parámetros importantes como son la reproducibilidad de resultados, cálculo de absorktividades molares y la concentración mínima que puede ser detectada por el método.

El capítulo 7 está relacionado con el estudio de la naturaleza de los complejos de Lantano (III) y Praseodimio (III), enfocándose tanto a la determinación de la relación metal:ligando, como el cálculo de su constante condicional de formación.

Para este estudio se emplean los métodos de relaciones molares y el de variaciones continuas.

El capítulo 8 es una proyección del método, aplicado al estudio de interferencias tanto de aniones como cationes que comunmente se encuentran en los minerales de los Lantánidos y dificultan su determinación.

Aunque el método se aplica sólo a Lantano y Praseodimio se puede extender a los restantes elementos de la familia.

En los capítulos 9, 10 y 11, se dan las conclusiones del trabajo, - apéndice y bibliografía respectivamente.

2. INTRODUCCION.

2. Introducción

La investigación es una actividad apasionante donde el investigador puede desarrollar su imaginación creativa. Sin embargo se debe tener en cuenta que no todos los países cuentan con las mismas posibilidades para impulsarla.

En los países en vías de desarrollo como México, la investigación científica y sus aplicaciones deberán hacerse de acuerdo con sus necesidades, su realidad, sus posibilidades y limitaciones. Es por ello que muchas áreas de la investigación se encuentran en sus etapas iniciales; una de estas áreas interesantes es el caso que nos ocupa, el estudio de los lantánidos o lantanoídes, elementos de la tabla periódica comprendidos entre los números atómicos 57 y 71, que por su creciente número de aplicaciones ha cobrado gran importancia e interés por su estudio, tanto a nivel mundial desde hace varias décadas como a nivel nacional en los últimos años, debido al enorme potencial que tienen en nuevas aplicaciones como recientemente ha quedado comprobado por su uso en la fabricación de materiales superconductores, realizado en el instituto de materiales de la UNAM, en México.

El estudio de los lantanoídes se ha visto obstaculizado a nivel mundial debido a que tienen una gran similitud en sus propiedades físicas y químicas, siendo ésta característica la principal dificultad para su determinación analítica y para la separación de los elementos entre sí.

Gracias al desarrollo de nuevos métodos de separación muy eficientes como por ejemplo, la cromatografía de intercambio iónico y la extracción líquido-líquido, ha sido posible su separación, lo cual constituye un paso importantísimo en su estudio.

El uso de los métodos espectrofotométricos para la evaluación de los métodos de separación ha sido muy aceptado por su alta sensibilidad y precisión, empleándose tanto la extracción espectrofotométrica como la

espectrofotometría directa.

En este trabajo se emplea la segunda de éstas y como agente cromogénico el RAS para el estudio de algunos elementos de la familia de los lanthanoides.

3. LOS LANTANIDOS.

3. Los elementos lantánidos

3.1. Situación Potencial

En México se tienen varios yacimientos mineros conocidos desde hace 30 o 40 años cuyos minerales contienen a los elementos lantanoideos. El mineral más importante es la alanita u ortita, que es un silicato de composición variable, $(X_2Y_3 \text{ o } (SiO_4)(Si_2O_7))$, donde X = La, Ce, Ca, Na; y Y = Al, Fe, Mn, Be y Mg, que se encuentran como metales secundarios en las pegmatitas.

En un principio se les dió poca importancia por desconocerse sus aplicaciones y la existencia de depósitos de importancia industrial.

Oaxaca es uno de los estados de la república donde se han encontrado minerales de tierras raras y posteriormente se han descubierto algunos yacimientos en los estados de Baja California Norte y Sur, así como en el estado de Tamaulipas. (1,2,3,4,5).

Para tener una mejor perspectiva del potencial de estos elementos en el país se requiere efectuar estudios para localizar más yacimientos y evaluar su contenido de tierras raras. Esta labor sin embargo, ha sido poco desarrollada debido a que no se cuenta con la tecnología adecuada para extraerlos y purificarlos aprovechándose de esta forma.

En México no hay industrias extractivas ni de transformación de tierras raras, por lo que se tienen que importar para consumo interno, ésto hace necesario llevar a cabo estudios para el establecimiento de una infraestructura industrial que satisfaga la demanda de estos elementos. (3,5,6,7).

3.2. Generalidades

Como es sabido, la familia de lantanoideos o tierras raras ocupa un lugar especial debido a que como ninguna otra familia de elementos sus pro

propiedades son similares y por lo tanto se requirió una gran cantidad de trabajo para su caracterización individual.

El grupo de los lantanoides está constituido por quince elementos, divididos en dos subgrupos; el subgrupo del cerio, constituido por La, Ce, Nd, Pm, Pr y Sm, y el subgrupo del iterbio formado por Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, algunas veces se incluye al Sc y al Y como miembros de los lantanoides por sus propiedades químicas similares. (8).

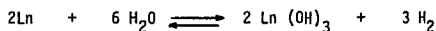
A los lantánidos o lantanoides se les considera como elementos de transición interna debido a que tienen subcapas subyacentes f incompletas.

Los elementos lantánidos conocidos históricamente como "tierras raras" no son particularmente raros. Aún el más raro es tan abundante como elementos tan familiares como el yodo o el bismuto. El mineral más importante de los lantánidos es la monacita, una arena oscura y pesada que contiene fosfatos de torio, cerio, neodimio y lantano. Una fuente de los lantánidos más pesados es el mineral gadolinita $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. (9,10).

3.3. Propiedades Generales

3.3.1. Propiedades Físicas y Químicas

Los metales lantanoides, Ln, tienen un brillo blanco plateado, pero se empañan fácilmente con el aire. Los elementos más ligeros, el lantano y el cerio, son tan blandos como el estaño. Sin embargo, la dureza de los elementos aumenta rápidamente con el número atómico y el samario es tan duro como el acero. Los metales reaccionan directamente con oxígeno y con los halógenos, a temperatura ambiente y vigorosamente por sobre los 150 °C. De modo análogo, reaccionan con azufre en su punto de ebullición normal para dar Ln_2S_3 y con nitrógeno por encima de los 1000 °C para dar LnN. Reaccionan lentamente con agua fría liberando hidrógeno:



Los metales reaccionan exotérmicamente con hidrógeno por sobre los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar compuestos estequiométricos que contienen fases LnH_2 y LnH_3 . Fórmulas tales como $\text{CeH}_{2.8}$ y $\text{PrH}_{1.8}$ sugieren que estos son compuestos intersticiales, sin embargo, tienen comúnmente altas estabilidades y son semejantes a las sales en estado natural. (10).

Todos son trivalentes; solo se conocen compuestos divalentes para el samario, el europio y el iterbio. El cerio, el praseodimio y el terbio además de trivalentes son también tetravalentes.

Entre las propiedades químicas generales de estos elementos se observa una basicidad creciente al crecer el radio iónico, (el $\text{Sc}(\text{OH})_3$ se disocia más que el $\text{Al}(\text{OH})_3$; el $\text{La}(\text{OH})_3$ es una base fuerte); en razón de la contracción lantanoide, para los lantánidos se tiene una basicidad ligeramente decreciente del primero al último. El itrio y el holmio con radios iónicos casi iguales, prácticamente tienen basicidades iguales.

El color de los iones trivalentes de los lantánidos se atribuye a la excitación de los electrones del nivel $4f$ parcialmente lleno; de hecho los colores son casi independientes de la naturaleza de los aniones y no varían mucho al añadir agentes que forman complejos; además los orbitales f que se encuentran muy en el interior no son empleados en la formación de complejos y no se ven influenciados por la presencia de compuestos que forman complejos. (11).

En la tabla 3.1 se indican los colores de los iones trivalentes de los lantánidos. Es interesante observar la semejanza de los colores en correspondencia con los iones que tienen n y $14-n$ electrones f . También se observa que las capas f y f^{14} corresponden a iones incoloros, análogamente a f^7 que está lleno hasta la mitad.

Tabla 3.1

Cationes	número de electrones f	color
La ³⁺	0	incoloro
Ce ³⁺	1	incoloro
Pr ³⁺	2	verde
Nd ³⁺	3	rojo
Pm ³⁺	4	rosa
Sm ³⁺	5	amarillo
Eu ³⁺	6	rosa
Gd ³⁺	7	incoloro
Lu ³⁺	14 (0)	incoloro
Yb ³⁺	13 (1)	incoloro
Tm ³⁺	12 (2)	verde
Er ³⁺	11 (3)	rojo
Ho ³⁺	10 (4)	marrón
Dy ³⁺	9 (5)	verdoso
Tb ³⁺	8 (6)	rosa

El número indicado entre paréntesis es el número de electrones desajustado. (11).

Tabla 3.2 Configuraciones electrónicas de los Lantánidos.

Elemento	Configuración electrónica		
		ideal	real
La		$5d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Ce	$4f^1$	$5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	$4f^2$	$5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	$4f^3$	$5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	$4f^4$	$5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	$4f^5$	$5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	$4f^6$	$5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	$4f^7$	$5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	$4f^8$	$5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$
Dy	$4f^9$	$5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	$4f^{10}$	$5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	$4f^{11}$	$5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	$4f^{12}$	$5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	$4f^{13}$	$5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	$4f^{14}$	$5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

3.3.3. Estados de Oxidación

En la configuración electrónica ideal de los elementos de Tierras Raras se observa la presencia de tres electrones en los orbitales 6s y 5d, los cuales son relativamente voluminosos. Estos electrones se ven afectados por la influencia de átomos vecinos para formar enlaces químicos. Es to explica que la valencia 3+ sea la más común entre los lantánidos. En algunos lantánidos también se observan los estados R^{4+} para $R = Ce, Pr$ y Tb y R^{2+} para $R = Sm, Eu$ e Yb . La existencia de estas valencias es consecuencia de la regla de Hund, la cual predice que los estados más estables son aquellos en los que los orbitales se encuentran vacíos, a medio llenar y completamente llenos. Así, el Ce^{4+} y el Tb^{4+} han perdido un electrón del orbital 4f para tener un orbital vacío y medio lleno respectivamente. En cambio, el Eu^{2+} y el Yb^{2+} ganan un electrón en su orbital 4f, para tenerlo medio lleno y lleno respectivamente. El Pr^{4+} y el Sm^{2+} obtienen estabilidad extra al perder y ganar, respectivamente, un electrón en su orbital 4f, con lo cual se aproximan pero no alcanzan un nivel vacío y medio lleno respectivamente. (13).

La valencia 4+ se observa frecuentemente en las combinaciones de lantánidos con elementos altamente electronegativos como el Flúor y el Oxígeno, mientras que la valencia 2+ es más común en las combinaciones con metaloides poco electronegativos como el Iodo y el Telurio. (9).

El Ce^{4+} , el Eu^{2+} y el Yb^{2+} son muy comunes y se utilizan en la industria para separar estos tres elementos de las otras Tierras Raras, por métodos relativamente baratos. (13).

3.3.4. Electronegatividades.

Los valores de electronegatividad de los lantánidos, siguiendo la escala de Pauling, se encuentran entre 1.01 y 1.14 (9). Estos valores son ligeramente superiores a los de los elementos correspondientes del 5º período, pero son inferiores que los de los elementos de transición. Debi-

do a ésto, existe una fácil expulsión de los electrones periféricos conduciendo a la formación de cationes y por lo tanto, a la formación de enlaces iónicos en las combinaciones de las Tierras Raras. (9).

Dentro de la evolución de electronegatividades, del primero al último de los lantánidos, es importante mencionar dos aspectos: primero el Lantano, el Gadolinio y el Lutecio se caracterizan por tener un orbital f - vacío, a medio llenar y saturado, respectivamente. Esto hace que su electronegatividad sea ligeramente superior a la de sus elementos vecinos. - Por otra parte, el Europio y el Iterbio son elementos que forman fácilmente iones divalentes, presentando una electronegatividad menor que los otros lantánidos de valor comparable a las del Calcio y el Estroncio - (1.04 y 0.99 respectivamente). Esto explica la analogía en las propiedades químicas y cristalográficas del Iterbio con el Calcio y del Europio con el Estroncio. (9).

De manera paralela a la evolución en la electronegatividad, existe una repercusión en ciertas propiedades químicas como la disminución de la basicidad, de Lewis, de los óxidos, lo cual se manifiesta en una oxidación más lenta de los metales en aire. La hidrólisis más fácil de las sales y la tendencia más marcada a la formación de complejos, todo ésto - yendo del Lantano al Lutecio. (14).

3.3.5. Radios iónicos

Un análisis de los radios iónicos de los lantánidos muestra una diminución continua y uniforme al aumentar el número atómico. Este hecho, se conoce como "contracción lantánida", es consecuencia del aumento de la carga nuclear, la cual no es completamente compensada por los electrones $4f$ adicionales, al ir de un lantánido al siguiente. (9).

El incremento de la carga efectiva atrae a los electrones más cerca del núcleo, lo que hace que el lantánido con mayor peso atómico tenga el menor radio.

Una consecuencia de la contracción lantánida es la disminución en la basicidad de Lewis yendo del Lantano al Lutecio, propiedad que constituye la base de algunas técnicas de separación.(9).

Si bien el decremento del radio es uniforme, sólo hay una diferencia del 20% entre el radio del primero al último de los elementos de la serie, con lo que las dimensiones de los elementos de los periodos 5^a y 6^a son prácticamente iguales. Los radios de los iones divalentes y tetravalentes difieren de sus correspondientes iones trivalentes, en aproximadamente un 10%. (9).

Los radios iónicos de las Tierras Raras son mayores que los de los iones de los demás metales de transición, pero son generalmente más pequeños que los radios de los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos. El Na^+ y el Ca^{2+} son comparables en tamaño a los iones de los lantánidos. Esto hace posible el intercambio con iones lantánidos trivalentes, siendo compensada la carga electrónica por medio de aniones, removidos o adicionados según sea el caso. (13).

3.3.6. Propiedades ópticas

Como se mencionó anteriormente, las sales de los lantánidos son coloridos a excepción del Lantano, Gadolinio y Lutecio, presentando cada elemento una coloración característica. (9).

Dentro del grupo de los lantánidos se observan dos tipos de espectros de absorción. Por una parte, los iones trivalentes, exceptuando el Ce^{3+} y el Tb^{3+} , presentan espectros con bandas de absorción muy finas y no son modificadas por la naturaleza de los aniones o agentes enmascarantes. En el caso del Ce^{3+} y el Tb^{3+} y los aniones divalentes Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} los espectros están formados por bandas anchas semejantes a las de los elementos de transición y son modificados por los agentes complejantes. (9).

Los espectros de absorción de bandas finas resultan de las transiciones electrónicas en el interior de los orbitales 4f. Esto explica que no son influenciados por las condiciones externas. Por el contrario, los espectros de bandas anchas son resultado de transiciones electrónicas entre los subniveles 4f y 5d y son más afectadas por las condiciones del exterior. (9).

La influencia del medio exterior consiste generalmente en una disminución de la diferencia de energía entre los subniveles 4f y 5d. (9).

Algunos iones trivalentes de los lantánidos muestran espectros de fluorescencia cuando son irradiados con luz ultravioleta. El Dy^{3+} y el Sm^{3+} son poco fluorescentes, y el Nd^{3+} y el Pr^{3+} sólo lo son en casos poco comunes. (13).

Los lantánidos también presentan el efecto láser, al ser excitados por un rayo de luz monocromática de la región ultravioleta y emitir un rayo monocromático. (13).

3.3.7. Propiedades magnéticas

Los elementos de las Tierras Raras presentan propiedades magnéticas características. Los valores de sus momentos magnéticos se cuentan entre los más altos.

La magnitud del momento magnético de un átomo depende del momento del espín electrónico y del momento orbital. Cuando el momento resultante es nulo, la sustancia es diamagnética y es ligeramente repelida por un campo magnético. Si el momento resultante no es nulo, la sustancia es paramagnética y es atraída por un campo magnético. (15).

En el caso de los lantánidos, al obtener el momento magnético se encuentra un proceso de acoplamiento llamado de Russel-Saunders, donde la interacción espín-orbital es mayor que la electrostática.

El cálculo sólo es aplicado a orbitales insaturados y a electrones desapareados donde el momento magnético no es nulo. Por consiguiente, en el caso de las Tierras Raras, sólo interviene el orbital 4f en las propiedades magnéticas del átomo. (9).

Una diferencia fundamental entre los elementos de transición y las Tierras Raras es que en el caso de los elementos de transición, los orbitales insaturados responsables de las propiedades magnéticas son relativamente voluminosos y sufren fácilmente la influencia de átomos vecinos, lo que ocasiona que los momentos orbitales sean bloqueados por el campo de éstos. En el caso de los lantánidos, los orbitales f se encuentran más protegidos de influencias y el momento orbital forma parte importante del momento resultante. (9).

Cuando un elemento puede presentar magnetismo permanente se dice que es ferromagnético. De los lantánidos sólo los iones trivalentes de Tb, Dy, Ho, Er y Tm se convierten en ferromagnéticos a temperaturas menores que la ambiente y sólo el Ud^{3+} es ferromagnético a temperatura ambiente. La temperatura a la cual ocurre la transición de diamagnético a ferromagnético se denomina temperatura de Curie y es proporcional al número de electrones 4f desapareados. (14).

3.4. Técnicas de Separación

La separación de los lantánidos a partir de sus menas y entre sí es muy complicada. En un procedimiento típico una mena como la monacita se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y luego se extrae con agua fría para obtener los sulfatos solubles de los lantánidos y del Torio y de los otros elementos como el Circonio y el Titanio. Después de la filtración, los lantánidos más livianos, de La a Eu, se precipitan como una mezcla de sulfatos dobles. Los elementos más pesados permanecen en solución; se pueden separar posteriormente como bromatos después de la concentración de la solución. El Cerio se separa de la mezcla de elementos más ligeros al oxidarlo a Cerio (IV). Entonces los elementos más ligeros

se separan por destilación fraccionada, intercambio iónico o extracción con solventes. En la destilación fraccionada, se aprovechan las diferencias muy pequeñas en solubilidad de los compuestos análogos de los elementos lantánidos, como los nitratos dobles de manganeso, $\text{Ln}_2\text{Mn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. El procedimiento es muy tedioso, implica muchas etapas separadas de enriquecimiento y puede tomar muchos meses aun años para separar cantidades apreciables de compuestos lantánidos razonablemente puros. En contraste, los procedimientos de intercambio iónico y de extracción con solventes pueden hacerse prácticamente continuas, y las separaciones a escala comercial pueden efectuarse más bien rápidamente. La separación se basa en el hecho de que a medida que los iones lantánidos de una carga disminuye en tamaño, son retenidos menos fuertemente por una resina de intercambio. Así estos elementos se absorben en la resina en orden de número atómico creciente.

Por elución desde la columna, los iones son separados en orden de número atómico decreciente. La separación se mejora si la solución eluyente contiene un ligando complejante y se mantiene a un pH apropiado.

Los iones que poseen radios iónicos más pequeños tienden a formar complejos más estables y así entran en la fase eluyente aún más fácilmente.

Después de la separación, los metales se obtienen a partir de sus compuestos por las técnicas comunes empleadas para los metales activos. Estas incluyen (a) electrólisis de los cloruros fundidos, (b) reducción de los cloruros anhidros con sodio o calcio, y (c) reducción de los fluoruros anhidros con Magnesio. (10).

El método de extracción con solventes ofrece la ventaja de que puede ser utilizado para separar cantidades mayores de Tierras Raras. (10).

3.5. Aplicaciones.

Las propiedades especiales de las Tierras Raras, de absorción y emisión de energía radiante, magnéticas, ópticas catalíticas y metálicas relacionadas con los electrones en niveles de no valencia, hacen que estos elementos tengan un gran número de aplicaciones.

Los lantánidos se usan muy pocas veces como metales puros, pero sus aleaciones (conocidas como mischmetal) se emplean como agentes reductores en metalurgia. Un típico mischmetal contiene alrededor de 50% de Ce, 25% de La, 18% de Nd, 5% de Pr y 2% de Sm más otros lantánidos. Las aleaciones de Circonio-Magnesio, que contienen cerca del 3% de mischmetal se utilizan para fabricar partes de motores de jets. Una mezcla de 70% de mischmetal y 30% de hierro pirófora (espontáneamente combustible en el aire) se emplea para hacer pedernales para encendedores de cigarrillos. (10, 13).

En el campo de la metalurgia. Las Tierras Raras tienen una gran aplicación como componentes de aceros y en aleaciones especiales, por ejemplo, con Al, Ni, Cu, y V, las hace más trabajables a la vez que imparte dureza y resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas. Las cantidades de Lantánidos adicionadas son del orden de 0.01 a 0.2% . (13).

El vidrio que contiene iones de Nd, Pr, La y Ce se utiliza para fabricar gafas de sopladores debido a que estos elementos sirven como filtros de luz. (10, 13).

Las Tierras Raras se adicionan en pequeñas cantidades en aleaciones para la fabricación de resistencias calentadoras para aumentar su tiempo de vida hasta diez veces más. (14).

El acero, Hierro, Cobre, Aluminio y Magnesio usados en partes automotrices, utensilios de cocina, muebles metálicos y herramientas contienen

pequeñas cantidades de lantánidos que mejoran sus propiedades. (14).

El óxido de Praseodimio en combinación con el óxido de Circonio se utiliza para fabricar superficies de cerámica amarilla. (10).

Algunos compuestos de los lantánidos como el SmCo_5 y LaNi_5 se encuentran entre los magnetos más poderosos, aunque también los más caros que se fabrican. Al volverse cada vez más importante el magnetismo en las industrias, estas sustancias encontrarán importantes aplicaciones. Estos magnetos se usan como "inspectores magnéticos" para aceptar o rechazar materiales paramagnéticos y para quitar, levantándolos, circuitos defectuosos de pequeñísimas y delgadas bases que contienen cientos de circuitos para relojes electrónicos, computadoras e instrumentos de comunicación. (16).

Los generadores MHD (magnetohidrodinámicos) que se emplean en la generación de energía por medio de la fusión nuclear, requieren potentes materiales magnéticos, con lo que crece la importancia de la aplicación de las Tierras Raras, ya que no existen materiales que puedan resistir las altas temperaturas para la fusión sin vaporizarse. Por ello se usan campos magnéticos "botellas magnéticas", para confinar los núcleos y electrones separándolos de las paredes del recipiente. La purificación magnética de aguas contaminadas y la concentración magnética de menas metálicas emplean magnetos muy potentes para atraer los componentes paramagnéticos. (16).

Los lantánidos tienen algunas propiedades de importancia en la industria nuclear. Algunos de ellos son capaces de absorber neutrones y son empleados en reactores nucleares para controlar la velocidad de fisión. Grandes barras hechas a base de una aleación de acero inoxidable y lantánidos son insertadas en el núcleo del reactor antes de adicionar el combustible. Después de agregar el combustible son retiradas algunas barras, a mayor cantidad de barras removidas es mayor la velocidad de fisión. El Gadolinio tiene la mayor sección eficaz de captura neutrónica, seguido -

por el Samario, Europio y Disproseo. (14).

También encuentran uso en moderadores como diluyentes de combustible nuclear, en materiales de recipientes para almacenar combustible y en separadores de productos indeseables de la fisión. (14).

Algunos de los isótopos de las Tierras Raras poseen ciertas propiedades que permiten su uso en aplicaciones especiales como en la construcción de baterías atómicas, como fuentes de rayos X y rayos Gamma, como materiales radiactivos en el tratamiento del cáncer y en estudios de partículas. (14).

Entre las aplicaciones ópticas de estos elementos podemos mencionar su uso como activadores de fósforo, pero su mayor uso es como soporte para los iones activos ópticamente. El activador más importante es el Eu^{3+} usado en la televisión a color. El color rojo emitido por el fósforo activado con Europio es cuatro veces más brillante que el producido con otros activadores. Entre los soportes más importantes se encuentran el óxido de Lantano, el óxido de Gadolinio y el óxido de Lutecio. (13).

El uso de activadores de Eu^{3+} y soportes de La y Gd en lámparas fluorescentes es limitado actualmente, pero tiene gran potencial. (13).

La luz de arco de carbono y diversos proyectores es más estable y uniforme cuando contiene lantánidos en el núcleo de sus electrodos. (14).

En la industria vidriera el CeO_2 es usado en el pulido y decoloración del vidrio. El color del cristal de ventanas y vasos es producido a menudo por uno o más de los óxidos coloridos de las Tierras Raras, disueltos en el vidrio. El La_2O_3 es adicionado a lentes de cámaras para producir la aberración cromática. (14).

Un nuevo uso más reciente de los lantánidos son las propiedades láser, donde en la actualidad el láser de Nd se dispone comercialmente. (14).

Una aplicación muy importante de los lantánidos es la construcción de materiales superconductores. El fenómeno de superconductividad se presenta en una amplia clase de sustancias (metales, aleaciones, compuestos intermetálicos) cuya resistencia eléctrica, al enfriarlas por debajo de una temperatura determinada (no igual a cero, llamada temperatura crítica), desciende a salto hasta cero, fue descubierto experimentalmente por primera vez en el Mercurio por el científico holandés Kamerlingh-Onnes en 1911. (17).

México es el quinto país en el mundo que ha logrado la fabricación de un material cerámico superconductor, recientemente en los laboratorios del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM en marzo de 1986.

El aprovechamiento del fenómeno de superconductividad abre amplias posibilidades a la técnica. Un amplio uso los encuentran los manantiales de potentes campos magnéticos permanentes en forma de solenoides con arrollamientos de materiales superconductores. Se realizan trabajos encaminados a utilizar los superconductores para las líneas de transmisión eléctrica y en otros muchos dispositivos electrotécnicos. (17).

Estos materiales pueden ser aplicados en medicina, electrónica y películas IBM. (17).

4. LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LOS LANTANIDOS.

4. Los métodos espectrofotométricos aplicados al estudio de los Lantánidos.

4.1. Generalidades.

Los métodos de análisis más utilizados para la determinación de compuestos en solución, son los métodos espectrofotométricos. En el estudio de los lantánidos, estos métodos no han sido menos importantes, desde hace ya muchos años, y hoy día siguen siendo de los mejores para la determinación de estos elementos.

Los métodos espectrofotométricos aplicados a la determinación de elementos y particularmente el caso de los lantánidos, se pueden llevar a cabo en dos formas. La espectrofotometría directa, en la cual, la determinación se efectúa comúnmente en fase acuosa, en una sola etapa, y la extracción espectrofotométrica, en la que se hace uso de la técnica de extracción líquido-líquido y la determinación se realiza casi siempre en fase orgánica. (18).

Los iones de los lantánidos presentan espectros de absorción muy particulares. Excluyendo al lantano y lutecio, todos absorben en la región de 200-1000 nm., pero sus absorptividades molares son menores de 12 l/mol cm. (18).

Al seleccionar un método de análisis se deben tomar en cuenta diversos factores como son, precisión, sensibilidad, reproducibilidad, el tiempo requerido para desarrollarlo y el costo.

En los métodos espectrofotométricos, la precisión está referida a la determinación de una concentración, y ésta a su vez, depende en parte de la precisión de las medidas de absorbancia.

El grado de precisión requerido está en función del propósito de la determinación.

La mayor parte de los errores indeterminados o desviaciones se deben a las perturbaciones en el sistema fotoeléctrico, errores en la lectura de la escala y a una posible irreproducibilidad en la colocación de las celdas de absorción.

Por lo que la mayoría de las desviaciones estándar son determinadas por fuentes instrumentales y generalmente ocurren a absorbancias relativamente grandes. (19).

En concentraciones a nivel de trazas, la desviación relativa permisible es mayor que cuando se determinan altas concentraciones.

Para determinar la relación entre la concentración y la absorbancia, se efectúa la medición de absorbancias de una serie de soluciones, del elemento a determinar, a una determinada longitud de onda establecida previamente y se traza una gráfica de absorbancias como ordenada contra concentraciones como abscisa para obtener la curva de calibración o curva de trabajo.

Cuando se obtiene una relación lineal entre la concentración de la sustancia que se desea determinar y la absorbancia, se dice que se cumple la ley de Beer. Esta ley es una forma simplificada de la ley de Beer-Lambert, la cual está dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

donde:

A = absorbancia.

I_0 = intensidad de la radiación incidente

I = intensidad de la radiación que emerge después de su paso por la solución que contiene la (s) especie (es) absorbente (es).

a = absorptividad de la (s) especie (es) en cuestión.

- b = longitud del paso de la luz a través de la solución, en cm.
 c = concentración de la (s) especie (s) absorbente (es). Cuando c es expresada en mol por litro, a se convierte en ϵ , la absorptividad molar, cuyas unidades son lt/mol. cm .

La ley de Beer se refiere a la relación entre la concentración y la absorbancia, cuando permanecen constantes b y la longitud de onda.

Si los elementos a ser determinados espectrofotométricamente deben ser convertidos a especies absorbentes, se pueden adicionar nuevos errores. La cuantitatividad de la reacción de formación de las especies coloridas depende de varios factores: la concentración del reactivo cromogénico; el pH de la solución, la velocidad de la reacción. Se debe tomar en cuenta también la estabilidad de reactivos y productos. (19).

Muchas veces, el factor limitante en un análisis espectrofotométrico es la presencia de sustancias que interfieren. Hay dos clases de interferencias: positivas y negativas. En la primera, las sustancias interferentes pueden reaccionar con el elemento a determinar o pueden formar un complejo más estable con el reactivo cromogénico y no absorber a la longitud de onda de trabajo. En la segunda, las sustancias interferentes forman especies absorbentes con el reactivo usado. (19).

Un parámetro importante en espectrofotometría que se introdujo en la literatura, es la sensibilidad absorciométrica, la cual nos da una medida del límite inferior de detección del elemento. (19).

4.2. Ventajas y desventajas de los métodos espectrofotométricos con respecto a otros métodos.

En general, en la determinación de muchos metales, a nivel de trazas y aún a concentraciones relativamente altas, los métodos espectrofotométricos han tenido una gran aceptación debido a la alta sensibilidad que muestran con respecto a otros. (19, 20).

La gran difusión de este método es consecuencia de los siguientes factores: el amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia, la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos. Ya que el análisis es muy rápido, una vez que se ha establecido el método. Es por tanto, muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente como sucede en la rutina del análisis de control. (20).

La principal desventaja de un análisis espectrofotométrico es la presencia de interferencias, lo cual se debe a una baja selectividad. Estas interferencias como se mencionó anteriormente, dan errores en las lecturas de absorbancia. Para evitar esta inconveniencia, se debe hacer uso de un método de separación de interferencias como los mencionados en el capítulo 3. Otra forma de obtener buenos resultados, es empleando algunas técnicas como el ajuste del pH, la formación de complejos, reacciones de oxidación-reducción y sobre todo el uso de agentes enmascarantes para hacer más selectivo el método. (19,21).

4.3. Reactivos utilizados en estudios espectrofotométricos.

Para el análisis espectrofotométrico de los lantánidos han sido utilizados un gran número de reactivos cromogénicos, los cuales destacan por su alta sensibilidad y por formar complejos con absortividades molares del orden 10^4 lt/mol cm. La principal desventaja de estos reactivos es su baja selectividad hacia los elementos individuales de los lantánidos, aunque pueden ser selectivos para un subgrupo en particular. (18).

Uno de los grupos de reactivos cromogénicos más importantes en la determinación de Tierras Raras es el de los colorantes azo derivados del ácido cromotrópico. En especial, se han utilizado ampliamente los reactivos que contienen el grupo $-AsO_3H_2$, llamados de forma abreviada como "arsenazos". El arsenazo III es el que tiene mayor selectividad hacia los lantánidos formando complejos 1:1, generalmente en medios ácidos. (22).

El arsenazo III da reacciones coloridas con muchos elementos, mostrando mayor sensibilidad con el torio, el circonio, el uranio y las Tierras Raras. Con este reactivo es posible determinar hasta 0.01 g/ml. del elemento estudiado. (22, 23).

Otros reactivos cromogénicos pertenecientes al mismo grupo del arsenazo III, y que han sido usados para determinar lantánidos son el sulfonazo III y el clorofosfonazo III, siendo el primero más selectivo en la determinación del subgrupo del cerio. (24, 25).

En general, estos reactivos son utilizados en determinaciones directas y han sido de gran utilidad en la evaluación de diversos métodos de separación.

Otro grupo importante de reactivos dentro de los heterocíclicos azo, es el de los reactivos piridilazo de los cuales los más ampliamente usados en la determinación de lantánidos son el 1-(2-piridilazo)-2-naftol, conocido comúnmente como PAN, y el 4-(2-piridilazo)-resorcinol, llamado abreviadamente como PAR. (26, 27, 28).

Ambos reactivos muestran baja selectividad y reaccionan con cerca de 40 iones metálicos. Sin embargo las reacciones coloridas son muy sensibles. (26).

El PAR tiene la ventaja sobre el PAN de que tanto el reactivo como sus complejos son solubles en agua. (19).

Aunque el PAR ha sido utilizado para determinaciones directas, la mayor aplicación de los reactivos piridilazo se encuentran en la extracción espectrofotométrica donde se ha hecho uso de varias técnicas para aumentar la selectividad hacia los lantánidos. (27, 29).

En el caso del PAN, se ha utilizado un gran número de solventes orgánicos para la extracción de sus complejos formados con iones de lantáni-

dos. Tanto la elección del solvente, como un riguroso control del pH de la solución, mejoran notablemente la selectividad del método hacia un elemento en particular. (28, 30, 31).

La determinación de Tierras Raras con PAR generalmente se realiza en solución acuosa, aunque recientemente se han desarrollado algunas técnicas como la formación de complejos con ligandos mixtos, los cuales son extraídos por algún solvente orgánico. Krishna y Satyanarayana reporta la formación de complejos de iones trivalentes de lantánidos y PAR, teniendo como ligandos a la antipirina e iones perclorato. El complejo es extraído en nitrobenzono y tiene una relación molar de metal:PAR:antipirina:perclorato igual a 1:1:1:1. (27, 29).

La formación de complejos de ligando mixtos hace más selectivo el método, aunque no totalmente, ya que existen algunos elementos interferentes que también, forman complejos extraíbles. (27).

La selectividad también puede aumentarse con el uso de agentes enmascarantes, cuidadosamente seleccionados o efectuando una re-extracción. (31).

Los reactivos cromogénicos que contienen grupos ácidos iminodiacéticos, se han distinguido por su alta sensibilidad en la determinación espectrofotométrica de los lantánidos. Entre éstos, los más utilizados son el naranja de xilenol y el azul de metiltilmol. (32, 33, 34, 35).

Ambos reactivos se han considerado como los indicadores más importantes en complejometría, ya que muestran una alta sensibilidad para un gran número de metales, incluyendo a las Tierras Raras. (36).

El naranja de xilenol ha sido utilizado para la determinación de la totalidad de los lantánidos, generalmente en medios ácidos, donde la relación metal:ligando reportada es de 1:1. (37, 38).

Tanto el naranja de xilenol como el azul de metiltilmol se han usado para determinaciones directas en solución acuosa y debido a su sencillez y alta sensibilidad, han sido muy utilizados en la evaluación de fracciones en columnas de intercambio iónico de lantánidos.

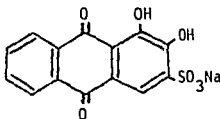
Otro de los grupos de reactivos usados en los últimos años son los derivados antraquinónicos, entre los cuales podemos mencionar al Rojo de Alizarina S (RAS) usado en determinaciones directas y en extracciones espectrofotométricas, ya que es soluble en agua, y la quinalizarina, la cual forma complejos ternarios con algunos lantánidos y ácido benzoico, los cuales son extraídos con algún solvente orgánico. (18).

Como se puede apreciar, se dispone de una gran cantidad de reactivos para la determinación espectrofotométrica de los lantánidos, ello sin considerar que día a día se siguen descubriendo nuevos reactivos para su estudio lo cual abre nuevas posibilidades y esto contribuye a que estos métodos tengan una gran demanda por su rapidez y bajo costo en la determinación de lantánidos. (18).

4.4. El Rojo de Alizarina S (RAS).

4.4.1. Propiedades generales.

El 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato de sodio, conocido como Rojo de Alizarina S (RAS) es un reactivo derivado de la familia de las hidroxiantraquinonas y se le representa con la siguiente estructura. (39).



La forma no hidratada tiene un peso molecular de 342.26, mientras que la forma monohidratada tiene un peso molecular de 360.277. Es muy soluble en agua y en alcohol, presentando un color amarillo a un pH menor de

4.0 y un color púrpura a pH mayor de 5.2. Se le ha empleado también como indicador ácido-base para determinación de fluoruros. (40).

Se conoce que el Rojo de Alizarina S cambia de color cuando la concentración del ion hidrógeno varía y la longitud de máxima absorbancia cambia con el pH. (39). Esto se ha atribuido a las modificaciones en las estructuras ionizadas de la molécula del RAS. Dorta et.al. (41), posteriormente Sarma y Raghava Rao (42) y Venkateswarlu y Raghava Rao (43), explicaron los cambios estructurales del RAS con base en el modelo del electrón libre desarrollado por Kuhn (43). Mukherji y Dey también estudiaron el espectro de absorción del reactivo a diferentes valores de pH y discutieron los cambios estructurales de forma similar. (44).

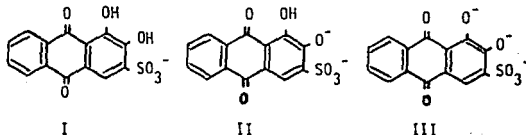
Las variaciones de λ_{\max} con el pH para el RAS se muestran en la tabla 4.1. (39).

Tabla 4.1.

Variaciones de λ_{\max} del Rojo de Alizarina S con el pH.

pH	λ_{\max} (nm)
1.0 - 5.0	420
5.0 - 12.0	520
12.0 y mayores	500

Esto indica que hay tres regiones distintas de máxima absorción y se puede concluir que hay tres formas diferentes dependiendo del pH de la solución. Raghava Rao y colaboradores representaron las formas iónicas del RAS con las siguientes estructuras. (39).



El Rojo de Alizarina S es en sí mismo medianamente ácido y en un medio más fuertemente ácido la ionización de los grupos hidroxilos se suprime y se desarrolla la estructura I. La estructura II representa la mitad neutralizada y predomina entre pH 5.7 y 9.5. (39). En presencia de un exceso de álcali, la estructura III representa la molécula. Las constantes de disociación correspondientes a la eliminación de los dos hidrógenos fenólicos fueron determinadas por Sacconi (45); los valores de pK_1 y de pK_2 son de 5.54 y 11.01 respectivamente.

4.4.2. Aplicación del Rojo de Alizarina S en estudios espectrofotométricos.

El uso del RAS como reactivo colorimétrico fué descrito primeramente por Atack (46) para el quelato de aluminio-RAS. Su método consistía en la formación de una laca de aluminio en una solución amoniacal estabilizada con glicerol, seguida por una acidificación con ácido acético, antes de la medición final del color.

Germuth y Mitchell (47) estudiaron la reacción del RAS con una gran cantidad de iones metálicos de sales y encontraron que la reacción con aluminio en presencia de pequeñas cantidades de amoníaco, daba un precipitado, lo cual constituye una prueba muy sensible para la determinación de Al.

Cholak y colaboradores (48) desarrollaron el complejo aluminio-RAS en solución amoniacal e hicieron mediciones de absorbancia directamente a 580 nm., evitando el uso de ácido acético que ataca al complejo de aluminio.

Musakin (49) dió como 3.6 el pH óptimo para las mediciones, correspondientes a la mayor diferencia entre la máxima coloración del RAS y del complejo Al-RAS.

Haywood y colaboradores (50) establecieron como 4.0 el pH adecuado pa-

ra la determinación de Al con RAS, cumpliéndose la ley de Beer sólo a bajas concentraciones de aluminio.

Parker y Goddard optimizaron los métodos anteriores para la determinación de Al con RAS con la adición de iones calcio y encontraron que la longitud de onda óptima para la determinación del Al era 485 nm. El pH adecuado fué de 4.55 en ausencia de calcio y de 4.3 - 4.7 en presencia de iones calcio. (51).

Eberle y Lerner (52) reportaron el uso de RAS como reactivo colorimétrico en la determinación de escandio y su separación de las Tierras Raras. La determinación de Sc reportada fué del orden de concentraciones de 10 a 120 ppm. de Sc como óxido, en un medio amortiguador acetato de amonio.

La separación del Sc de sus interferencias se llevó a cabo en etapas, que comprende una extracción con cupferron en cloroformo, seguida de una precipitación con yodato de potasio en ácido nítrico, posteriormente se efectúa una nueva extracción con tributil fosfato en ácido clorhídrico y luego una precipitación con tartrato de amonio y finalmente una extracción con tributil fosfato en ácido clorhídrico.

El uranio, en forma de nitrato de uranilo se puede determinar con RAS en medio amortiguador ácido acético-amoniaco de pH 8.3 y una longitud de onda de trabajo de 620 nm. (53).

El RAS puede emplearse para la separación de escandio y torio de las Tierras Raras por precipitación con una solución al 2.5% de este reactivo y un subsecuente tratamiento con una solución de ácido acético al 30%. (54).

El torio se puede separar de los lantánidos por precipitación con RAS al 2.5% en medio nitrato de amonio al 50% y ácido acético 2N.

El RAS puede usarse para la determinación colorimétrica de torio en un medio de ácido clorhídrico 0.1N a una longitud de onda de 520 nm. La ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones estudiado, 0.2 - 126 ppm. (54).

El RAS fué propuesto como un reactivo colorimétrico para la identificación de circonio por de Boer. (55). El posible uso de este reactivo en análisis cuantitativo fué estudiado por Yoe y Overholser. (56).

Green (57) fué el primero en presentar un método para la determinación colorimétrica de circonio con RAS.

Otros autores han propuesto al RAS como reactivo cromogénico para la determinación directa de circonio. (58, 60).

El circonio se puede determinar con RAS por medio de una extracción - espectrofotométrica con butanol en un medio 0.01M de ácido clorhídrico y solución de ácido tricloroacético al 25%, a un pH de 1.15 y a una longitud de onda de 531 nm. donde la diferencia de absorbancias entre reactivo y complejo es máxima. (58).

Tanto el itrio como las Tierras Raras pueden determinarse espectrofotométricamente con Rojo de Alizarina S en cantidades de microgramos previa separación, ya que como los demás reactivos el RAS no es selectivo. El medio amortiguador empleado es ácido acético-amoniaco. La longitud de onda de las mediciones fué a 550 nm. El intervalo de concentraciones estudiado fué de 10 a 120 ppm. y de 8 a 80 ppm. para las Tierras Raras y para el itrio respectivamente. (62).

El complejo lantano - Rojo de Alizarina S y la determinación de este elemento ha sido estudiado y la relación metal ligando se ha reportado en un medio amortiguador de ácido acético amoniaco y a un pH de 4.6. La longitud de onda fué de 520 nm. (63).

El itrio y el escandio han sido estudiados espectrofotométricamente - con RAS a un pH de 4.0, ajustado por adición de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico y una longitud de onda de 500 nm. en el caso de escandio y de 510 nm. para el itrio. La ley de Beer se cumple para los intervalos de concentración estudiados de 0.12 a 16.2 ppm. para escandio y de 0.3 a 32.04 ppm. para el itrio. (64).

Parissakis y Kontoyannakos (59) reportaron el estudio de las modificaciones del complejo de circonio - Rojo de Alizarina S con el pH, así como la composición del complejo.

Asimismo, el RAS se ha empleado en la determinación espectrofotométrica de vanadio a un pH de 4.0 y a una longitud de onda de 490 nm. (65).

El Rojo de Alizarina se ha propuesto para la determinación complejométrica de torio (66) así como para la determinación espectrofotométrica de lantano (39, 67, 68).

5. PARTE EXPERIMENTAL.

5. Parte experimental.

5.1. Equipo y material. Preparación de reactivos

Las mediciones de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro Beckman modelo 25 de doble haz con celdas de cuarzo de 10 mm. de longitud de paso óptico. Para ajustar el pH de las soluciones se empleó un pH metro Corning modelo 12 Research con dos electrodos integrados, el electrodo de vidrio como indicador y el electrodo de Calomel saturado como referencia.

Para preparar las soluciones de los reactivos, el peso requerido se obtuvo en una balanza analítica Mettler H 72. El material que así lo requería se secó en una estufa Blue M.

Las soluciones de los reactivos se prepararon en matraces volumétricos, empleando para llevar a los volúmenes correspondientes pissetas y para efectuar las diluciones deseadas se tomaron alcuotas de estas soluciones con pipetas volumétricas y micropipetas de diferentes volúmenes. En la valoración de las soluciones de los iones lantánidos se empleó una bureta así como vasos de precipitados en cada una de las etapas de trabajo.

El material se lavó primero con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados en una relación de 1:1 posteriormente se lavó con agua de la llave varias veces y finalmente se enjuagó con agua desionizada.

Preparación de reactivos. El Rojo de Alizarina S se preparó disolviendo la cantidad adecuada en agua desionizada para obtener una solución de concentración 1.268×10^{-3} M en el caso del lantano y de 1.39×10^{-3} en el caso del praseodimio.

Las soluciones de lantano y praseodimio se prepararon a partir del nitrato $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y del óxido Pr_6O_{11} respectivamente.

Solución amortiguadora. Para imponer el pH de las soluciones se empleó una mezcla de ácido acético y amoníaco.

El pH óptimo fué de 5.0 en ambos casos y la longitud de onda de trabajo fué de 520 nm, para el lantano y de 532 nm, para el praseodimio.

La concentración del RAS fué 4 veces la del ion metálico.

5.2. Se obtuvieron las curvas de calibración para ambos elementos y se ajustaron por mínimos cuadrados, cumpliéndose la ley de Beer en el intervalo de concentraciones estudiado, 1.1 - 13.22 Opm. para el lantano y 1.23 - 14.71 pp. para el praseodimio.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las soluciones se prepararon diariamente para evitar errores en las lecturas por posible contaminación y descomposición.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6. Resultados y discusión

6.1. Condiciones óptimas para la determinación de lantano y praseodimio.

6.1.1. Longitud de onda de absorción máxima.

Para comprobar la pureza del RAS se trazó su espectro de absorción a pH igual a 5.0 y la reproducción obtenida concuerda con la reportada en la literatura. (51, 59), mostrando un máximo a 420 nm.

La adición de un ion metálico a esta solución, forma un complejo de color rosa intenso. (39).

El complejo de lantano muestra un máximo a una longitud de onda de 520 nm., mientras que para el praseodimio está a 532 nm.

Una vez que se verificó la longitud de onda de absorción máxima, se procedió a trazar los espectros de cada complejo para determinar las diferencias máximas de absorbancia entre reactivo y complejos.

La diferencia mayor de absorbancia entre el RAS y los complejos está a aproximadamente 525 nm. sin embargo las mediciones se harán a la longitud de onda de los máximos, pues la diferencia no es significativa y se disminuye el error por ser menor la variación de la pendiente en dichos puntos.

6.1.2. Selección del pH óptimo.

Para seleccionar el pH óptimo, se prepararon una serie de soluciones amortiguadoras cubriendo el intervalo de pH de 3.5-5.6 para ambos complejos. Las soluciones amortiguadoras se prepararon a partir de una solución de ácido acético 0.1 M y de soluciones de amoníaco de concentraciones de 0.1 M y 1.0 M. A un volumen dado de ácido acético se adicionó un volumen adecuado de solución de amoníaco hasta ajustar el pH deseado.

Las soluciones de los lantánidos se prepararon a partir de la sal de

nitrate para lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y del óxido Pr_6O_{11} para el praseodimio. Este último se disolvió en ácido clorhídrico 1:1 caliente, evaporando el exceso hasta sequedad. Ambas soluciones se aforaron con agua desionizada y se valoraron complejométricamente con EDTA a un pH de 5.5 y empleando como indicador Naranja de Xilenol. Sus concentraciones fueron 1.0×10^{-3} M para La y 8.70×10^{-4} M para Pr.

La influencia del pH se determinó manteniendo constante las concentraciones de los iones lantánidos y del Rojo de Alizarina S.

A cada solución muestra se le preparó su respectiva solución blanco y se midieron las absorbancias de los complejos a sus respectivas longitudes de onda de máxima absorción.

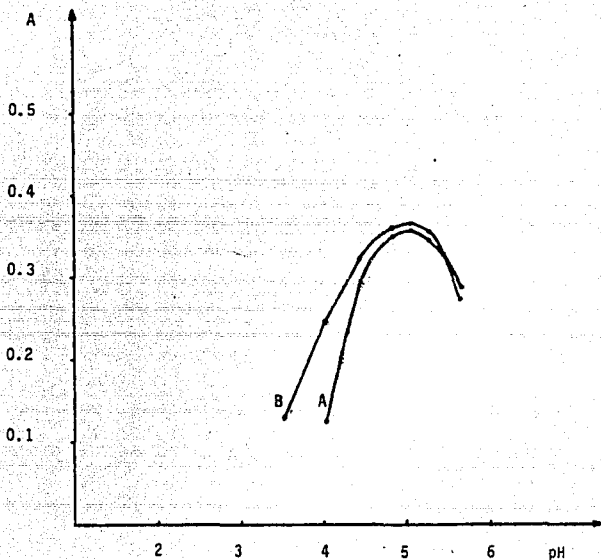
Los siguientes datos muestran los resultados obtenidos:

pH	La (III)	Pr (III)
	$A(\lambda = 520 \text{ nm.})$	$A(\lambda = 532 \text{ nm.})$
3.5	0.047	0.125
4.0	0.121	0.242
4.4	0.293	0.324
4.8	0.352	0.360
5.0	0.357	0.367
5.2	0.346	0.358
5.4	0.334	0.330
5.6	0.290	0.275

Como puede verse de los datos obtenidos, que entre los valores de pH de 4.8-5.4, las absorbancias no varían mucho, lo cual es importante ya que permite al método ser flexible en este intervalo de pH.

El pH óptimo se eligió como 5.0 debido a que en este valor la absorbancia es máxima, fig. (6.T).

Fig. 6.1 pH óptimo



A : complejo La^{3+} -RAS $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$

B : complejo Pr^{3+} -RAS $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$

$C_{\text{RAS}} = 1.75 \times 10^{-4} \text{ M}$

$C_{\text{La}^{3+}} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ M}$

$C_{\text{Pr}^{3+}} = 4.35 \times 10^{-5} \text{ M}$

6.1.3. Concentración del Rojo de Alizarina S.

Para determinar la concentración óptima del RAS, se prepararon varias soluciones a pH 5.0, manteniendo constantes las concentraciones de los iones lantánidos en 3.92×10^{-5} M para lantano y 4.484×10^{-5} M para praseodimio.

La concentración del RAS se varió en el intervalo de 5×10^{-5} a 3×10^{-4} M.

La absorbancia de las soluciones se leyó a las longitudes de onda de sus respectivos máximos, para La y Pr.

Los resultados obtenidos se representan en la fig. (6.2).

En ella se puede observar que para una concentración de RAS igual a cuatro veces la del ion metálico, la absorbancia se mantiene casi constante, por lo que no se requiere adicionar más RAS.

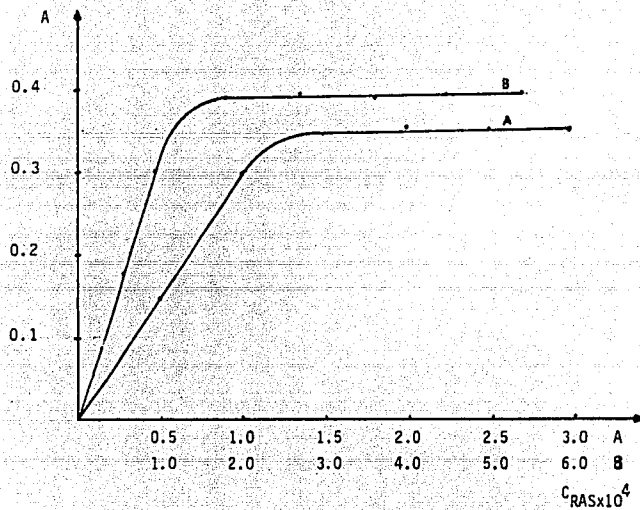
6.1.4. Estabilidad del reactivo y complejos en función del tiempo.

Antes de estudiar la estabilidad de los complejos, se determinó la estabilidad del RAS, para lo cual se preparó una solución de este reactivo en agua desionizada a pH 5.0 y se leyó la absorbancia contra blanco agua a una longitud de onda de 420 nm.

Los resultados obtenidos demuestran que en un tiempo de dos horas, el valor de la absorbancia decae un 0.87% de su valor inicial. Para nuestros propósitos, podemos considerar que el RAS es estable con el tiempo.

Una vez comprobada la estabilidad del reactivo, se estudió la estabilidad de los complejos, para lo cual se prepararon soluciones de los iones lantánidos de concentraciones 4.4×10^{-5} M y 4.35×10^{-5} M para La y Pr respectivamente. La concentración del RAS fué de 4 veces la del ion metá

Fig. 6.2 Concentración óptima de RAS



A : complejo La³⁺-RAS

B : complejo Pr³⁺-RAS

$C_{La^{3+}} = 3.92 \times 10^{-5} M$ $\lambda_{max} = 520 \text{ nm.}$

$C_{Pr^{3+}} = 4.48 \times 10^{-5} M$ $\lambda_{max} = 532 \text{ nm.}$

lico en cada caso. La absorbancia disminuye linealmente con el tiempo y para un lapso de una hora decae un 3.55% para el complejo de lantano y un 7.47% para el complejo de praseodimio de su valor inicial ver fig. - (6.3).

6.1.5. Reproducibilidad del método.

Establecidas las condiciones óptimas de cada una de las variables más importantes del método y controlando adecuadamente las mismas se procedió a la determinación de lantano y praseodimio.

1) Coeficiente de Variación (CV).

Un parámetro que utilizaremos como una medida de la reproducibilidad del método, es el coeficiente de variación (CV), el cual es una medida de la variación relativa de los datos de absorbancia.

Para una concentración de La (III) igual a 5.55×10^{-5} M y de Pr (III) igual a 6.09×10^{-5} M se obtuvieron los siguientes datos de absorbancia de los complejos:

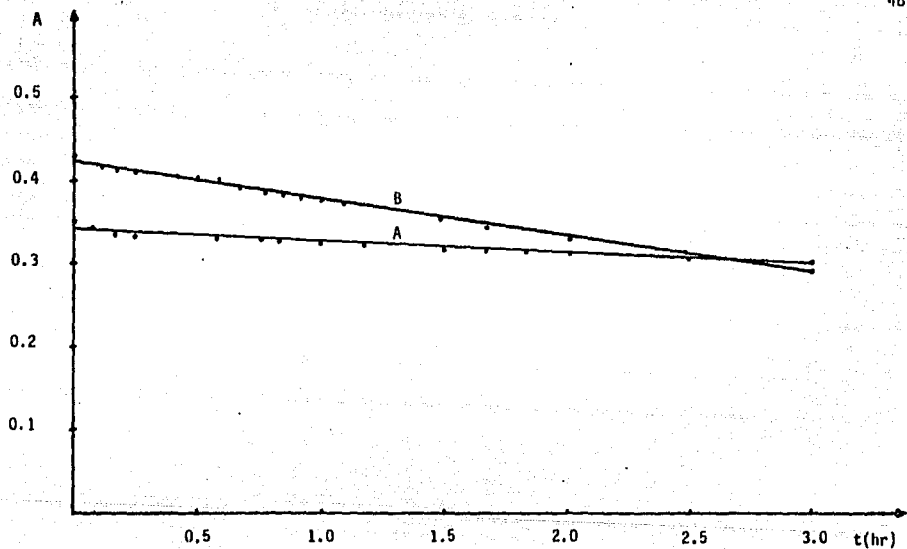
La(III)	Pr(III)
$A_1 = 0.480$	$A_1 = 0.556$
$A_2 = 0.481$	$A_2 = 0.547$
$A_3 = 0.484$	$A_3 = 0.547$
$A_4 = 0.470$	$A_4 = 0.535$
$A_5 = 0.473$	$A_5 = 0.534$

Con $\bar{X} = 0.478$, $S = 5.87 \times 10^{-3}$ y $S^2 = 3.45 \times 10^{-5}$

donde: \bar{X} = media o promedio
 S = desviación estándar
 S^2 = varianza.

Fig. 6.3 Estabilidad de los complejos de La^{3+} y Pr^{3+} con RAS

48



A : complejo La^{3+} -RAS ; $C_{\text{La}^{3+}} = 4.4 \times 10^{-5} \text{M}$; $C_{\text{RAS}} = 1.79 \times 10^{-4} \text{M}$

B : complejo Pr^{3+} -RAS ; $C_{\text{Pr}^{3+}} = 4.35 \times 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{RAS}} = 1.75 \times 10^{-4} \text{M}$

pH : 5.0

Por lo tanto, el coeficiente de variación para La (III), es:

$$CV = \frac{100 S}{\bar{x}} = \frac{100 (0.00587)}{0.487} = 1.23\%$$

De manera similar, para Pr (III) se tiene:

$$CV = \frac{100 (0.00926)}{0.554} = 1.7\%$$

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que existe una buena reproducibilidad del método.

2) Curvas de calibración.

Para ambos elementos estudiados, se obtuvieron sus respectivas curvas de calibración y en los dos casos se impuso a las soluciones un pH de 5.0. La concentración del RAS fué de 3.804×10^{-4} M para el caso del La y de 4.17×10^{-4} M, para el caso del Pr.

Puesto que la absorbancia decae con el tiempo, las mediciones se hicieron inmediatamente después de preparadas las soluciones.

El intervalo de concentraciones estudiado fué de 1.1-13.22 y 1.23 - 14.71 ppm. para La y Pr respectivamente, cumpliéndose la ley de Beer en este intervalo de concentraciones.

Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron por el método de mínimos cuadrados y en los dos casos se obtuvo un coeficiente de correlación mayor de 0.999, ver figs.(6.4 y 6.5).

Las ecuaciones son:

$$\begin{array}{l} \text{La(III)} \quad A = 0.0047 \quad + \quad 8500 C_{La} \cdot 3+ \\ \text{Pr(III)} \quad A = -0.0053 \quad + \quad 8900 C_{Pr} \cdot 3+ \end{array}$$

Fig. 6.4

Curva de Calibración $A(1+520) = f(Ld^{2.7})$

50

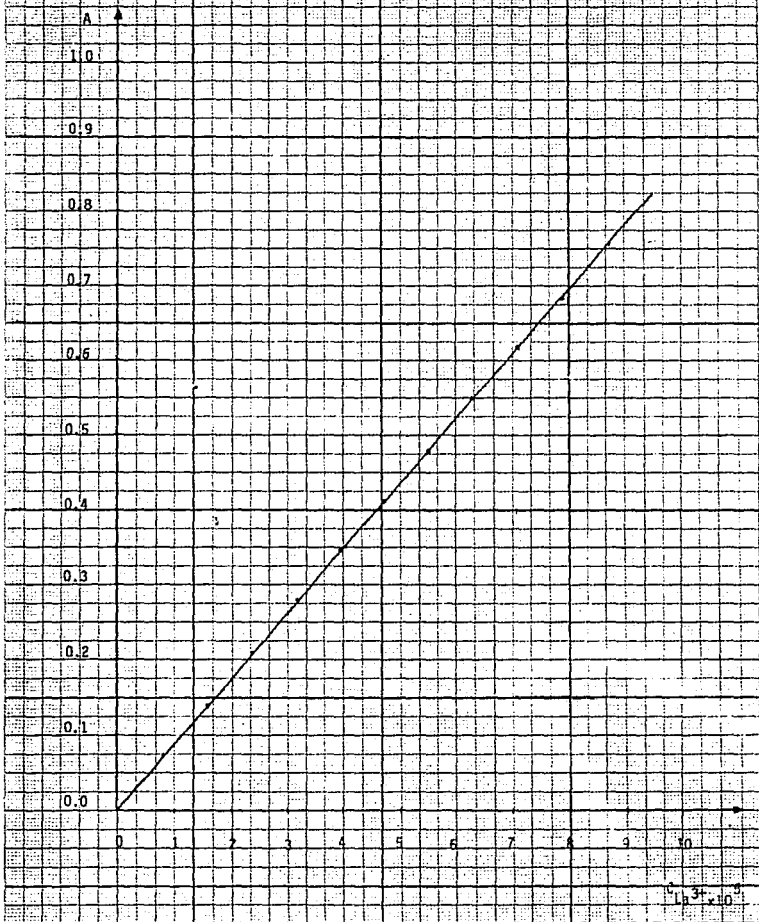


Fig. 6.5

Curva de Calibración $A(A=530) = f (Pr^{3^{\circ}})$

51

A

1.10

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0.0

0

1

2

3

4

5

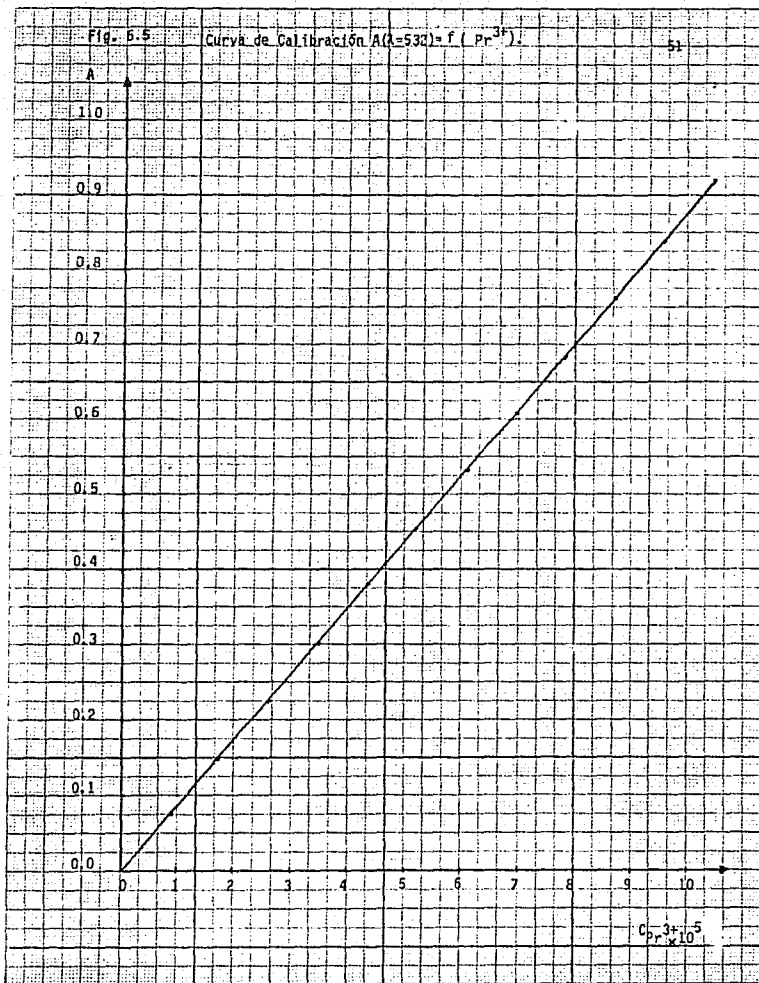
6

7

8

9

10

 $C_{Pr}^{3^{\circ}} \cdot 10^5$ 

6.1.6. Absortividades molares.

De conformidad con la ley de Beer, la relación entre absorbancia y concentración está dada por la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon bC \quad (C \text{ en unidades de mol/l}).$$

Cuando b es la unidad, la pendiente de la línea recta $A = f(C)$ es la absortividad molar o coeficiente de absortividad molar.

De acuerdo a lo anterior, las absortividades para estos lantánidos son:

$$\text{La(III)} \quad \epsilon = 8.5 \times 10^3 \text{ lt/mol. cm.}$$

$$\text{Pr(III)} \quad \epsilon = 8.9 \times 10^3 \text{ lt/mol. cm.}$$

Estos valores muestran una alta sensibilidad, si consideramos que en este trabajo no se hace uso de un agente surfactante.

6.1.7. Concentración mínima detectable por el método.

La concentración mínima detectable, C_m , definida por Sandell (19), está dada por:

$$C_m = \frac{\Delta A}{ab}$$

donde: C_m = concentración mínima

ΔA = diferencia mínima en absorbancias de la muestra y del blanco a valores bajos de A .

a = pendiente de la curva $A = f(C)$.

b = longitud del paso óptico.

Con los datos obtenidos de 5 lecturas para cada uno de los complejos-

(para detalle de cálculos, ver apéndice), se encontraron los siguientes resultados:

	La(III)	Pr(III)
ΔA	0.008267	0.00193
Cm	9.37×10^{-7} M	2.17×10^{-7} M

Muchas veces conviene expresar la sensibilidad por medio de un índice de sensibilidad. Este índice se define como los microgramos de un elemento que está en forma de especie absorbente en una columna de solución de 1 cm^2 de sección transversal dando una absorbancia de 0.001 a la longitud de onda de trabajo. Para el elemento en cuestión.

$$S = \frac{n (\text{p.a.})}{\epsilon} = \frac{(1) (138.91)}{8500} = 0.0163$$

donde: n = número de átomos del elemento en la molécula de la especie absorbente.

p. a. = peso atómico del elemento.

El índice de sensibilidad para los elementos estudiados es:

$$\begin{array}{l} \text{La(III)} \quad S \text{ } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = 0.0163 \\ \text{Pr(III)} \quad S \text{ } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = 0.0159 \end{array}$$

Lo cual muestra que el método es sensible.

**7. ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL
COMPLEJO DE La(III) Y Pr(III).**

7. Estudio de la naturaleza de los complejos de La (III) y Pr (III).

7.1. Determinación de la relación Metal:Ligando(M:L) de los complejos.

En trabajos anteriores se han reportado las fórmulas de los complejos de los lantánidos con el Rojo de Alizarina S. Aunque hay algunas contradicciones, respecto a la relación metal:RAS en los complejos, existe una mayor evidencia de que la relación lantánido:RAS en medios ácidos es de 1:2.

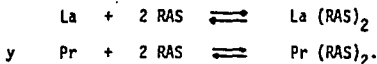
Para el lantano se ha encontrado que entre valores de pH de 4 y 5 la relación La:RAS es de 1:2. (39, 63, 67, 68).

Serdyuk y Silich reportaron la formación de un complejo 1:1 entre el-La y el RAS en medio ácido y neutro, pero de 1:2 en medio alcalino. (39, 69).

Para el caso del complejo de Pr:RAS existe muy poca información, la cual no parece estar de acuerdo con lo esperado. Por ejemplo se ha encontrado que el Pr forma un complejo 1:1 con RAS en un medio de pH igual a 6.6. (70).

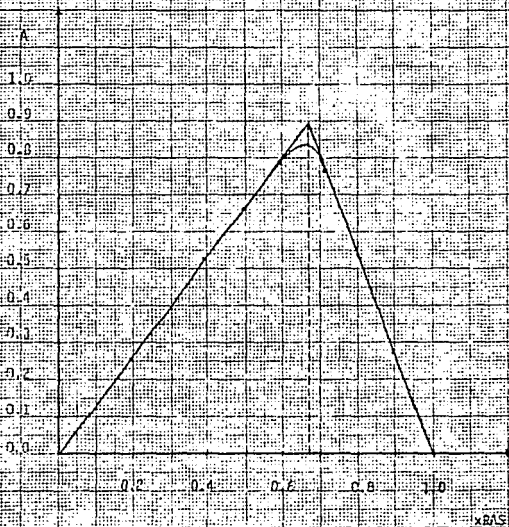
En el presente trabajo se hizo un estudio para determinar la relación Metal:RAS empleando los métodos de variaciones continuas y relaciones molares. Ambos métodos mostraron que la relación La:RAS y Pr:RAS es 1:2. - ver figs.(7.1, 7.2, 7.3, 7.4).

Por tanto, los equilibrios de formación de los complejos se pueden representar (omitiendo cargas) como:



Por su estructura semejante, es de esperarse que los restantes lantá-

Fig. 2. Método de variaciones continuas.
Determinación de n^H para Li^3 -RAS

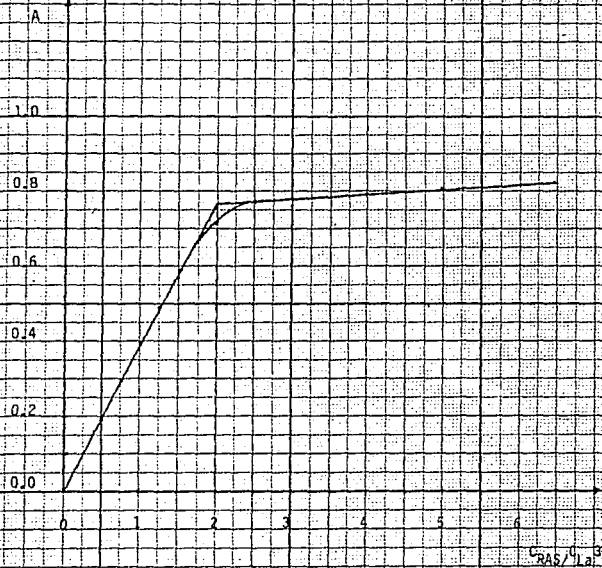


RAS = fracción mol de reactivo.

constantes: $pK = 5.0$

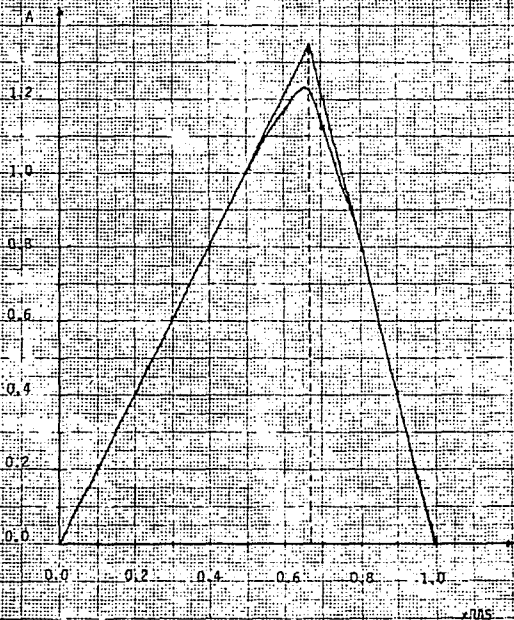
$\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$

Fig. 7.2 Método de relaciones molares
 Determinación de "n" para La^{3+} -RAS



Constante: $\text{La}^{3+} = 9.95 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $\text{pH} = 5.0$
 $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$

Fig 7.3 Método de variaciones continuas

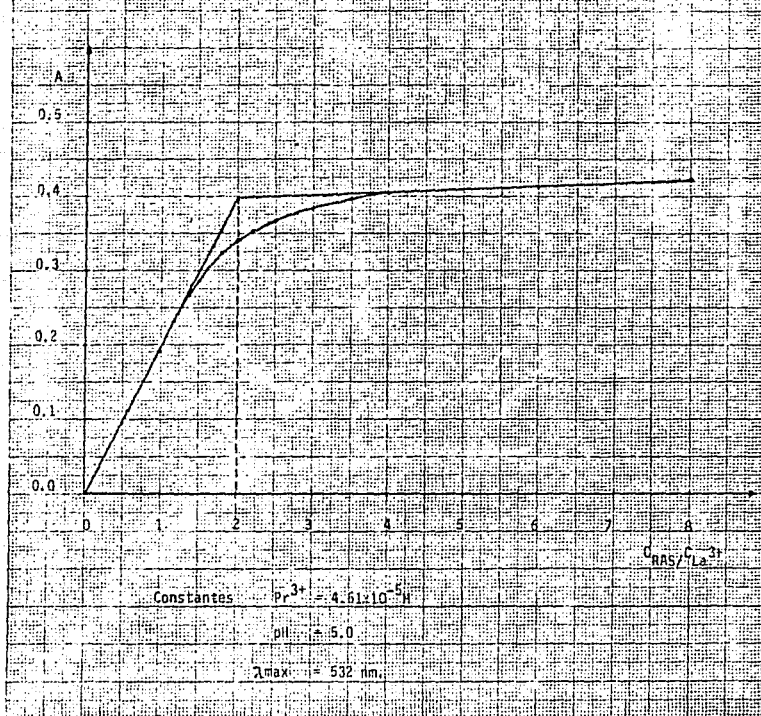
Determinación de "n" para Pr^{3+} -RAS

x/RAS = fracción mol de reactivo

Constantes: pH = 5.0

 $\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$

Fig. 7.4 Método de relaciones polares
Determinación de "n" para Pr^{3+} -PAS



nidos formen complejos con el RAS, mostrando la misma estequiometría.

7.2. Cálculo de la constante condicional de formación, K_f' .

Los datos reportados de las constantes condicionales de formación de los complejos entre los lantánidos y el RAS, son escasos, por lo que resulta interesante extender nuestro estudio al cálculo de estos parámetros.

Los valores calculados de las constantes condicionales para los complejos de RAS con La a pH de 4 es del orden de 10^8 y de 10^5 con Pr a pH 6.6. (39, 70)

En este trabajo se calcularon las constantes condicionales de formación para ambos complejos por los métodos de variaciones continuas y relaciones molares (para los detalles de cálculo de este capítulo, ver a pendiente).

Los valores obtenidos fueron, para el complejo de lantano, $\log K_f = -10.65 \pm 0.01$ y para el complejo de praseodimio $\log K_f = 10.3 \pm 0.01$.

Aunque el valor de $\log K_f$ para el complejo de lantano difiere del reportado, debe tomarse en cuenta que es una constante condicional de formación que depende del pH entre otros factores. El dato reportado es a pH de 4, mientras que el valor calculado aquí se hizo a pH de 5.

8. PROYECCION DEL METODO.

8. Proyección del Método

8.1. Estudio de interferencias.

Al igual que otros reactivos cromogénicos que se han aplicado al estudio de los lantánidos, el Rojo de Alizarina S no es selectivo hacia los elementos individuales de este grupo. Afortunadamente esta limitación del método se puede superar, ya que las interferencias pueden ser eliminadas por diversas formas. Estas formas pueden ser por reacciones de precipitación, enmascaramiento y reacciones de oxidación-reducción. Asimismo, se pueden separar por intercambio iónico o extracción líquido-líquido.

En la literatura se ha mencionado el estudio de una gran cantidad de reacciones interferentes, tanto aniones como cationes. (39, 62, 63, 67, 68). Sin embargo, no se han reportado datos sobre los límites de tolerancia en concentraciones.

En este trabajo, se efectuó un estudio de varias interferencias, Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Ni^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} .

El desarrollo se realizó en la siguiente forma; se preparó una solución muestra para cada una de ellas, con su respectivo blanco. A la solución muestra conteniendo una cantidad conocida y constante de La^{3+} se le adicionó pequeñas cantidades conocidas del ión interferente en cuestión.

Se hicieron las correspondientes lecturas de absorbancia y se calculó la desviación, como coeficiente de interferencia C.I. en porcentaje. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.1.

Tabla B.1 Efecto de iones interferentes. (cationes).

Ion	Concentración (ppm)	C.I. %
Fe ³⁺	0.01	0.82
	0.10	3.45
	0.28	4.20
	0.56	4.95
	0.84	8.75
Al ³⁺	0.0056	1.27
	0.0112	4.58
	0.0224	4.60
	0.028	5.60
	0.056	7.38
Zn ²⁺	0.40	0.00
	0.66	2.26
	1.32	3.24
	1.98	5.12
In ³⁺	0.092	7.41
	0.231	8.54
	0.462	10.71
Ni ²⁺	0.012	1.74
	0.04	2.46
	0.08	2.48
	0.10	4.12
	0.20	6.82
	0.40	9.17

Tabla 8.1 Efecto de iones interferentes (aniones) continuación.

Ion	Concentración (ppm)	C.I.%
$C_2O_4^{2-}$	0.214	0.26
	0.430	0.78
	0.536	1.30
	1.608	5.45
	2.144	7.27
	4.288	11.43
F^-	0.034	1.28
	0.080	1.53
	1.680	3.27
	3.360	7.89
	5.040	8.55
	6.720	10.47
PO_4^{3-}	0.034	0.00
	0.155	0.00
	1.94	1.69
	5.82	3.10
SO_4^{2-}	0.04	0.00
	5.88	0.00
	9.81	2.88
CO_3^{2-}	4.96	0.00
	9.92	2.51
	14.88	3.27
	19.84	3.27

Las concentraciones empleadas de lantano fueron de 6.94 ppm. para el caso de Fe^{3+} y Al^{3+} y de 6.34 ppm. para el resto de los casos.

Una revisión de la tabla 8.1, muestra que para el caso de los catio - nes, el Fe^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} y Ni^{2+} interfieren a todas las concentraciones. - El que muestra una mayor interferencia es el In^{3+} , seguido por Ni^{2+} y - Fe^{3+} . De estos iones, el cinc es el que presenta una interferencia menor ya que ésta es nula a una concentración de 0.4 ppm. A concentraciones de 2 ppm. su efecto es ya importante. Todos tienden a aumentar los valores - de absorbancia.

En el caso de los aniones, los oxalatos y los fluoruros interfieren a todas las concentraciones, mientras que los carbonatos y los sulfatos - prácticamente no interfieren, ya que para una concentración de 3 y 1.5 - veces respectivamente la concentración del lantano, sus coeficientes de - interferencia son apenas 3.27 y 2.88%. Los fosfatos comienzan a interfe - rir a partir de una concentración de 2 ppm y el C.I. a 5.82 ppm es de só - lo un 3.1%. Todos tienden a aumentar los valores de absorbancia, excepto los oxalatos que son los únicos que la disminuyen.

8.2. Aplicación del método a otros elementos lantánidos.

Aunque el reactivo utilizado en este trabajo, el Rojo de Alizarina S, (RAS), se aplica solo a lantano y praseodimio, puede ser empleado para - la determinación del resto de los elementos del grupo. (62). Asimismo - puede ser empleado para la determinación de otros elementos de la tabla - periódica como son Al, Th, V, Zr, Ca, UO_2^{2+} , Sc, (46, 52, 53, 54, 55, 58, 60, 65, 66).

Una de las finalidades del método, es su aplicación futura a la de - terminación de Tierras Raras contenidas en muestras tales como aleacio - nes, minerales y productos de fisión nuclear.

Un aspecto muy interesante del método a desarrollar en el futuro, es-

el empleo de agentes surfactantes, lo cual se puede considerar como una continuación y complementación de este trabajo. Esto sin duda es muy importante, ya que es necesario contar con diversos métodos que permitan resolver de la mejor forma los problemas que en este campo haya que solucionar.

9. CONCLUSIONES.

9. Conclusiones.

El estudio de los lantánidos constituye una actividad muy importante, debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen estos elementos en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. En México este campo es relativamente nuevo, sin embargo, existen ya diversas instituciones que han iniciado una labor de investigación para la determinación y separación de estos elementos, para su posterior aplicación.

El método desarrollado en este trabajo constituye una buena alternativa para el estudio de los lantánidos, ya que no es caro, se efectúa rápidamente, proporcionando una alta sensibilidad. Aunque se tiene una limitación del método por no ser selectivo hacia los elementos individuales de los lantánidos, puede ser mejorado por el uso de agentes enmascarantes y ajustes en las condiciones de pH.

Las interferencias pueden ser eliminadas por el uso de algunos métodos de separación como los mencionados en capítulos anteriores.

Para la determinación de los elementos en grupo, se puede tomar el promedio de las condiciones óptimas de pH, concentración de reactivo y de longitud de onda de máxima absorbancia, los cuales difieren muy poco.

La concentración empleada del RAS fué de cuatro veces la del ion metálico. La relación metal:RAS en la molécula de los complejos formados es de 1:2. Las constantes condicionales de formación son muy superiores a 1.0, lo cual demuestra que la reacción es cuantitativa.

10. APENDICE.

10. Apéndice.

A. Propiedades de los lantánidos.

Tabla IA. Propiedades físicas.

B. Espectros de absorción.

Fig. 1B. Espectro de absorción del RAS.

Fig. 2B. Espectro de absorción conjuntamente del RAS, del complejo La(III)-RAS y del complejo Pr(III)-RAS .Fig. 3B. Punto isobéptico del complejo de La(III)-RAS .C. Determinación de la relación Metal:Ligando de los complejos de La(III) y Pr(III) con RAS.

Fig. 1C (a) y 1C (b) Método de variaciones continuas.

Fig. 2C (a) y 2C (b) Método de relaciones molares.

D. Cálculo de la constante condicional de formación de los complejos de La(III) y Pr(III) con RAS.

1D. Método de variaciones continuas.

2D. Método de relaciones molares.

E. Cálculo de la concentración mínima detectable por el método.

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras.

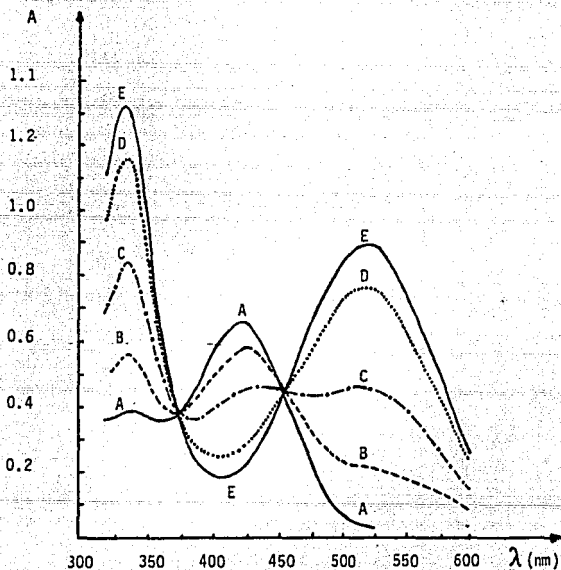
Elemento	Símbolo	No. atómico	Peso atómico	Densidad a 20 °C (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Lantano	La	57	138.91	6.174	920	3470
Cerio	Ce	58	140.12	6.771	795	3468
Praseodimio	Pr	59	140.90	6.782	935	3127
Neodimio	Nd	60	144.24	7.004	1024	3027
Samario	Sm	62	150.35	7.536	1072	1900
Europio	Eu	63	151.96	7.259	826	1439
Gadolinio	Gd	64	157.25	7.895	1312	3000
Terbio	Tb	65	158.92	8.272	1356	2800
Disprosio	Dy	66	162.50	8.536	1407	2600
Holmio	Ho	67	164.93	8.803	1461	2600
Erbio	Er	68	167.26	9.051	1497	2900
Tulio	Tm	69	168.93	9.332	1545	1727
Yterbio	Yb	70	173.04	6.977	824	1427
Lutecio	Lu	71	174.97	9.842	1652	3327

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras (continuación).

Calor de vaporización (Kcal/mol)	Cap. calorífica a 20 °C (Kcal/mol.grado)	Coef. de expansión lineal a 400 °C ($\times 10^{-6}$)	Conductividad térmica (cal/cm.seg.grado)
99.5	6.65	8	0.033
95.0	6.89	7	0.026
79.0	6.45	6	0.028
69.0	7.20	8	0.031
46.0	6.49	-	-
42.2	6.00	26	-
80.9	11.20	8	0.021
70.0	6.54	10	-
69.8	6.72	12	0.024
68.0	6.45	9	-
73.6	6.65	11	0.023
58.4	6.45	12.6	-
41.5	6.00	31	-
77.0	6.45	12.5	-

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras (continuación).

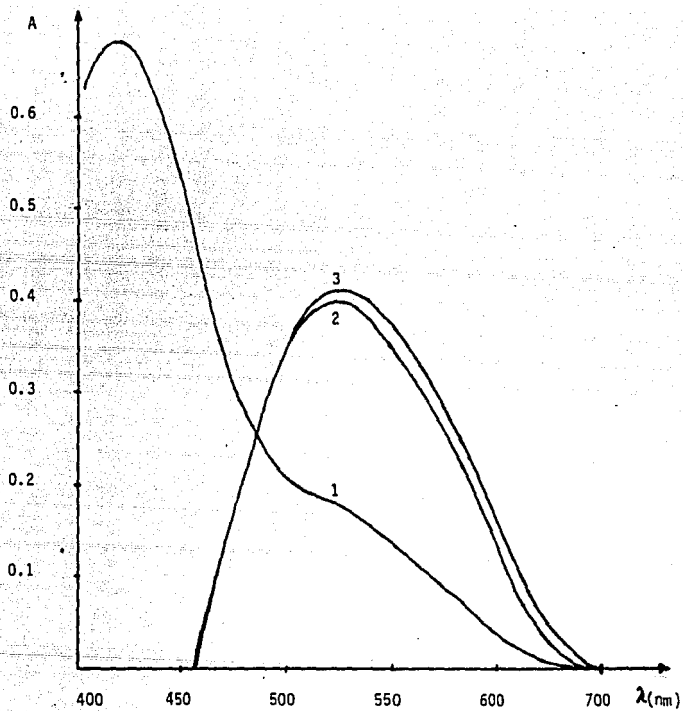
Resistividad esp. a 18 °C($\times 10^{-6}$)(ohm.cm)	Potencial de electrodo (V)	Sección eficaz de cap- tura*neutrónica (barns)	Calor de fusión (Kcal/mol)
56.8	- 2.4	8.9	1.6
75.3	- 2.3	0.7	2.2
68.9	- 2.2	11.2	1.65
64.3	- 2.2	44.0	2.6
58.0	- 2.2	6'500.0	2.6
81.3	- 2.2	4'500.0	2.0
140.5	- 2.2	44'000.0	3.7
-	- 2.2	44.0	3.9
56.0	- 2.2	1'100.0	3.8
87.0	- 2.1	64.0	4.1
107.0	- 2.1	166.0	4.1
79.0	- 2.1	118.0	4.4
27.0	- 2.1	36.0	1.5
79.0	- 2.1	108.0	4.5

Fig. 1B Espectros de absorción del RAS = $f(\text{pH})$ (51)

En todos los casos $C_{\text{RAS}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

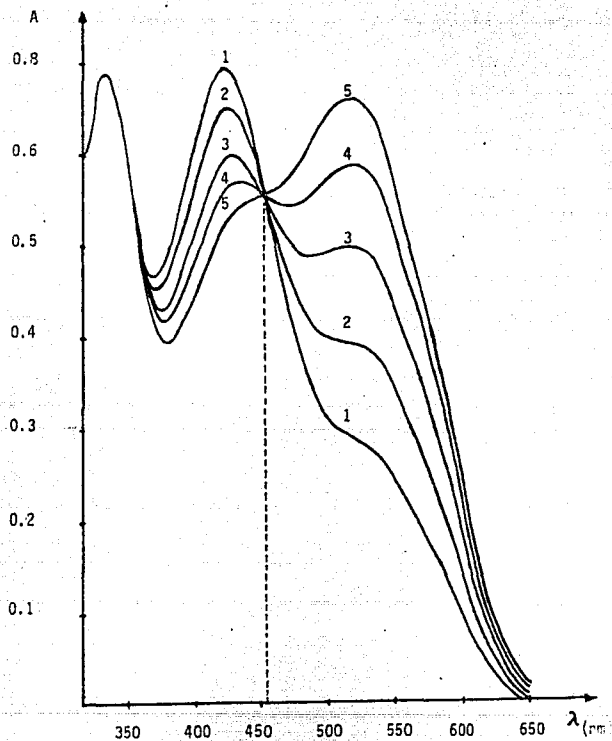
curva	pH
A	2.82
B	5.06
C	5.66
D	6.48
E	7.30

Fig. 2B



- 1) RAS $C_{RAS} = 1.75 \times 10^{-4} M$
2) La^{3+} -RAS $C_{La^{3+}} = 4.4 \times 10^{-5} M$
3) Pr^{3+} -RAS $C_{Pr^{3+}} = 4.35 \times 10^{-4} M$
pH = 5.0

Fig. 3B Punto isobéptico del complejo de La^{3+} -RAS 76



En todos los casos:

$$C_{RAS} = 3.153 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5$$

Curvas:	1)	$C_{La^{3+}}$	=	$1.584 \times 10^{-5} M$
	2)	$C_{La^{3+}}$	=	$3.168 \times 10^{-5} M$
	3)	$C_{La^{3+}}$	=	$4.752 \times 10^{-5} M$
	4)	$C_{La^{3+}}$	=	$6.336 \times 10^{-5} M$
	5)	$C_{La^{3+}}$	=	$7.920 \times 10^{-5} M$

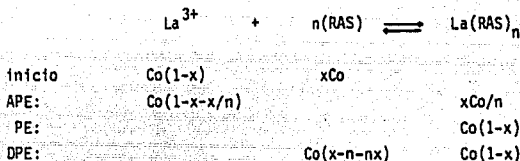
El punto isosbético a aproximadamente 454 nm nos indica la formación del complejo $La(RAS)_2$, ya que para que exista tal punto, solamente deben estar implicados dos especies.

Nota: el punto isosbético es definido como la longitud de onda para la cual dos especies en equilibrio tienen la misma absorptividad molar.

C. Métodos empleados para determinar la fórmula del complejo. Se describirá para el complejo de La(III)-RAS, ya que se procedió de la misma manera, para el complejo de Pr(III)-RAS.

1C. Método de Variaciones contínuas.

La reacción de la formación del complejo de La(III), se puede representar por la siguiente ecuación:



donde:

$$x = \frac{\text{moles de RAS}}{\text{moles de La}^{3+} + \text{moles de RAS}}$$

$$\text{moles de La}^{3+} + \text{moles de RAS} = \text{cte.}$$

n = coeficiente estequiométrico del RAS en la reacción.

APE: = antes del punto estequiométrico.

PE: = en el punto estequiométrico.

DPE: = después del punto estequiométrico.

Las expresiones para la absorbancia son:

$$A_1 = \epsilon b x \text{Co}/n \quad \text{para APE}$$

$$A_2 = \epsilon b \text{Co}(1-x) \quad \text{para PE y DPE}$$

donde, b y ϵ tienen los significados ya dados anteriormente.

En el punto de intersección de las dos funciones, ver fig. 7.1 (obtenida de datos experimentales), podemos igualar A_1 y A_2 :

$$\epsilon b x C_0 / n = \epsilon b C_0 (1-x)$$

Eliminando términos semejantes, tenemos:

$$\frac{\epsilon b C_0}{\epsilon b C_0} = \frac{(1-x)}{x/n} = 1.0$$

El punto de intersección es en $x = 2/3$. Despejando n y sustituyendo este valor de x en la ecuación, tenemos:

$$n = \frac{2/3}{1-2/3} = 2$$

Entonces, la fórmula del complejo se puede escribir como:



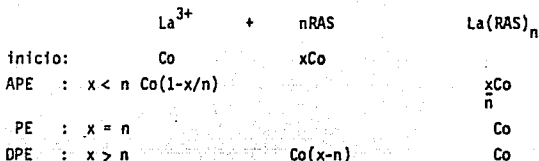
Observaciones: las soluciones muestras y sus blancos respectivos, se llevaron a un volumen total de 10ml. Las absorbancias se midieron a una longitud de onda de 520 nm.

Nota: En todos los casos se preparó un blanco para cada solución muestra y el volumen final fué de 10 ml.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

2C. Método de Relaciones Molares.

De manera similar que para el método anterior, la reacción de formación del complejo, se puede representar con la ecuación:



donde :

$$x = \frac{\text{moles de RAS}}{\text{moles de La}^{3+}}$$

Las expresiones de la absorbancia son:

$$A_1 = \frac{bx\text{Co}}{n} \quad \text{para APE}$$

$$A_2 = b\text{Co} \quad \text{para PE y DPE}$$

En el punto de intersección de las dos funciones, ver Fig. 7.2, se pueden igualar A_1 y A_2 , con lo que se tiene:

$$\frac{b\text{Co}}{b\text{Co}} = \frac{x}{n} = 1$$

El punto de intersección de las curvas es en $x = 2$, por lo tanto:

$$x = n = 2$$

$$n = 2$$

Esto es, la relación Metal:Ligando del complejo es 1:2 lo cual está de acuerdo con el método de Variaciones Continuas.

1D. Cálculo de la constante condicional de formación para el complejo de La(III) por el método de Variaciones Continuas.

El logaritmo de la constante condicional de formación y de ahí la constante, se puede calcular con la siguiente fórmula. (72).

$$\log K_f' = 0.3522 - 2 \log k + \log Y_{\max} - 3 \log (1 - Y_{\max}).$$

donde:

$$k = C_0 = C_{La^{3+}} + C_{RAS} = \text{constante}$$

$$Y_{\max} = \frac{\text{Absorbancia máxima teórica}}{\text{Absorbancia máxima experimental}}$$

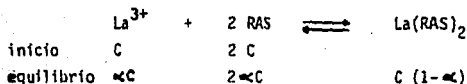
Se hizo el cálculo de la constante con tres valores diferentes de k

	k	Y_{\max}	$\log K_f'$	K_f'
1)	4.705×10^{-4}	0.9420	10.69	4.9×10^{10}
2)	3.325×10^{-4}	0.9222	10.60	4.0×10^{10}
3)	2.365×10^{-4}	0.9077	10.66	4.64×10^{10}

Haciendo un promedio de estos valores se obtiene:

$$\log K_f' = 10.65 \pm 0.01 \quad \text{y} \quad K_f' = 4.4 \times 10^{10}.$$

2D. Cálculo de la constante condicional de formación por el método de Relaciones Molares para el complejo de La(III). (20,39).



$$K_f' = \frac{C(1-\alpha)}{(\alpha C)(2-\alpha C)^2}$$

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

donde: C = concentración inicial del $\text{La}^{3+} = 9.99 \times 10^{-5}$ M.

α = grado de disociación del complejo.

A_m = absorbancia máxima (parte horizontal de la curva).

A_s = absorbancia experimental obtenido en el punto estequiométrico.

$A_m = 0.77$

$A_s = 0.71$

$\alpha = 0.078$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante condicional de formación, como se muestra a continuación:

$$K_f' = \frac{(9.99 \times 10^{-5})(1-0.078)}{(0.078)(9.99 \times 10^{-5})(2)(0.078)(9.99 \times 10^{-5})^2}$$

$$K_f' = 4.8 \times 10^{10}$$

$$\log K_f' = 10.68$$

Lo cual concuerda bastante con el resultado obtenido por el método de Variaciones Continuas.

Empleando el mismo procedimiento para el complejo de Praseodimio y -RAS se encontró que la relación M:L, es también 1:2 y el valor de la constante condicional de formación y su logaritmo son:

$$K_f' = 2 \times 10^{10} \quad \log K_f' = 10.3 \pm 0.01$$

E. Cálculo de la concentración mínima detectable por el método.

Para un número pequeño de datos, se puede emplear la t estadística, - con lo cual tenemos:

$$+t = \frac{\bar{A}_m - \bar{A}_b}{S_A} \left(\frac{N_m N_b}{N_m + N_b} \right)^{1/2}$$

donde:

\bar{A}_m = media de las medidas de absorbancia de la muestra.

\bar{A}_b = media de las medidas de absorbancia del blanco, con referencia a agua.

N_m = número de medidas de absorbancia de la muestra.

N_b = número de medidas de absorbancia del blanco.

S_A = desviación estándar del conjunto de datos de absor- bancias.

S_A se puede calcular con la fórmula:

$$S_A = \left[\frac{\sum (A_b - \bar{A}_b)^2 + \sum (A_m - \bar{A}_m)^2}{N_m + N_b - 2} \right]^{1/2}$$

Los datos obtenidos son:

Ab;	0.274	0.262	0.270	0.269	0.268
Am;	0.340	0.328	0.340	0.326	0.337

con lo cual:

$$\bar{A}_b = 0.269$$

$$\bar{A}_m = 0.334$$

$$\begin{aligned}
 S_A &= 0.00567 \\
 N_m &= N_b = 5 \\
 t &= 2.306 \quad (\text{al } 0.025 \text{ de significancia}).
 \end{aligned}$$

Con lo cual:

$$\frac{\bar{A}_m - \bar{A}_b}{S_A} = \frac{2.306}{1.581} = 1.458$$

Por lo tanto:

$$\Delta A = (\bar{A}_m - \bar{A}_b) = 0.008267$$

La concentración mínima detectable es:

$$C_m = \Delta A / b \quad (b = 1)$$

$$C_m = \frac{\Delta A}{b} = \frac{0.008267}{(8500)(1)} = 9.73 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Y finalmente:

	C_m (M)
La(III)	9.73×10^{-7}
Pr(III)	2.17×10^{-7}

11. BIBLIOGRAFIA.

11. Bibliografía.

1. González, R.
"Riqueza minera y yacimientos minerales de México".
3a. ed., México, (1956).
2. González, R.
"Reseña geológica minera general del estado de Oaxaca". Consejo de recursos naturales no renovables.,
México, (1962).
3. Salas, P.
"Carta y provincias metalogenéticas de la república mexicana". Consejo de recursos minerales. 2a. ed.,
México, (1980).
4. Zabre, R. y R. Andrade.
"Química del cerro". Publicada por los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial.
México, (1981).
5. L.A.N.F.I.
"Estudio de mercado sobre productos de minerales pegmatíticos".
México, (1975).
6. Anuario estadístico de comercio exterior de los Estados Unidos Mexicanos. S.P.P., Coordinación General de los Servicios Nacionales de Estadística, Geografía e Informática.
México, (1978).
7. Dirección General de Estadística.
Departamento de estadísticas económicas.
México, (1981).

8. Fyland, M. y E. Semenova.
Handbook of the Rare Elements. Tomo III. Radioactive Elements and Rare Earth Elements.
Boston Technical Publishers Inc.
U.S.A., (1970).
9. Flahuat, J.
Los Elements. des Terres Rares.
Masson et Cie editeurs.
París, (1969).
10. Dillard, R. y E. Goldberg.
Química. Reacciones, Estructuras y Propiedades.
Fondo Educativo Interamericano.
México, (1977).
11. Aráñez, A.
Química Analítica Cualitativa.
Mc. Graw Hill.
México, (1984).
12. Keenan, C. y J. Wood,
Química General Universitaria.
C.E.C.S.A., 2a. ed.,
México, (1978).
13. Gschneider, K.A.
Rare Earth Speciality Inorganic Chemicals: Symposium Sponsored by the División of Industrial and Engineering Chemistry, AMES Laboratory.
American Chemical Society. Special Issues Sales Department.
Washington D.C., (1981).

14. Gschneider, K.
Rare Earths. The Fraternal Fifteen.
Division of Technical Information of U.S.
Atomic Energy Commission.
U.S.A., (1968).
15. Cotton, F. y G. Wilkinson
Advanced Inorganic Chemistry.
3a. ed.
Interscience.
New York, (1972).
16. Brescia, F. et. al.
Química.
Interamericana
México. (1977).
17. Lfvshits, B. et. al.
Propiedades físicas de metales y aleaciones.
Mir.
Moscú, (1982).
18. Gschneider, K. y L. Eyring.
Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths.
North-Holland Publishing Company.
Amsterdam, (1979).
19. Sandell, E. y H. Onishi.
Photometric Determination of Trace Metals. General Aspects.
Part. I., 4a. ed.
John Wiley & Sons.
U.S.A., (1978).

20. Ayres, G.
Análisis Químico Cuantitativo.
Harla,
México, (1970).
21. Jeffrey, P.
Chemical Methods of Rock Analysis.
2a. ed.
Pergamon Press.
Great Britain, (1975).
22. Savin, S.B. "Analytical Use of Arsenazo (III)"
Talanta, (1961), 8, 673-675.
23. Kosturiak, A. and D. Kalavska, "Study of the Effect of Reaction Con-
ditions for the Spectrophotometric Determination of Microamounts of
Lanthanides of Arsenazo (III)". Chem. Zvest., (1981), 35 (2), 255 -
262.
24. Kharzoeva, S.E. and U.S. Mal'tseva, "Spectrophotometric Determina-
tion of Lanthanum and Cerium Subgroup Elements with Sulfoaza (III)-
and Antipyrine". Zh. Anal. Khim., (1979), 34 (5), 1022-1024
25. Ru-Xiu; Luo, Qing-Yae, Li, Xin-Yi. et. al. "Spectrophotometric De-
termination of lighter and Heavier Rare Earths and Yttrium by Using-
Chlorophosphonazo III". Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Hsueh Hasueh Pao.-
(1980), 1 (2), 53-60.
26. Anderson, R.G. and G. Nickless, "Heterocyclic Azo Dyestuffs in Ana-
lytical Chemistry". Analyst, (1967), 92, 200-202.

27. Krishna, M.V. and D. Satyanarayana, "An Extraction Photometric Method for the Determination of Rare Earth Using Mixed Ligands". *Mikrochim. Acta.* (1980), 1, (1-2), 97-105.
28. Shibata, S. "Solvent Extraction Behavior of Some Metal 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol Chelates". *Anal. Chem. Acta.* (1960), 22, 367-369.
29. Krishna, M.V. and D. Satyanarayana, "Extraction of Lanthanides as Mixed Ligand Complexes: A Study of Complex Formation, and Distribution Equilibriums" *Indian J. Chem.*, (1981), 29, (6), 588-591.
30. Kuznik, B. "Solvent Extraction of Certain Rare Earth Metal Ions with 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol (PAN). *J. Inorg. Anal. Chem.*, (1981), 43, (13), 3363-3368.
31. Shibata, S. "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol". *Anal. Chem. Acta.* (1961), 25, 348-359.
32. Danuta, P. "Xilenol Orange for Spectrophotometric Determination of Rare Earths Elements". *Anal. Chem.*, (1963),
33. Kailash, N.M. and K.D. Arun, "Photometric Determination of Rare Earths Metals with Xilenol Orange". *Chemist Analyst*, (1964), 53, (4), 105-106.
34. Svoboda, V. and V.Chromy, "Reactions of Metallochromic Indicators - en Micelles-III. Spectrophotometric Determinations of Micro Amounts of Lanthanum with Xilenol Orange" *Talanta*, (1966), 13, 237-244.
35. Zielins, S.K. and L. Lomozik, "Use of Methylthymol Blue for the Determination of Some Lanthanides". *Wybrane Zayadnienia Chem. Przem.*, (1977), — 155-162.

36. Wet, W.J. and G.B. Behrens, "A Highly Sensitive Spectrophotometric Method for The Determination of Rare Earths and Nickel". *Anal. Chem.* (1968), 40 (1), 200-202.
37. Kailash, N.M. and K.D. Arum. "Absorptiometric Study of the Chelates Formed Between the Lanthanides and Xilenol Orange". *Mikrochim. Acta.* (1968), 5, 1059-1065.
38. Serdyuk, L.S. and V.S. Smirnoya, "Spectrophotometric Study of the Reactions of Cerium, Lanthanum and Yttrium with Xilenol Orange", *Zh. Anal. Khim.* (1964), 19, (4) 451-456.
39. Sangal, S.P. "Lanthanum-Alizarina Red S Chelate". *Microchem. J.*, (1965), 9, 26-37.
40. The Merck Index. An Encyclopedia of Chemical and Drugs. Merck & Co., Inc. 9a. ed. New York, U.S.A. (1976).
41. Dorta, S.Y., H. Hurzeler, and W.T. Treadwell, "Stoichiometric and Extinction of Solutions of the Alizarin Lakes of Cations in the T-Series. X.X. *Helv. Chim. Acta.* (1951), 34, 797-800.
42. Sarma, D.V.N. and R. Raghava, "Alizarin Red S, a Reagent for Thorium. A Gravimetric, Colorimetric and Spectrophotometric Study". *Anal. Chim. Acta.* (1955), 13, 142-149.
43. Kuhn, H., "Free Electron Model for Absorption Spectra of Organic Dyes". *J. Chem. Phys.* (1948), 16, 840-841.
44. Mukherji, A.K., and A.K. Dey, "Structure of Alizarin 3-Sulphonate Chelate of Bivalent Metals". *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, (1958), 1, 23-27.

45. Sacconi, L., "The Determination of the Apparent Dissociation Constants of Mononitroquinol, 2,6-Dinitroquinol and 3-Alizarin Sulphonic Acid". J. Phys. Chem. (1950), 54, 829-841.
46. Atack, F.W., J. Soc. Chem. Ind., (1915), 34, 936. (ref. 51).
47. Germuth, F.G. and C. Mitchel, AM. J. Pharm., (1929), 101, 46. (ref. 51).
48. Cholak, J. D.M. Hubbard, and R.V. Soty, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. - "Determination of Aluminium in Biological Material" (1943), 15, 57-60.
49. Musakin, A.P. Zabdskaya L., (1934), 2, 1085; Z. Anal. Chem. (1936); - 105, 351; J. Appl. Chem. Russ., (1928), 2, 1340. (ref. 51).
50. Haywood, F.W., F. Harrison, and A.A.R. Wood. J. Soc. Chem. Ind., - "Rapid Photometric Determination of Cobalt in Steels Using Nitroso-R-Salt"., (1943), 62, 187.
51. Parker, C.A. and Goddard, A.P., "The Reaction of Aluminium Ions with Alizarin-3-Sulphonate with Particular Reference to the Effect of Addition of Calcium Ions". Anal. Chim. Acta, (1950), 4, 517-535.
52. Eberle, A.R. and R.W. Lerner, "Separation and Determination of Scandium: Spectrophotometric Method Using Alizarin Red S". Anal. Chem. (1955), 27, 1551-1554.
53. Venkateswarlu, K.S. and BH. S.V. Raghava.R. "Uranyl-Alizarin Red S Complex. A Spectrophotometric Study". Anal. Chim. Acta. (1955), 12, 79-82.
54. Venkateswarlu, K.S. and BH. S.V. Raghava R. "Alizarin S a Reagent for Thorium. A Gravimetric and Spectrophotometric Study". Anal. Chim. Acta. (1955), 12, 142-149.

55. De Boer, J.H., *Reac. Trav. Chim.*, (1925), 44, 1071, (ref. 51).
56. Yoe, J.H. and Overholser, L.G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* "Detection of Zirconium with 5-Chlorobromanine Acid"., (1943), 15, 73.
57. Green, D.E., "Colorimetric Microdetermination of Zirconium". *Analyt. Chem.* (1948), 20, 370.
58. Guberly, O. and A. Jacoby, "Zur Colorimetrischen Bestimmung von Zirkonium mit Alizarin-S". *Helv. Chim. Acta.* 38, (1955), 1024-1032.
59. Parissakis, G. and J. Kontoyannakos, "Structure of the Zirconium-Alizarin S Complex in Relation to pH Changes". *Anal. Chim. Acta.* - (1963), 29, 220-226.
60. Zittel, H.E. and T.M. Florence, "Voltammetric and Spectrophotometric Study of the Zirconium-Alizarin Red S Complex". *Anal. Chem.* - (1967), 39, 320-326.
61. Dragulesco, C., T. Simonescu, and S. Policec. "Extraction of the Zirconium-Alizarin S Complex with Butanol". *Talanta* (1964), 11, 747-755.
62. Rinehart, R.W. "Spectrophotometric Determination of Some Rare Earths and Yttrium with Alizarin Red S". *Anal. Chem.* (1954), 26, 1820-1822.
63. Kowashime, T., H. Ogawa and H. Hamaguchi, "Spectrophotometric Study of the Complex of Lanthanum and Alizarin Red S". *Talanta* (1961), 8, 552-556.
64. Munshi, K.N., S.N. Sinha and S.P. Sangal, "Metal Chelates of Rare Earths. Composition, Stability and Analytical Applications of Alizarin Red S Chelates of Scandium-Yttrium". *Microchem. J.* (1963), 7, - 473-484.

65. Sanyal, P. and S.P. Mushran, "Composition, Stability and Structure of the Vanadium (IV)-Alizarin Red S Complex". *Anal. Chim. Acta.* (1966), 35, 400-403.
66. Sangal, G., S.P. Sangal, and S.P. Mushran, "Complexometric Determination of Thorium (IV) with 4-(2-Pyridylazo) resorcinol, Alizarin - 3-Sulfonate and Sulfohydroxy Dimethyl fuchsine Dicarboxylic Acid as Indicators". *Microchem. J.* (1966), 11, 513-516.
67. Saigal, S.P. "Dosage Complexométrique D'yttrium(III) en Présence de Rouge D'alizarine S, de Thoron et de Murexide Comme Indicateurs". *Chim. Analyt* (1965), 42, (11). 596-598.
68. Sangal, S.P. "Alizarin 3-Sulfonate as a Chromogenic Agent in the Microdetermination of Lanthanum(III); A Spectrophotometric Study". *Microchem. J.* (1967), 12, 321-323.
69. Serdyuk, S. and M.F. Silich, "A Spectrophotometric Study of the Lanthanum Chelate of Alizarin Red S". *Izvest. V.U.Z.M.V.O.S.S.S.R., - Khim. Teknol* (1962); 5, 38; *Chem. Abst.* (1963), 19, 1372.
70. Akhemendli, M.K., D.A. Efendief, and S.R. Alieva, "Complejos Trivalentes de Pr³⁺ con Naranja de Xilenol y Rojo de Alizarina S". *Uch.-Zap. Azerb. Gis. Univ. Serv. Khim. Nauk* (1965), 1, (3-10); *Chem. Abst.* (1966), 62, 6707.
71. Vosburgh, W.C. and G.R. Cooper, "Complex Ions. The Identification of Complex Ions Solution by Spectrophotometric Measurements". *J. Am. Chem. Soc.* (1941), 63, 437-442.
72. Likussar, W. and D.F. Boltz, "Theory of Continuous Variations Plots and New Method for Spectrophotometric Determination of Extraction and Formation Constants". *Anal. Chem.* (1971), 43, (10), 1265-1272.

73. Adsul, J.S. And P.S. Ramanathan, "Some New Approaches to the Deviation of the Molar Absortivity and Formation Constant of a Complex - from Continuous Variations Data". Anal. Chim. Acta. (1978), 101, - 157-167.