

19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química



QUIMICA DEL CERIO
(MONOGRAFIA)

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
p r e s e n t a
RUTH VIRGINIA ANDRADE CARAVEO

México, D. F.

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

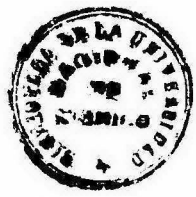
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

CLAS Tesis

AGE _____

FECHA 1975

PROG Mit-19



QUIMICA

JURADO

PRESIDENTE: NICOLAS JAIMES VILLAFAÑA
VOCAL: ALBERTO OBREGON PEREZ
SECRETARIO: ALICIA BENITEZ R. de ALTAMIRANO
1er SUPLENTE: IRMA AGUILERA ORTIZ
2o. SUPLENTE: ENRIQUE CURIEL REYNA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE GEOLOGIA

SUSTENTANTE:

(Ruth Virginia Andrade de Caraveo)
RUTH VIRGINIA ANDRA DE CARAVEO

ASESOR DEL TEMA:

(Alberto Obregon Perez)
ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.

A mis padres Manuel Andrade Santamaría
y Ana María Caraveo de Andrade con agra
decimiento por el apoyo que siempre me -
han dado desinteresadamente.

A mis hermanos con cariño

A mis maestros en general,
y en especial al Ing. Alberto
Obregón Pérez.

Deseo agradecer de manera especial al Sr. Q.M. Hugo Zabre Ramírez por los datos y conocimientos con los que colaboró para el desarrollo de mi Tesis.

S U M A R I O

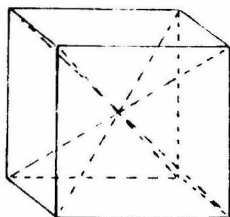
	Pág.
I.- INTRODUCCION	1
HISTORIA	2
II.- MINERALOGIA Y OCURRENCIA	4
III.- IDENTIFICACION	7
Análisis cualitativo.	9
IV.- ANALISIS CUANTITATIVO	10
a) Determinación gravimétrica	11
b) Determinación volumétrica	14
c) Método espectrográfico	16
d) Determinación fotométrica	17
e) Determinación colorimétrica	19
V.- CONSIDERACIONES PARA LA SEPARACION DEL ELEMENTO DEL RESTO DE LAS TIERRAS RARAS	22
a) Configuración electrónica de átomos e iones triplo- sitivos derivados	24
b) Relaciones de tamaño y sus consecuencias	27
SEPARACION DEL CERIO DEL RESTO DE LAS TIERRAS RARAS	29
METODOS CLASICOS:	
a) Cristalización fraccionada	30
b) Precipitación fraccionada	32
c) Reacciones térmicas	34
METODOS MODERNOS:	
a') Intercambio iónico	34
b') Extracción líquido-líquido	36
OBTENCION DEL CERIO A PARTIR DE SUS MINERA- LES	39

	Pág.
VI.- METALURGIA	44
ELECTRODEPOSICION COMERCIAL	57
a) Abastecimiento de materia prima	58
b) Producción de cerio comercial	60
c) Usos corrientes del cerio	62
d) Descubrimientos de laboratorio	63
e) Propiedades físicas del metal cerio	68
f) Propiedades químicas del metal cerio	75
VII.- PRINCIPALES ALEACIONES	77
Aleaciones binarias	78
APLICACIONES DEL CERIO EN ALEACIONES FERROSAS Y NO FERROSAS	85
VIII.- COMPUESTOS	88
USOS DE LOS COMPUESTOS DEL CERIO	93
IX.- ASPECTO ECONOMICO	95
X.- CONCLUSIONES	96
XI.- BIBLIOGRAFIA	98

- - - -

Radio Covalente: 1.65 A
 Radio Atómico : 1.81 A
 Radio Iónico : 1.11 A (Edo. de Oxidación + 3)
 Radio Iónico : 1.01 A (Edo. de Oxidación + 4)
 Energía de Ionización: 159 kcal/g-mole
 Vol. Atómico : W/D : 21.0
 Electronegatividad: 1.1 (Pauling's)
 Calor de Vaporización: 95 kg-cal/g-ATOM.
 Calor de fusión : 1.2 kg-cal/g-ATOM.
 Conductancia eléctrica: 0.013 (microhms)⁻¹
 Conductancia térmica: 0.026 cal/cm²/cm/°C/sec.

C r i s t a l



Calor específico : 0.042 cal/g/°C
 N° atómico : 58
 Edos. de oxidación: 3⁺, 4⁺
 Punto de ebullición: 3468 °C
 Punto de fusión : 795 °C
 Densidad : 6.67 g/ml
 Edo. física del elemento : sólido (condiciones normales)
 Estructura electrónica:

1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 5s², 5p⁶, 4f², 5d⁰, 6s²

Peso atómico : 140.12
 Isótopos radioactivos: 141 (32d) partículas beta - rayos gamma
 143 (33h) " " " - " " " "
 144 (285d) " " " - " " " "

Diferencia electronegativa: 1.1
 Porcentaje carácter iónico: 26
 Propiedad ácido-base : básico.

I.- INTRODUCCION

El grupo de elementos conocido como "tierras raras" está siendo estudiado desde hace 160 años aproximadamente. Ni son tierras, ni son raros, pues abundan en la superficie terrestre solo -- que ampliamente distribuidos y se conocen pocas acumulaciones de -- sus minerales, por tal razón se ha conservado el nombre que identificó estos elementos en un principio.

Durante los primeros años no se les encontró aplicación al guna, situación que se prolongó 125 años, en los cuales se les encontraron pocas aplicaciones industriales, pero hoy se les ha ido u tilizando cada vez más y se prevén usos importantes para un próximo futuro.

La mucha similitud de sus propiedades en soluciones acuosas y los tediosos métodos de separación hacen que los elementos y compuestos de las tierras raras sean de alto precio además de difíci les de obtener comercialmente. Una consecuencia de ello ha sido que hasta muy recientemente la mayoría de los estudiantes de las -- carreras de las Ciencias Químicas han recibido poca información so bre dichos elementos por lo que se les dedica poca atención.

Las verdaderas tierras raras son los elementos en la Ta-- bla Periódica comprendidos entre los números atómicos 58 al 71 inin

clusive. En los elementos de esta parte de la Tabla Periódica, a medida que la carga del núcleo aumenta, los electrones tienden a llenar el subnivel 4f interior. Como este subnivel puede alojar 14 electrones, se concluye que son 14 los verdaderos elementos de las tierras raras. Asociados a ellos se encuentran los elementos Lantano (n.at.57), Itrio (n.at.39) y Escandio (n.at.21). (1)

El elemento que encabeza la serie de las tierras raras es el Cerio (n.at.58), cuya química se describe en este trabajo.

H I S T O R I A.-

En 1826, Mosander trató el cloruro de cerio con hidróxido de potasio, y al producto obtenido lo lavó con alcohol, con lo que quedó un residuo pardo que al frotarlo se ponía gris. En 1842, Beringer lo separó en forma pulverulenta calentando cloruro de cerio con sodio en un tubo de vidrio cerrado por un extremo. Wohler en 1867 obtuvo granos de hasta 60 miligramos de cerio puro. Moldenhauer obtuvo aleaciones cerio-calcio con 12% de cerio por reducción del tetrafluoruro de cerio con calcio. Como casi al mismo tiempo había una reducción de óxido férrico, salía una aleación de ferrocerio con 40% de cerio, sin calcio. Empleando calcio y aluminio como reductores llegó a obtener rendimientos hasta del 60%. En 1932, el Dr. Oknofer y colaboradores propusieron redu-

cir los metales fácilmente oxidables como el cerio por medio del calcio y trioximetileno que se añadía a la mezcla - entre el 5 y 10%, el cual con el calor se transformaba en formaldehído, y a los 500°C se producía $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, creándose una atmósfera reductora.

Los metales obtenidos contenían muy poco oxígeno. Tales experimentos no tuvieron éxito pues el cerio se oxidaba a alta temperatura en presencia del anhídrido carbónico, y - con el hidrógeno forma un hidruro. Por otro lado el calcio era tan caro que tenía mas valor que los productos obtenidos.

Bunsen, Hillebrand y Norton lograron obtener pequeñísimas cantidades de metales de las tierras del grupo del cerio.

En 1888 Borchers simplificó el procedimiento de electrólisis sometiendo a la misma una mezcla de cloruros de tierras ceríticas fundidas con cloruros de sodio y potasio en crisol de fierro.

En 1901, Stockem, discípulo de Borchers siguió los ensayos de su maestro empleando aparatos donde el electrolito se mantenía fundido por la propia corriente de electrolización, lo que impedía que el fierro y el silicio del crisol se combinaran con el cerio obtenido, pues en el crisol se formaba una costra de sales sin fundir que servía de aislamiento.

Muthmann, Weiss y Hofer emplearon hornos con el mismo principio que Stockem, logrando excelentes resultados, obteniendo hasta 29 gramos de cerio. (2)

Estos trabajos fueron siendo más fructíferos a partir de - 1860, año en que Kirchoff y Bunsen establecieron las leyes fundamentales del análisis espectral, creando así un medio auxiliar importante para la separación y obtención de las tierras nobles en estado puro. Anteriormente solo se podía comprobar el avance de las purificaciones por la determinación difícil de los equivalentes, pero con el estudio de los espectros de absorción se tuvo un medio excelente de - comprobación de la separación progresiva de las tierras ceríticas que daban sales coloridas. Más tarde, con el estudio de los espectros de emisión sobre todo en la región ultravioleta del espectro se comprobó que también las tierras incoloras dan espectros característicos. (3)

II.- MINERALOGIA Y OCURRENCIA (4) (5)

El cerio siempre se presenta acompañado de las demás tierras raras, torio, itrio, y a veces escandio. Los minerales más - importantes se describen como sigue:

a).- Monacita.- (Ce, La, Y, Th) PO₄.

Cristalografía. Monoclínico; prismático.- Los cristales son raros y pequeños, a menudo aplanados en

(100) o alargados paralelamente al eje b. Usualmente en masas granulares, frecuentemente como arenas.

Propiedades físicas. Clivaje pobre (100). Dureza 5 a 5.5, peso específico 5 a 5.3, lustre resinoso, color amarillo a café rojizo, translúcido.

Composición. Es un fosfato de metales de las tierras raras, conteniendo torio en pocos porcentajes - en algunas especies, llegando a 20% en otras. La sílice se encuentra usualmente y se ha considerado que el torio esté como ThSiO_4 .

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

Los más grandes depósitos se encuentran en las arenas de Espirito Santo y Bahía, Brasil; en las costas de la India y Australia. Un cuerpo de monacita granular masivo, se encuentra en Van Rhynsdorp, Cape Province, Africa del Sur. En Norteamérica se en-

cuentra en Carolina del Norte, tanto como arenas o gneises, y en las arenas de Florida.

b).- Alanita (u Ortita).- $X_2Y_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$.

Cristalografía. Monoclínico; prismático. Hábito si milar a la Epidota. Comúnmente masivo y granular. Propiedades físicas. Dureza 5.5 a 6. Lustre sub-- metálico a resinoso. Color café a negro brea. A menudo cubierto con un producto de alteración amarillo-café. Subtranslúcido, a través de fillos delgados transmite la luz. Ligeramente radioactivo.

Composición. Es un silicato de composición variable donde X = Ca, Ce, La, Na y Y = Al, Fe, Mn, Be, y Mg. Ocurre como mineral accesorio en muchas rocas ígneas tales como granito, sienita, dionita y pegmatitas. Frecuentemente se asocia con epidota. Ha sido encontrado como mineral de contacto en calizas y en algunos cuerpos magnéticos. Localidades notables es tán en Miask, Montes Urales, URSS; Greenland; Falun, Ytterby y Sheppsholm, Suecia; y Madagascar. - En Norteamérica se encuentra en Moriah, Monroe y Edenville, New York; Franklin, New Jersey; Amelia Court House, Virginia; y Barringer Hill, Texas. Se nombró Alanita en honor a Thomás Allan.

c).- Bastnasita.- (Ce, La) FCO_3 . (6) (7)

Cristalografía. Tetragonal; prismático. Cristales - euhédricos.

Propiedades físicas. Buena exfoliación basal, birrefringencia mayor que la de la monacita y mayor dispersión, mostrando diferentes contornos cristalinos.

Composición. Es un fluorocarbonato de Ce y La, con cantidades variables de neodimio y praseodimio, algo de torio, samario, gadolinio y europio. Efervesce con HCl, lo que lo distingue de la xenotima.

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

III.- IDENTIFICACION

El cerio, ya que se encuentra en el grupo de las tierras raras es relativamente fácil de detectar. El grupo tiene dos reacciones importantes como son la precipitación total con el ácido oxálico, formando oxalatos insolubles en ácidos diluídos. Con el ácido fluorhídrico forman fluoruros insolubles. Con éstas reacciones se logra la separación de las tierras raras de los demás elementos, excepto del torio que presenta las mismas reacciones. El hecho de ser cuantita-

vamente precipitado el cerio con hidróxido de amonio hace posible separarlo de las tierras de metales alcalinos y el magnesio. Su hidróxido es insoluble en hidróxidos de sodio y potasio, propiedad que debe aprovecharse para separaciones de otros elementos.

Espectrográficamente el cerio se detecta fácilmente por medio de las siguientes líneas espectrales: 4012,39 y 4040,76 Å. (8)

Químicamente, ya separado como oxalato junto con los demás elementos afines, el cerio tiene fácil detección, a diferencia de los demás elementos del grupo: a una solución con cerio, se le añade hidróxido de amonio hasta casi precipitación del cerio y se le añade unas gotas de peróxido de hidrógeno. Si la solución adquiere color rojo naranja es indicativo de la presencia de poco cerio. Si hay demasiado cerio se formará un precipitado del mismo color rojo naranja.

En la marcha de un análisis debe cuidarse no confundirlo con el aluminio, pues siendo el pH de precipitación de 6.5 a 7.5 para el hidróxido de aluminio, también precipitará el cerio que principia a precipitar a un pH de 3.4. Los hidróxidos y óxidos de cerio y aluminio son del mismo color.

Es tan variada la ocurrencia del cerio en la naturaleza que no se puede decir que haya un método de ataque que cubra todos o la mayor parte de los minerales en que se presenta. Aquí es donde el

juicio del analista juega un papel importante para hacer una combinación de procedimientos comunes en análisis mineral.

Análisis cualitativo: Antes de proceder al análisis cuantitativo debe obtenerse toda la información posible sobre la composición cualitativa de la muestra a analizar, ya que esto determinará el curso del análisis cuantitativo. Desafortunadamente a menudo se carece de la información preliminar debida, lo que lleva a errores analíticos, ya sean grandes o pequeños. Aunque hay una serie de minerales de cerio de composición relativamente simple y ataques ácidos — también simples, es tal la variedad de formas en que se presenta, — que surgen grandes dificultades. (9)

El ácido nítrico es poco usado en ataque de minerales ceríticos, sin embargo tal vez sea un medio específico para los siguientes minerales: uraninita, bröggerita, cleveíta, nivenita, pitchblenda y tobianita, ya que los disuelve completamente al mismo tiempo que oxida al uranio tetravalente al estado hexavalente. Algunos silicatos son — descompuestos más o menos fácilmente con ácido clorhídrico. Otros minerales se atacan bien con ácido fluorhídrico, tal como la samarskita, y casi todos responden a la fusión con sulfatos de metal alcalino. Este ataque es usualmente restringido a los columbatos, tantalatos, y titanatos libres de sílice. Los minerales que contienen boro, fluor ó silicio se atacan con una fusión alcalina. La mayoría de los

minerales se atacan algo con ácido sulfúrico. Algunos como la monacita y la xenotima y cerita requieren un prolongado tratamiento con ácido sulfúrico a 200°C, ó más.

Los minerales con alto contenido de fósforo requieren una o dos fusiones con un álcali, así como algunos minerales que tienen boro o fluor.

Probablemente todos los minerales se ataquen con una fusión con piro-sulfato de potasio o sodio, pero este ataque al igual que con ácido sulfúrico, se lleva a cabo más bien para el análisis de torio.

A veces en análisis comercial se usa atacar con hidróxido de sodio o peróxido, pero ninguno tiene las ventajas del carbonato de sodio en análisis general, ya que este último tiene mayor pureza, y los hidróxidos atacan fuertemente los recipientes de fusión.

Una vez puesta la muestra en solución el cerio puede ser separado para su determinación cuantitativa oxidándolo al estado tervalente y precipitándolo con yodato de potasio. (9)

IV.- ANALISIS CUANTITATIVO

La determinación individual del cerio es uno de los pocos procesos en la química de las tierras raras, que sea razonablemente exacto. Puede ser separado de todos los elementos de las tierras

raras por métodos gravimétricos y puede ser exactamente determinado por procedimientos volumétricos sin tener en este último caso, - que ser separado de los elementos del resto de la familia. (10)

a).- Determinación gravimétrica.- El yodato de potasio es el único reactivo precipitante específico para el cerio, y ofrece un medio de separación eficiente aún en presencia de grandes cantidades de los demás elementos de las tierras raras. Si el torio está presente precipitará cuantitativamente junto con el cerio, por lo que puede determinarse en muestra aparte y después deducir el peso del ThO_2 que se encuentre combinado con el CeO_2 al final del análisis.

Procedimiento.- A la solución conteniendo los nitratos de las tierras raras, (previa separación del torio si es posible) se le añade suficiente ácido nítrico concentrado para que forme un tercio del volumen total de la solución, que no deberá ser mayor de 75 ml y contener aproximadamente 0.15 g de CeO_2 , pues el precipitado es voluminoso y los lavados se hacen muy difíciles con un gran precipitado. Se le añade 0.5 g de bromato de potasio, y cuando se ha disuelto, se le añade iodato de potasio en una cantidad cincuenta veces mayor que el -

peso del dióxido de cerio estimado. El iodato de potasio debe añadirse en forma de una solución conteniendo 100 gramos de iodato de potasio en 333 ml de ácido nítrico por litro.

El reactivo se añade lentamente con agitación constante. Se deja asentar el precipitado formado, en frío, hasta que el líquido se aclare completamente, y se filtra en un papel cuantitativo de poro cerrado. Se debe procurar vaciar lo más completamente el precipitado junto con el licor madre, y lavar el vaso con una solución de 8 g de iodato de potasio y 50 ml de ácido nítrico concentrado, por litro. Después de drenar, se lava el precipitado bajándolo del filtro con la misma solución y recibiéndolo en el vaso original, procurando no demorarse en esta operación. Nuevamente se vacía el precipitado en el mismo filtro y se deja drenar. Se regresa al vaso nuevamente como antes, pero con agua caliente, se calienta a ebullición y se añade ácido nítrico concentrado hasta disolver completamente el precipitado, evitando un innecesario exceso de ácido. A la solución se le añaden 0.25 g de bromato de potasio y la misma cantidad que se añadió al principio de solución de iodato de potasio. Evítese -

un aumento excesivo de volumen, si es necesario disolviendo el reactivo precipitante en su cantidad calculada correctamente, en ácido nítrico 1:2 (una parte de ácido por dos de agua destilada). Se deja asentar el precipitado y se vacía como la primera vez en el filtro original, dándole una pequeña lavada con la solución lavadora inicial, regresando el precipitado al vaso nuevamente, desbaratando los grumos perfectamente y vaciando el precipitado finalmente en el filtro, lavando con tres porciones pequeñas de la solución lavadora. Cualquier traza de iodato cérico pegada al vaso no necesita recuperarse. El papel y precipitado se regresan al vaso cuantitativamente, limpiando el embudo con un trocito de papel filtro "sin cenizas" añadiendo al conjunto de 5 a 8 gramos de ácido oxálico en cristales y 50 ml de agua destilada. Se calienta el vaso suavemente y finalmente se hierve el contenido hasta que no se observen vapores de iodo y todo el sublimado del mismo se haya desaparecido del borde del vaso, que debe estar tapado con un vidrio de reloj durante toda la operación. Después de varias horas de reposo, se filtra el oxalato ceroso junto con la pulpa de papel que se ha formado, lavando con agua

fría, y calcinando en un crisol tarado, a peso constante, a 1000°C de temperatura. Se obtiene como CeO_2 . (11)

No se conocen otros métodos gravimétricos para la separación del cerio de los demás metales de las tierras raras.

b).- Determinación volumétrica.- Método de Von Knorre-Willard y Young. (12)

Procedimiento: a la muestra, que usualmente son los óxidos obtenidos de la calcinación de los oxalatos, se le pesa, y en un vaso, se humedece con agua a formar una pasta y se digiere con HCl concentrado hasta que la solución sea completa. Si la cantidad de cerio es mayor de 50% la muestra no se disolverá, y debe utilizarse H_2SO_4 concentrado y llevar a cabo una larga digestión, si bien el sulfato obtenido es mucho más difícil de disolver en agua que si se logra disolver la muestra con HCl como se indicó al principio del párrafo. Una vez atacada la muestra, se añaden 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y se evapora la solución a humos copiosos para expeler el HCl presente. Si la muestra se atacó directamente con sulfúrico, sólo deberá añadirse más ácido hasta obtener un volumen a--

proximado de 10 ml de mezcla. Se deja enfriar y se disuelven los sulfatos en agua fría, y se diluye la solución a 200 ml. Se añaden 5 ml de una solución de 2.5 g de nitrato de plata por litro (como catalizador) y 5 g de persulfato de amonio sólido. La solución se hierve diez minutos, se enfría y titula electrométricamente con solución de sulfato ferroso 0.05 N que se ha valorado contra solución de sulfato cérico de normalidad conocida. (13)

Método de Metzger del bismutato de sodio. (14)

Procedimiento: La muestra se ataca igual que en el método anterior, solamente que ahora deberán usarse 20 ml de ácido sulfúrico para llevar a humos copiosos. La muestra de sulfatos obtenida se enfría y añaden 2 g de cristales de sulfato de amonio, y cuidadosamente, - 80 ml de agua helada. Ya disuelta la masa, se añaden 1 a 2 g de bismutato de sodio y se lleva la solución a ebullición suavemente. Se enfría un poco y añaden 50 ml de solución al 2% de sulfúrico en agua y se filtra - el exceso de sal de bismuto a través de un filtro de - vidrio poroso, lavando con solución al 2% de ácido sul- fúrico, siendo suficientes generalmente de 100 a 150 - ml. La solución cérica es tratada con un exceso de -

sal de Mohr, medido exactamente, de normalidad conocida. Se sabe que hay un exceso por la desaparición del color amarillo de solución cénica, y el exceso de sal de Mohr se titula con solución de permanganato de potasio 0.1 N a un color rosa que persista medio minuto.

El permanganato de potasio se valora en la forma usual con oxalato de sodio. Para establecer la relación entre sal de Mohr y el KMnO_4 se hace una mezcla de 80 ml de agua destilada, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, 2 g de sulfato de amonio y 1 g de bismutato de sodio y se calienta a ebullición, se filtra como el problema y se lava con 100 ml de solución de sulfúrico al 2%. Se le añade una cantidad medida de sal de Mohr y se titula con la solución de permanganato. La solución de sal de Mohr debe ser valorada contra el permanganato diariamente.

- c).- Método espectrográfico. La determinación de cerio por métodos espectrográficos es difícil y no de mucha precisión, pues se obtiene un 10% de error aproximadamente. (15)

d).- Determinación fotométrica. (16)

Aparato: Espectrofotómetro Beckman Modelo DU, celldas de cuarzo. Solución patrón de cerio, (1 ml = 1.00 mg de Ce). Preparación: se pesan 0.614 g de CeO₂ recientemente preparado (99.9% de CeO₂) y se pasa a un vaso de precipitados adecuado, se le añaden 10 ml de ácido perclórico y 1 ml de peróxido de hidrógeno al 30%, tapando el vaso con vidrio de reloj. Se calienta hasta efectuar la solución del óxido de cerio, llevando casi a sequedad, repitiendo la operación, ahora sin peróxido de hidrógeno. La evaporación tiene por objeto eliminar las trazas de H₂O₂. Enfríar la solución y lavar las paredes del vaso con 15 ml de ácido perclórico y se hierve 3 minutos para disolver el perclorato de cerio formado. Se enfría, lavan las paredes del vaso y tapa de vidrio con agua y se pasa la solución a un matraz volumétrico de 500 ml y se afora con agua destilada.

Curva.- Se hace una serie de cuatro matraces aforados de 100 ml con 2.5, 5, 10 y 15 ml de solución patrón y aforados con agua, previa adición de 10 ml de HClO₄ a cada uno. La solución referencia es agua.

Fotometría.- Con la lámpara de descarga de hidrógeno se calienta el aparato. Se pone el dial a 254 milimicrones y la abertura a 0.36 mm. Tomar lecturas de porciones adecuadas de las soluciones preparadas en los matraces aforados de 100 ml, con las celdas de cuarzo. Con las lecturas obtenidas se hace una gráfica contra miligramos de cerio por 100 ml de solución.

Determinación final.- La muestra por analizar se pone en solución, y se le separan los elementos de las tierras raras primero como sebacatos y luego se purifican como oxalatos. Los oxalatos, llevados a ignición, se transforman en óxidos. Los óxidos se disuelven en ácido perclórico y el cerio se determina en la solución resultante. La longitud de onda escogida corresponde a la parte ultravioleta del espectro. La lectura fotométrica de la solución de cerio problema se compara con la gráfica hecha anteriormente y se obtienen miligramos de cerio de la muestra. El porcentaje se cal

cula como se indica: $\% \text{ Ce} = \frac{A}{B \times 100}$

donde A = miligramos de cerio encontrados en 100 ml de la solución final, y B = gramos de muestra representados en 100 ml de solución final.

- e).- Determinación colorimétrica. ⁽¹⁷⁾ Ce (IV). Los iones céricos son amarillos con un máximo de absorción a 320 milimicrones. La determinación es inexacta, ya que debe primero separarse el cerio de casi todos los elementos con que se encuentre pues interfieren. Por ejemplo: el Fe(III), Mn(II), Cr(VI), U(VI) y Th(IV). También interfieren el Cl⁻, F⁻ y P(V). La interferencia de Fe(III), U(VI), Th(IV) y V(V), se disminuye a 350 milimicrones.

Procedimiento: a una solución de 10 ml conteniendo 0.01 a 0.2 mg de cerio y aproximadamente ajustada a 0.1 N con respecto a H₂SO₄ se le hierve con 0.5 mg de nitrato de plata y 25 mg de persulfato de sodio o potasio, durante cinco minutos. Se enfría y lleva el volumen final a 10 ml. La medición de color se lleva a cabo a 320 o 350 milimicrones.

Ce (III). El oxinato de cerio se disuelve en clorofo-

mo y da una solución color rojo-café a un pH de 9.9 a 10.5 con un máximo de absorción a 505 milimicrones. (18)

Procedimiento.- Se disuelve 1 g de acero o hierro fundido en 30 ml de HCl 1:1, se filtra, colecta el filtrado en un matraz volumétrico de 200 ml, lavando con HCl al 5%, y finalmente aforando con agua destilada. Se toma una alícuota de 20 ml y en un vaso, se le añaden 2 ml de solución de ácido cítrico (500 g de ácido cítrico a un litro de solución), y se añade hidróxido de amonio a hacer alcalina la solución. (Una gota de exceso de NH_4OH cambia el color amarillo de la solución a un color verde). Se añaden 5 ó 6 gotas de exceso y 4 ml de solución de KCN (400 g de KCN, 15 g NaOH, y llevado a un litro, con agua destilada). Se calienta a ebullición y añade 1 ml de solución de ditionito de sodio (2.5 g en 25 ml de agua conteniendo 5 gotas de NH_4OH) y luego 3 gotas de H_2SO_4 1:4. Se hierve 15 segundos y se lavan las paredes del vaso con agua. Se enfría y ponen dos gotas de fenolftaleína. Ahora se añade solución de ácido cítrico (en una campana) a desaparecer el color rosa, y se regresa al mismo con gotas de NH_4OH . Se añaden exactamen

te 5 ml de NH_4OH concentrado (grav. esp. 0.88), se pasa todo a un embudo de separación y diluye a 50 ml con agua.

Se añaden 11 ml de 8-hidroxiquinolina-cloroformo (6g de la sal disuelta en cloroformo seco y se añaden 20 ml de acetona), se agita vigorosamente 3 minutos, se deja asentar y drena el cloroformo en un matracito - conteniendo 1 g de sulfato de sodio anhidro. Se filtra el cloroformo secado a través de un papel filtro grueso y a la solución resultante se le determina la transmitancia a 505 milimicrones, contra la solución de cloroformo pura, en la celda de comparación.

Si el acero tiene mas de 1% de manganeso, debe ser separado, al igual que si es un acero aleado, deberán separarse los elementos de aleación. (19)

- f).- Otro método colorimétrico puede hacerse con brucina: 0.2 mg de cerio en 10 ml de solución de H_2SO_4 1 N se tratan con persulfato de amonio en presencia de nitrato de plata, de la manera usual. Se enfría la solución y se le añaden 0.25 ml de solución de brucina al 1% en H_2SO_4 1N, y se mide el color rojo-café - desarrollado, usando un filtro azul. La bencidina puede usarse en vez de la brucina. (20)

El Ce (IV) puede determinarse en H_2SO_4 al 10%, a 50°C , con solución de H_2O_2 conteniendo Ti (IV).⁽²¹⁾

V.- CONSIDERACIONES PARA LA SEPARACION DEL ELEMENTO DEL RESTO DE LAS TIERRAS RARAS

Como una consecuencia de que el cerio siempre se presenta en la naturaleza acompañado de varios o todos los elementos de las tierras raras, torio, itrio y escandio, es necesario estudiarlo en -- sus propiedades físicas y químicas en conjunto con tales elementos , con objeto de entender los fenómenos que ayuden a separarlo para su utilización.

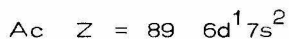
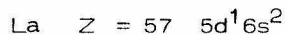
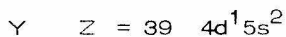
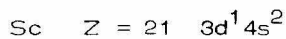
Ya se indicó que las tierras raras son los elementos comprendidos entre los números atómicos 58 al 71, pues son los que corresponden en sus configuraciones al nivel 4f. Todos estos elementos tienen tres electrones en sus niveles de valencia, lo que hace que tengan sus propiedades sumamente parecidas, y de ahí que también se asocien con ellos el Y y el Sc, así como el La y el Th. A partir del elemento número 90 un subnivel 5f empieza a llenarse y así continúa hasta el 103, por lo que muchas propiedades de las tierras raras se encuentran en ellos, sobre todo los elementos transuránicos.

Los elementos comprendidos entre los números 57 al 71 reciben el nombre de lantánidos, y aunque como ya se dijo, tienen mu--

chas semejanzas entre sí, en el caso de los elementos La, Ce, y - Eu hay algunas diferencias notables, que permiten cierta facilidad en su separación de los demás elementos de la serie. Los restantes e elementos solo pueden separarse mediante tediosas técnicas que a veces llegan a contar hasta miles de operaciones para lograr resultados exitosos.

Para un entendimiento mejor de la química de este grupo de elementos es necesario, lógicamente, recurrir al estudio de sus configuraciones.

Se distinguen cuatro series de transición: en su configuración externa son como sigue:



lo que indica que los elementos en esta familia periódica son los primeros miembros de las cuatro series de transición. Después del Sc e Y, los electrones adicionales para dar elementos de número atómico progresivo se acomodan en los niveles 3d y 4d respectivamente, y la primera y segunda series de transición son formadas.

Después del lantano, sin embargo, tales electrones adicionales se acomodan más fácilmente al nivel interior bien protegido 4f me

por que al $5d$, $1-3$ y esta coraza se llena a toda su capacidad antes que aparezcan electrones $5d$. Como hay siete orbitales $4f$, cada uno con capacidad de dos electrones, aparece un total de 14 elementos en esta región de "transición interior". Seguramente que existe una situación similar con los orbitales $5f$ después del elemento - actinio, dando una segunda transición interna muy parecida a la serie de las tierras raras.

a) CONFIGURACION ELECTRONICA DE ATOMOS E IONES -- TRIPOSITIVOS DERIVADOS.

Configuración electrónica "exterior"

No.at.		Atomos neutrales		
Elemento	Z	Ideal	Probable	Cationes, Ln^{3+}
Sc	21	$3d^1 4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3s^2 3p^6$
Y	39	$4d^1 5s^2$	$4d^1 5s^2$	$4s^2 4p^6$
La	57	$5d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$	$5s^2 5p^6$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2 6s^2$	$4f^1 5s^2 5p^6$
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^2 5s^2 5p^6$
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^3 5s^2 5p^6$
Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^4 5s^2 5p^6$
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^5 5s^2 5p^6$
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^6 5s^2 5p^6$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^7 5s^2 5p^6$
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^8 5s^2 5p^6$
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9 5s^2 5p^6$
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10} 5s^2 5p^6$
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11} 5s^2 5p^6$
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12} 5s^2 5p^6$
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13} 5s^2 5p^6$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 5p^6$
Ac	89	$6d^1 7s^2$	$6d^1 7s^2$	$6s^2 6p^6$

De la tabla anterior es aparente que la situación ideal de a dición de electrones sucesiva al nivel 4f sin alteración del arreglo $5d^1 6s^2$ no es completamente correcta. Mas bien hay una tendencia bien definida de los electrones 5d a caer al nivel 4f, aumentando ca da vez en un electrón la población del nivel 4f. Esto se asocia con la estabilidad espectroscópica de los subniveles medio llenos y completamente llenos. Hay una tendencia a realizar los arreglos $4f^7$ y $4f^{14}$ rápidamente y se llevan a cabo en el Eu e Yb antes de alcanzar los puntos central y final de la serie. El Gd, en el centro exacto - de la serie tiene la configuración $4f^7 5d^1 6s^2$.

Las posiciones del lantano y lutecio son interesantes. Si - por metal de tierra rara entendemos aquellas estructuras atómicas - que contienen un arreglo 4f incompletamente lleno combinado con un $5d^1 6s^6$ o $6s^2$, el lantano, ($4f^0$) y el lutecio ($4f^{14}$) no serían miembros de esta serie sino más bien miembros de la tercera serie de transición. Sin embargo, las pequeñas diferencias de energía de un electrón 4f a uno 5d casi no tienen influencia material en las diferencias químicas determinantes, y por eso el lantano y lutecio se parecen - mucho a los elementos adjuntos a ellos. Para trabajos prácticos se incluyen en la categoría de tierras raras los elementos comprendidos del número atómico 57 al 71. La observación de que la notable simi laridad en las configuraciones electrónicas imparte también notables similitudes entre las propiedades químicas de los elementos y sus

compuestos nació de observaciones experimentales. (22)

Es posible relacionar también a las configuraciones electrónicas características tales como estados de oxidación, carácter paramagnético y absorción de luz.

Estados de oxidación.- Aunque el estado tripositivo es característico de los elementos de las tierras raras, en el caso del cerio se conocen especies tetrapositivas con su configuración exactamente desarrollada: $4f^0$. (23)

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

Absorción de luz.- Un número de iones de los metales de las tierras raras tienen colores destacados, los que son más -

notables en sales cristalinas, pero persisten en solución y son aparentemente característicos de los cationes por sí -- mismos sin importar qué anión esté presente.

En el caso del cerio se nota que el Ce(III) es incoloro y su banda de absorción se encuentra en la región ultravioleta, -- además de mostrarse particularmente fuerte respecto al resto de las tierras raras que aparecen en tal región. El Ce-(IV) presenta un color rojo naranja y su banda de absorción de luz se presenta en la parte visible del espectro, aunque este color no tiene significancia cuantitativa.

La propiedad del cerio de presentar un estado de oxidación tetrapositivo estable es la que se aprovecha para su separación del resto de los elementos de la serie. El Ce (IV) es mejor conocido como el nitrato doble $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, el cual cristaliza fácilmente de su solución nítrica concentrada, propiedad que se aprovecha para su separación, siendo además este nitrato una excelente fuente de cerio para su transformación en otras sales y su obtención final como metal . Comercialmente es la única forma utilizada para separarlo -- eficientemente de sus acompañantes naturales.

b) RELACIONES DE TAMAÑO Y SUS CONSECUENCIAS. (24)

En cualquier familia periódica de elementos el aumento del número atómico es generalmente paralelo con el aumento de tamaño

en los átomos o en los iones, ya que la adición de electrones a niveles de energía sucesivamente mayores, contrabalancea el efecto de contracción de la carga nuclear aumentada. Sin embargo, en el caso particular de la serie de las tierras raras, la adición de electrones a los orbitales 4f no logra contrabalancear el efecto de la carga nuclear aumentada, dando como consecuencia una disminución en el tamaño de los átomos. Este fenómeno es conocido como "la contracción de los lantánidos". Esta contracción es característica tanto del metal como del catión en varios estados de oxidación. Entre las especies tripositivas el radio cristalino decrece por orden del lantano al lutecio, con una ligera discrepancia en el gadolinio, que muestra el centro exacto de la serie. Los iones tripositivos de esta serie son significativamente mayores que todos los otros iones tripositivos - excepto los de los elementos actínidos. El caso particular del cerio, que muestra un estado de oxidación tetrapositivo, se observa que el tamaño del ión en este estado es mayor que los demás iones tetrapositivos excepción hecha de los elementos de la serie de los actínidos. Estas variaciones de tamaño están asociadas con la característica conocida como basicidad, misma que se ha empleado para cubrir una variedad de fenómenos incluyendo la extensión a la cual los cationes hidrolizan en solución acuosa, solubilidades relativas de sales de todos tipos, facilidad de descomposición de sales que contienen oxianiones por medio del calentamiento, y estabilidad de iones complejos. -

Tales fenómenos se reducen a la extensión a la cual los cationes atraen aniones o electrones, admitiéndose esto como el comportamiento ácido base. (Usanovich). En éstos términos una base tiende a perder aniones o electrones. Los cationes que tienen la mínima atracción por aniones o electrones pueden considerarse como los más básicos, y los que tienen la máxima atracción son los menos básicos. Tomando como base la relación de tamaños de los iones, se debería esperar un decrecimiento en basicidad como sigue: Ac^3 , La^3 , Ce^3 , Pr^3 , Nd^3 , Pm^3 , Sm^3 , Eu^3 , Gd^3 , Tb^3 , Dy^3 , Ho^3 , Y^3 , Er^3 , Tm^3 , Yb^3 , Lu^3 , y Sc^3 . Una consecuencia muy interesante para el caso del Ce^4 es que este ión es definitivamente menos básico que cualquiera de las especies tripositivas, y para el caso de especies dipositivas es que son más básicas que las tripositivas. La diferencia en basicidad del Ce^4 con respecto al resto de las tierras raras se aprovecha para su separación primaria de las mismas, pues empieza a precipitar como hidróxido a pH entre 3 y 4, mientras que los demás elementos lo hacen hasta un pH 6 aproximadamente.

El cerio tetrapositivo se encuentra en el óxido CeO_2 y en el nitrato cerato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, como sus compuestos más conocidos.

Separación del cerio del resto de las tierras raras.

Desde el punto de vista de avances en los últimos veinte a-

ños en la tecnología de la separación de las tierras raras, - los métodos utilizados pueden agruparse en dos grandes categorías: Métodos clásicos y Métodos modernos.

Los métodos de separación clásicos pueden ser considerados en tres grandes rubros: a) Cristalización fraccionada

b) Precipitación fraccionada

c) Reacciones térmicas.

Los métodos de separación modernos incluyen técnicas tales como:

a') Intercambio iónico

b') Extracción líquido-líquido

c') O t r o s.

A despecho de los tremendo avances hechos con los métodos modernos de separación en los últimos diez o doce años, subsiste el hecho de que los métodos clásicos de separación son aún los de mas importancia comercial y las mayores cantidades de elementos de las tierras raras son separadas por métodos antiguos para poder tener éxito económico. Sin embargo, en términos del número de varios tipos de materiales de tierras raras que se pueden separar, los métodos modernos ofrecen considerablemente más promesa a causa de sus indudablemente mayores eficiencias.

Métodos Clásicos.-

a) Cristalización fraccionada. Descripción.

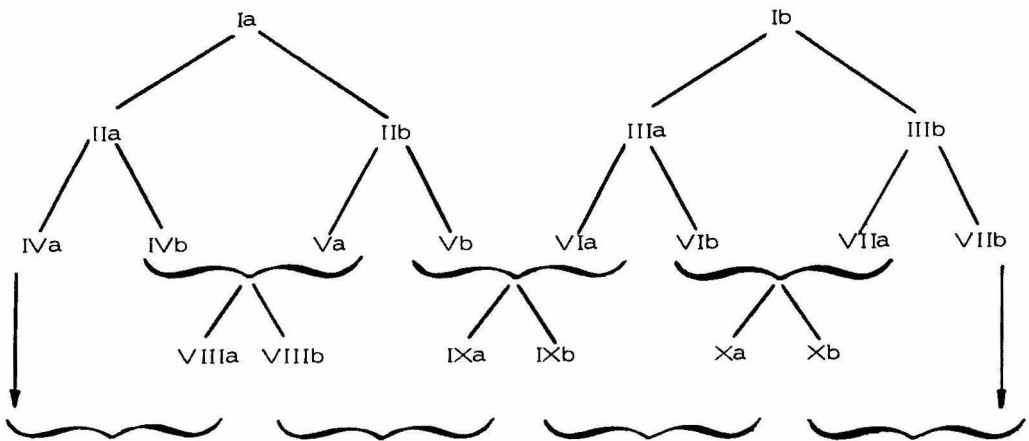
El material inicial para la separación es una mezcla de -- tierras raras transformadas en sales que tengan buenas -- propiedades de cristalización. El nitrato doble de tierras de cerio y amonio son un buen ejemplo. Una solución de la sal se evapora hasta un punto donde la mitad aparente del material cristalice al enfriarse a la temperatura ambiente. Los cristales así obtenidos se separan del licor madre obteniéndose dos fracciones: cristales y licor. Cada uno de estos se recristaliza para que rindan a su vez la mitad del volumen aparente en forma de cristales, operando como sigue: 1) los cristales se disuelven en un poco de solvente y la solución obtenida se evapora para dar otro criadero al enfriarse. 2) la fracción licor se evapora hasta lograr la cristalización como en los casos anteriores. Los cristales se separan de los licores, teniéndose ahora cuatro fracciones. Combinando ahora el licor de la fracción 1 con los cristales de la fracción 2 se deja que las tierras raras -- más solubles emigren al extremo soluble de la serie y los más insolubles se dirijan hacia el extremo cristalizabile con más facilidad. En este momento la muestra original queda dividida en tres fracciones. Cada una de estas es cristalizada y se continúan combinando cristales y licores de fracciones adyacentes.

Cada vez que una serie de tales fracciones es cristalizada - se añade una fracción extra, repitiendo el proceso hasta que en unas cuantas cristalizaciones se separa el cerio con cierta facilidad, así como el lantano, necesitándose centenares - o millares de cristalizaciones para las tierras raras de más difícil separación. Fig. 1.

b) Precipitación fraccionada. Descripción.-

Este proceso se lleva a cabo aprovechando las diferencias - en basicidad de los elementos de las tierras raras, introduciendo un agente precipitante en cantidad deficiente y controlada. Una gran variedad de sales solventes, temperaturas, agentes precipitantes y métodos de introducir tales agentes - han sido investigados con más o menos éxito. Con éste método el número de operaciones practicables es mucho más pequeño que con la cristalización fraccionada debido al problema de redissolver precipitados y hacer reprecipitaciones. El esquema que se sigue es similar al de la cristalización descrita anteriormente. Las fracciones de licor y precipitado - del esquema pueden combinarse eficientemente si se logran usar métodos de análisis razonablemente rápidos y exactos. En la actualidad se usan técnicas como espectroscopía, de absorción atómica, fluorescencia de rayos X ó difracción, etc. A medida que un esquema de fraccionamiento progresa el nú

Fig. 1. ESQUEMA DE CRISTALIZACION



mero de fracciones aumenta y sus tamaños llegan a ser muy pequeños. Para remediar esto pueden evitarse partes del esquema, operándolo como si fuera un sistema de dos compo--nentes. Así una tierra rara puede ser obtenida pura y las otras colectadas como mezcla la cual puede ser separada por otra serie de fraccionamiento, actuando con el mismo com--puesto o cambiando de sal.

c) Reacciones térmicas.

En éste método la descomposición térmica ha sido utilizada - para descomponer sales de tierras raras de acuerdo a su ba--sicidad. Entonces las sales pueden ser parcialmente lixivias--das o éste método puede ser combinado con el de precipita--ción fraccionada.

A escala de laboratorio se ha intentado la separación por vo--latilización de cloruros de elementos de las tierras raras.

Se han hecho experimentos de descomposición térmica parcial de sales de nitratos de tierras raras, seguidas por lixivias--ción con ácidos diluídos.

Métodos Modernos.

a') Intercambio iónico. Descripción.

En el año de 1947, en Noviembre, en el Journal of the Ame--rican Chemical Society se publicaron exitosas separaciones de tierras raras por medio de intercambio iónico. A partir de

entonces se han seguido estas técnicas de elución y un número creciente de agentes a complejantes han sido usados exitosamente como eluentes para separar mezclas de tierras raras. (28)

La investigación de técnicas para separar tierras raras ha sido motivada por dos factores: la necesidad de medios rápidos cuantitativos para determinar la composición de minerales de tierras raras y la necesidad de obtener cantidades grandes de tierras raras individuales en un alto grado de pureza. Es deseable con fines analíticos resolver completamente los componentes de una mezcla, así que puedan ser recuperados en un alto grado de pureza y cuantitativamente. Para separaciones comerciales la recuperación cuantitativa no es tan importante como los gastos involucrados en el proceso de separación. Como un resultado de tal situación han evolucionado métodos de análisis que no sirven para operaciones industriales, y por otro lado las técnicas industriales para obtener económicamente los componentes de las mezclas de tierras raras, más o menos puros, no son satisfactorias como procedimientos analíticos. La cromatografía de intercambio iónico es una técnica para separar mezclas de iones y se basa en la retención de los iones en un medio de intercambio iónico adecuado, seguida por desplazamiento diferencial de los iones in

dividuales con una solución eluente. (29)

b') Extracción líquido-líquido. Descripción. (30)

Este método aprovecha las pequeñas diferencias en las propiedades físicas o químicas, pues ambas se utilizan para efectuar una ligera fraccionación para que una repetición del fenómeno lleve a una purificación posterior. Si un anión dado forma una sal de tierra rara definida cuya solubilidad molar en un medio líquido dado aumenta con el aumento del número atómico (del 57 al 71) entonces una lenta cristalización de la solución dará por resultado una concentración de los miembros de número atómico más bajo con respecto a los miembros de número atómico mayor.

A través de la aplicación de múltiples redisoluciones y recristalizaciones en conjunción con adecuadas combinaciones de cristales y líquido sobrenadante, la mezcla puede ser fraccionada hasta que se exceda el producto de solubilidad o un desordenado grado de arrastre, o ambos, hagan que el sistema sea ya inoperante. En este punto las tierras raras parcialmente fraccionadas pueden ser convertidas a sales de diferente anión y el proceso de fraccionamiento siga.

Combinando tales sistemas con los cuales puedan ser utilizados inversiones de solubilidad, cualquier mezcla de tierras raras puede en principio ser separada en componentes individuales de cualquier grado de pureza deseado excepto por las

limitaciones impuestas por formación de compuestos isomorfos extremos. El número de cristalizaciones individuales - puede ser muy larga hasta del orden de miles, pero la técnica ha dado lugar a lograr el aislamiento de muestras de tierras raras individuales las cuales han sido de gran importancia en estudios básicos.

Los estudios de extracción líquido-líquido se han llevado a cabo desde 1937 por Fischer quien estudió la división de mezclas de tierras raras en solución acuoso-clorhídrica y una fase inmisible que podría ser alcohol, éter o cetona. Cuatro años después Appleton y Seelwood reportaron la división de tiocianatos de tierras raras entre agua y butanol normal. Siguieron las investigaciones de Templeton y Peterson sobre la distribución de nitratos de tierras raras entre una fase acuosa y hexanol normal. Asseling investigó la extracción comparativa de nitratos y tiocianatos de tierras raras de una fase acuosa en alcoholes desde el punto de vista de posibilidades de separación.

El cerio fué extraído por Imre en dietil-éter de una fase de ácido nítrico concentrado, trabajo que después fué continuado por Warf, que demostró la superioridad del tri-N-butil fosfato: $(N-C_4H_9)_3PO_4$ o "TBP" y que demostró el valor de la extracción líquido-líquido para el cerio tetravalente en mezcla con las tierras trivalentes. Estos estudios fueron continuados

por Wylie. Posteriormente se ha demostrado que con TBP y fases opuestas de ácido clorhídrico diluído, soluciones de nitratos, o ácido nítrico diluído, se pueden lograr separaciones. Aunque la extracción líquido-líquido de tierras raras no es una técnica antigua, ya se ha adquirido experiencia en el fraccionamiento de tierras raras de productos de fisión y miembros trivalentes de la serie de los actínidos, así como se ha aplicado en fraccionar tierras raras en bruto para producir luego compuestos de alta pureza.

Aplicaciones específicas del HDGP, $(GO)_2PO(OH)$, donde G es un grupo orgánico generalizado, contra ácidos minerales diluídos se han hecho ya en gran escala por varios productores de tierras raras. También se ha utilizado el di(2-etilhexil) fosfónico como diluyente (HDEHP), así como el fosfato neutro: $(GO)_3PO$, el fosfato monoacídico: $(GO)_2PO(OH)$ y el fosfato diacídico: $(GO)PO(OH)_2$. (31)

Desde el punto de vista de ciencia básica hay mucho que aprender sobre el comportamiento de varios sistemas HDGP y análogos sistemas fosfónicos, debe tomarse en cuenta que están siendo ya operados prácticamente con éxito en la industria. - Extracción del cerio tetravalente. Mediante los sistemas TBP y HDGP se ha extraído cerio tetravalente, logrando éxito tanto en altas como bajas concentraciones del elemento. (32)

Obtención del cerio a partir de sus minerales. (33)

A la fecha el método más importante para obtener cerio es la extracción a partir de la monacita en forma de arenas, tratada con ácido sulfúrico. La mezcla se calienta en recipientes de fierro colado con tapa que permita la recuperación de los vapores evolucionados. La reacción entre el ácido sulfúrico y la arena de monacita es exotérmica, por lo que el calentamiento debe ser cuidadosamente controlado, o la reacción puede ser demasiado violenta. Se obtienen dos clases de productos dependiendo de la cantidad de sulfúrico utilizado: Si se desea que el torio acompañante quede en forma insoluble se usarán aproximadamente pesos iguales de arena y ácido sulfúrico de 98%, añadiendo además algo de sulfúrico fumante y calentando la mezcla. Una vez terminada la reacción, que es lenta y prolongada, se añade la mezcla resultante a agua fría, con lo que se disuelve el sulfato anhidro de tierras raras -- formado, dejando el torio como sulfato insoluble. Una simple filtración separará el torio de el resto de los sulfatos de tierras raras. Si se desea que también el sulfato de torio se solubilice se debe usar un exceso de ácido sulfúrico, y la mezcla resultante después del ataque se añade a agua fría, con lo que todos los sulfatos formados se disolverán. El torio es separado y recuperado precipitándolo con pirofosfato de sodio

o adicionando una base para precipitar fraccionadamente las sales básicas de torio. Después de separar el torio, las tierras raras se recuperan de la solución precipitándolas -- con ácido oxálico, lo que las separará del ácido fosfórico -- formado por el ataque de la monacita. Los oxalatos obtenidos son de tierras raras, ya separadas de los demás elementos del mineral. Los oxalatos se tratan con una solución concentrada de hidróxido de sodio, y se llevan a ebullición, obteniéndose un precipitado granular de hidróxidos de tierras raras. Se filtran, lavan y secan, obteniéndose al final óxidos hidratados de tierras raras. El cerio se oxida al aire a su máximo estado de oxidación, lo que facilita su separación del resto de las tierras que se encuentran en estado trivalente. Para lograr esta separación se hace una disolución parcial con ácidos minerales, manteniendo el pH de la mezcla más bajo del requerido para la precipitación de los elementos trivalentes.

En esta forma se ha logrado obtener un producto que contiene más de 90% de óxido de cerio. Una forma más usual es la de disolver los óxidos hidratados con ácido nítrico concentrado, para mantener el cerio tetravalente, añadir nitrato de amonio y empezar un esquema de cristalización fraccionada. Comercialmente es una forma rápida de obtener un

compuesto puro de cerio, a partir del cual se pueden obtener los demás.

Proceso de obtención de cerio a partir de arena monacítica, por medio de ataque básico.

Se calienta la arena de monacita con solución de hidróxido de sodio de 65 a 70% de concentración. Los fosfatos del mineral se transforman en óxidos hidratados y se obtiene como subproducto soluble fosfato de sodio. Si el mineral contiene uranio debe separarse inmediatamente el fosfato de sodio formado pues la pérdida del uranio aumenta con el tiempo de contacto con el fosfato sódico.

Los óxidos hidratados obtenidos se filtran y lavan con solución diluída de hidróxido de sodio hasta que la concentración final de P_2O_5 se reduzca a menos del 1%. La separación del torio se lleva a cabo por una disolución parcial de los óxidos por adición controlada de ácido clorhídrico para tener al final un pH comprendido entre 3 y 4. Los productos de la disolución son óxido de torio hidratado y una solución de sales de tierras raras en estado trivalente incluyendo al cerio. A partir de esta solución se separa el cerio por métodos convencionales ya descritos.

Obtención del cerio a partir del mineral bastnasita. (34)

El mineral primeramente es tostado para eliminar gran par-

te del CO_2 presente como carbonato y a la vez el cerio es oxidado al estado tetravalente. El fluorocarbonato de tierras raras es transformado en un oxifluoruro, o una mezcla de fluoruros y óxidos. Así tratado el mineral es fácilmente soluble en ácidos no reductores aún sin calentamiento.

El siguiente paso del proceso depende de los productos deseados: el lote entero puede ser precipitado como fluoruros o bien la solución puede ser tratada con un agente reductor tal como el SO_2 reduciendo el cerio tetravalente al estado trivalente. Se libera así ión fluoruro precipitando una parte de las tierras raras como fluoruros, y el líquido sobrenadante contiene la mayor parte de las tierras raras libres de fluoruros.

Purificación del cerio.- Siendo las sales céricas mucho menos solubles que las cerosas y las sales de las tierras raras trivalentes, el cerio se precipita a un pH de 2.7 mientras que el resto de las tierras raras permanece en solución ya que precipitan entre 6.3 y 8.2 de pH, dependiendo de las tierras raras presentes. A partir de este paso se establece un esquema de cristalización fraccionada para obtener la conocida sal de nitrato cerato de amonio, como se ha descrito antes.

Si se desea se pueden obtener cristales de sulfato cerato de

amonio utilizando ácido sulfúrico en vez de nítrico y sulfato de amonio en lugar de nitrato, sin embargo la eficiencia de purificación no es tan buena como en el primer caso. - En cualquiera de los dos métodos debe haber un considerable exceso de ácido para prevenir la precipitación de sales básicas de cerio.

También es posible aunque no económico separar el cerio en estado trivalente por el sistema de intercambio iónico, aunque el procedimiento usual es reservar este método para los componentes de las mezclas de tierras raras más difíciles de separar.

Recientemente se ha tratado de utilizar el sistema de purificación del cerio con solventes. Manteniendo el cerio tetravalente se le extrae en una fase orgánica de fosfato de tributilo disuelto en keroseno. Cerio altamente purificado (dependiendo del número de etapas utilizado) pasa a la fase orgánica mientras que las tierras trivalentes raras o nó, pasan a la acuosa. Si el uranio o torio están presentes pasarán a la fase orgánica junto con el cerio. Para extraer el cerio de la fase orgánica se le reduce al estado trivalente por medio del peróxido de hidrógeno que tiene la ventaja de no introducir sales extrañas a la solución. También puede extraerse en estado tetravalente con iones sulfato. Si se usa

el procedimiento de reducir el cerio, se tiene la ventaja de conservar al torio y uranio en la fase orgánica, de la que pueden ser removidos en una etapa posterior antes de proceder a la recirculación de la fase orgánica en el proceso.

VI.- METALURGIA (35)

En 1826 Mosander redujo el tricloruro de cerio, con potasio metálico en una atmósfera de hidrógeno. Posteriormente, por similares reacciones metalotérmicas se obtuvieron lantano, itrio y didimio, haciendo reaccionar los cloruros con diferentes agentes reductores como fueron sodio, potasio, calcio, magnesio y aluminio. En la actualidad gran número de trabajos en la preparación de metales de las tierras raras han hecho variaciones de aquellas mismas reacciones metalotérmicas.

Preparación electrolítica del cerio.- Hace 95 años que el cerio fué el primer metal de las tierras raras que se preparó electrolíticamente depositándolo de un baño de sal fundida en forma de lingote. En general ha habido dos clases de electrodeposición de sal fundida en celdas de laboratorio. Una celda depende únicamente de electrólisis con corriente directa para suministrar el calor necesario para mantener el baño fundido. El otro tipo de celda suministra calor supe--

mentario de otra fuente de energía ajena a la celda electrolítica. Las primeras investigaciones en este campo se caracterizaron por la baja pureza de los productos y la corta duración en los trabajos de deposición , (menos de tres horas). Los métodos analíticos de aquella época eran bastante dudosos. La dificultad de no tener materiales de alta pureza para la electrólisis y la de no encontrar materiales para la construcción de las celdas que fueran capaces de resistir el ataque del metal fundido o el electrolito fundido, o ambos, fueron problemas típicos que se tuvieron que enfrentar. (36)

El problema de los materiales para la construcción de las celdas llegó a ser aún más crítico cuando se trabajó con elementos con puntos de fusión a mayores temperaturas de 1000°C. El problema se agravó por la volatilidad del electrolito fundido a tales temperaturas. Para aliviar y eliminar aquellas y otras dificultades inherentes a la electrólisis de las tierras raras los investigadores han llevado a cabo electrólisis en solventes acuosos y a la temperatura ambiente, así como en baños de sales fundidas a temperaturas abajo del punto de fusión de los metales de tierras raras.

El primer reporte comprensible sobre la preparación elec--

trolítica de metal cerio fué aquel hecho por Hillebrand y Norton en 1875. Utilizaron una celda de dos compartimientos, de dos crisoles de porcelana, uno de ellos poroso que se sumergía en el otro crisol conteniendo un eutéctico Na-K y Cl^- . En esta forma lograron producir lingotes de cerio hasta de seis gramos en una sola operación, utilizando un cátodo de fierro. (37)

En 1876 Frey dió a conocer que había preparado lingotes de cerio en el laboratorio del Dr. Schuchardt en Gorlitz, Alemania, usando una técnica descubierta por Bunsen.

En 1902 Muthmann, Hofer y Weiss publicaron el primero de una serie de artículos sobre la electrodeposición de misch-metal, cerio, lantano, neodimio, praseodimio y samario, a partir de sus sales fundidas. Usaban un recipiente de cobre con camisa de agua que no era parte del circuito eléctrico. Para mantener fundido el cloruro o fluoruro de cerio, el cátodo que era una barra de carbón se proyectaba dentro de la celda a través de la base del recipiente de cobre y se aislaba eléctricamente por anillos de porcelana. Un ánodo de carbón se introducía verticalmente en el baño desde la tapa del recipiente, completando el circuito eléctrico. En un experimento se produjeron varios kilogramos de cerio con una pureza de 99.92%. El punto de fusión de este cerio se re--

gistró como de 623°C. El metal se obtuvo en grandes nódulos dispersos en el baño.

Usando una modificación de la celda descrita, Muthmann y Scheidemandel prepararon cerio por electrólisis de CeF_3 - CeO_2 . El CeF_3 se preparó precipitándolo con HF, y estaba contaminado con silicatos. El metal obtenido tenía la siguiente composición:

SiO ₂	12.49 %
Ce	86.48 "
Fe	0.87 " . (38)

En 1912 Hirsch reportó numerosos experimentos de electrólisis de cloruros de cerio fundido, utilizando una modificación de la celda desarrollada por Muthmann, con el recipiente principal hecho de grafito. "Una de las principales dificultades de todas las electrólisis previas ha sido la formación de carburos, los cuales hacen el baño viscoso y malo para la electrólisis". Para eliminar tales dificultades Hirsch reemplazó el recipiente de grafito por un crisol de hierro en el cual electrolizó una mezcla fundida conteniendo 90% de $CeCl_3$ anhidro y 10% de NaCl. En cuatro horas obtuvo un trozo de cerio de 580 gramos con un análisis de 97.8% de Ce. Utilizando una diferencia de potencial de 12 a 14 V y aproximadamente 200 A de corriente logró su mejor electrólisis. También preparó algunos lingotes de mischmetal con baños de oxifluo

ruros de tierras raras. En la celda utilizó electrodos de grafito. Una de sus principales dificultades fué la alta -- temperatura de fusión del baño: 1400°C. Para obtener un electrolito de más bajo punto de fusión Hirsch añadió al ba_ ño una cantidad de fluoruro de potasio. La electrólisis pro_ dujo una serie de explosiones violentas que destruyeron las instalaciones. (39)

En 1923 Cremers y colaboradores publicaron una serie de -- escritos sobre la obtención electrolítica de cerio a partir -- de cloruros fundidos. La electrólisis se llevaba a cabo en un crisol de fierro o grafito como recipiente y cátodo, y un ánodo de carbón. El crisol se colocaba en un horno de mu- fla eléctrico para suministrar calor extra.

Schumacher y Lucas prepararon cerio puro que permitió el estudio de la estructura cristalina del metal. La electróli- sis se hizo en un crisol de grafito como cátodo, un ánodo -- de grafito y cloruros de tierras raras anhidros fundidos. En un examen del baño frío notaron que mucho metal estaba di- seminado a través del baño en forma de pequeñas partículas. Para lograr que las partículas metálicas se depositaran en la base del crisol en forma líquida, la temperatura fué elevada al final de la electrólisis aumentando el amperaje de la co- rriente directa utilizada. El producto se refundió en un cri_

sol de magnesia. Se obtuvo cerio con pureza de 99.9%.⁽⁴⁰⁾ Billy y Trombe diseñaron una celda calentada externamente - para preparar metales de tierras raras de alta pureza. El ánodo fué un crisol de carbón y el cátodo una varilla rotatoria de molibdeno. Para colectar el producto se colocó bajo el - cátodo un crisol de espatofluor. Los resultados no fueron sa- tisfactorios, pues el crisol de espatofluor se disolvía en el - baño dificultando la operación.⁽⁴¹⁾

Gray repitió estos experimentos de Billy y Trombe utilizando cloruro ceroso fundido en crisoles de berilio y zirconio. El berilio contaminó el metal obtenido hasta en un 1%. El calcio, fierro, y magnesio que estaban presentes como óxidos impuri- ficando el zirconio del crisol reaccionaron con el cerio metá- lico y los experimentos fracasaron.

El más exitoso trabajo de electroganancia de Gray fué emplean- do CeO_2 disuelto en CeF_3 -LiF- BaF_2 calentando externamente en un recipiente de carbón. Un ánodo de grafito y un cátodo de molibdeno estaban sumergidos en la fusión. Se pasó gas argón continuamente en la superficie del baño para proteger - todo el sistema y que no reaccionara con el aire. El metal colectado en un crisol de molibdeno colocado bajo el cátodo - fué de 99.0% de pureza. Los trabajos de Gray representan- unos de los primeros esfuerzos para operar estas celdas en

una atmósfera libre de aire y humedad. (42)

En 1954 Kojima y Sato purificaron sus materiales para eliminar cualquier oxígeno presente.

Eastman y colaboradores han reportado la preparación de electro cerio a partir de varios electrolitos fundidos. El eutéctico de NaCl-LiCl se mezcló con $CeCl_3$ y fundió a $850^\circ C$. Un segundo eutéctico de CeF_3 -LiF en el cual se disolvió $CeCl_3$ se electrolizó a $1000^\circ C$. Los mejores resultados se obtuvieron con el sistema $CeCl_3$ -LiCl con una eficiencia de corriente de 80%. El metal se obtuvo finamente disperso en el baño. Eastman encontró que excluyendo el aire de la celda aumenta el rendimiento hasta un 92% pero no decrece la dispersión del metal cerio en el baño.

También se ha investigado la posibilidad de electrolizar cerio a temperaturas ambiente en medio acuoso o no, tales como soluciones concentradas de cloruros anhidros disueltos en alcohol etílico absoluto. (43)

Aunque se han utilizado diferentes haluros como compuestos intermedios para la producción de metales raros, los más usuales en la actualidad son los cloruros y fluoruros. Un hecho sorprendente es que no obstante ser importante la preparación de los haluros de tierras raras para su posterior electrodeposición se ha reportado muy poco acerca de la forma -

eficiente de prepararlos.

Preparación de cloruro de cerio anhidro.- (44) (45)

Reed y colaboradores han ideado un método en el que se ha ce reaccionar óxido de cerio con el doble de la cantidad de cloruro de amonio teóricamente necesario para formar el cloruro de cerio sometiéndoles en estado sólido a una temperatura de 190°C. Para remover el exceso de cloruro de amonio sin que se formen compuestos de oxiclорuro la mezcla se debe calentar entre 300 y 320°C al vacío, obteniéndose rendimientos del orden de 95%.

Freeman y Smith prepararon tricloruros deshidratando los cloruros en una atmósfera de cloruro de tionilo. Al cloruro hidratado de cerio, pulverizado se le añadió un exceso de cloruro de tionilo, calentando después la mezcla mientras se dejaba reflujar el cloruro de tionilo. Después que la deshidratación era completa se removía el exceso de cloruro de tionilo por destilación o decantación.

La dificultad de deshidratar el cloruro de cerio con ésta técnica aumenta para las demás tierras raras con el aumento de peso atómico de las mismas, por ejemplo: para deshidratar cloruro de erbio se requiere 110 veces mas tiempo que para deshidratar cloruro de lantano.

El método mas recientemente reportado para preparar triclo

ruro de cerio anhidro involucra la deshidratación y subse--
cuente descomposición de una doble sal de tricloruro y clo-
ruro de piridinio. Este compuesto complejo se precipita de
una solución alcohólica, se seca al vacío y se deshidrata por
calentamiento lento a 150°C. Después de la evolución del a-
gua se aumenta la temperatura a 350°C durante el tiempo ne-
cesario para que evolucione el cloruro de piridinio dejando -
cloruro de cerio anhidro. Este procedimiento tiene la des--
ventaja de añadir carbono al cloruro anhidro a causa de la -
descomposición del cloruro de piridinio.

Block y Campbell han estudiado la mayoría de los métodos -
conocidos para preparar cloruro de cerio anhidro. La mayo-
ría de los trabajos son métodos de laboratorio en pequeña --
escala para reducción metalotérmica. El oxígeno es la mayor
impureza presente y difícil de eliminar. Cualquier óxido no
transformado o cualquier oxiclорuro formado impiden la obten-
ción cuantitativa del metal presente. A causa además de la
higroscopicidad de cloruros, bromuros y yoduros, la mayoría
de los experimentadores se inclinan por la formación de fluo-
ruros como compuestos intermedios para producir cerio y -
demás tierras raras, no obstante ser los fluoruros, compues-
tos de mas alto punto de fusión que los demás haluros.

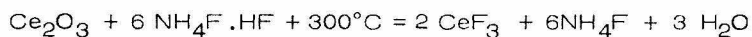
Preparación de fluoruro de cerio anhidro.-

Este fluoruro ha sido preparado y reducido a cerio metálico exitosamente por Speeding y Daane (46). Este fluoruro tiene varias ventajas en el proceso de reducción. Es estable en el aire y puede ser reducido cuantitativamente al metal, además de poderse producir fácilmente a partir del óxido de cerio.

Para producir el fluoruro de cerio se tienen cuatro métodos:

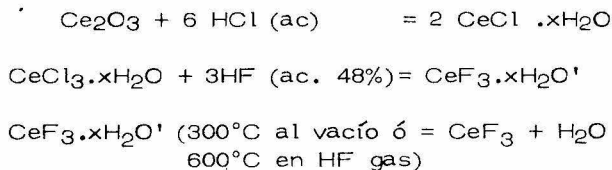
- 1). Reacción del óxido de cerio con ácido fluorhídrico anhidro: $Ce_2O_3 + 6 HF + 700^\circ C = 2 CeF_3 + 3 H_2O$.
El tamaño y diseño del horno para esta fluoración es determinado por la cantidad de fluoruro que se va a preparar. Para preparar de 0,5 a 1 kg basta un horno de lecho estacionario, que consiste en un tubo horizontal de inconel equipado con entrada y salida para el HF anhidro y productos gaseosos. El óxido se coloca en una nave de platino dentro del tubo. Se calienta la unidad a 700°C eléctricamente. Se requiere un 200% de HF gaseoso para producir un fluoruro de alta calidad en ocho horas. Se deja enfriar el horno y el exceso de HF remanente se extrae por vacío y arrastre por He. Se obtiene una conversión a CeF_3 del orden de 99.9 a 99.98% (fig. 2).

2). Reacción del óxido de cerio con bifluoruro de amonio:



El uso de estos reactivos para la hidrof fluoración fué desarrollado por Spedding y Daane: 100 g de Ce_2O_3 se mezclan con el $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ en un exceso del 30%. Se coloca la mezcla en un depósito de platino dentro de una cámara de inconel que se calienta a 300°C por doce horas. Los productos volátiles y el exceso de reactivo se eliminan por arrastre con aire seco. La conversión lograda con este sistema es del 99.17% (fig. 3) y se han obtenido cantidades del orden de 1kg.

3). Precipitación de fluoruro de cerio de una solución acuosa:



usualmente x es \acute{o} y x' es $1/2$ ó 1 .

Los pasos necesarios para precipitación y filtración requieren de materiales de plástico o de platino a causa de las soluciones de HF acuoso.

Una desventaja de éste método es que el fluoruro hidratado es un precipitado gelatinoso de difícil separación,

Fig.2. HORNO PARA PREPARAR CeF_3 .--

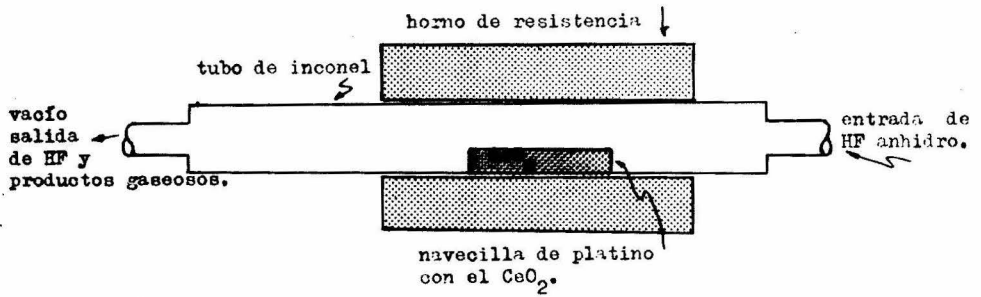
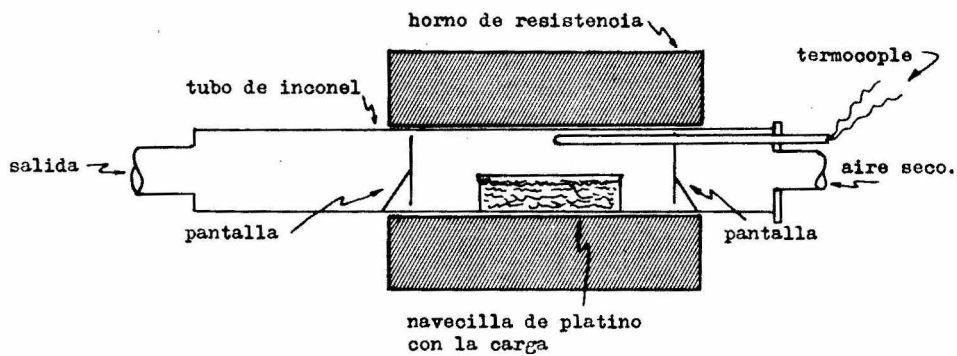


Fig.3. HORNO PARA PREPARAR CeF_3 .-



además de requerirse un paso de deshidratación.

Otro método utilizado es el de pasar HF gaseoso anhidro a través de una mezcla de fluoruros fundida ayudando con un fundente cualquiera.

Electrodeposición Comercial. (47)

Varios productores de tierras raras en los Estados Unidos - de Norteamérica indican que los metales y aleaciones preparadas comercialmente por electrodeposición pueden ser divididos arbitrariamente en los siguientes grupos:

- a) Metal Misch
- b) Cerio
- c) Lantano
- d) Didimio

con la excepción de cerio y lantano la preparación de tierras raras individuales se lleva a cabo por reducción metalotérmica.

El metal Misch está formado por una mezcla de metales del grupo del cerio principalmente y un poco de metales del resto de las tierras raras, variando en composición, por ejemplo el preparado a partir de monacita es alto en neodimio y praseodimio mientras que el preparado de bastnasita es bajo en ellos pero alto en lantano.

A continuación se muestran los análisis de tres muestras comerciales de metal Misch:

E l e m e n t o	Muestra 1 %	Muestra 2 %	Muestra 3 %
Cerio	52 - 56	48 - 52	50 - 55
Lantano	24 - 25	23 - 27	22 - 25
Neodimio	14 - 15	15 - 17	15 - 17
Praseodimio	5 - 6	5 - 7	8 - 10 ^a
Samario	2 - 3	b	a
Fierro	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.5 - 1.0
o t r o s	trazas	0.3 - 0.5	c

a : suma de Pr Sm Tb e Y.

b : no detectado.

c : no reportado.

el metal Misch se consigue como lingote, barra, esferas y -- polvo.

a) Abastecimiento de materia prima:

La fuente tradicional es la arena de monacita, cuya es pecie mineral ya se describió. El mineral suele tener color pardo claro o rojo jacinto, y se encuentra en -- placeres en muchas partes del mundo. Se le encuentra en arenas que contienen magnetita, ilmenita, rutilo, circón, granate, epidota, estauroлита, cianita, oro, casiterina y otros minerales pesados, así como arena de

cuarzo y feldspatos.

Los placeres son las únicas fuentes comercialmente útiles de monacita. Casi toda la producción mundial de monacita proviene de los bancos de arena de Travancore, India y del Brasil. Antes de 1909 se extrajo algo de arena monacítica de los Estados de Carolina en EE.UU.

En 1948 se comenzó la explotación de las arenas de Idaho y Florida.

Para la obtención de la monacita se concentran las arenas de los placeres por mecanismos de concentración por gravedad y separación magnética, lográndose un producto que contiene 95% de monacita. En los concentrados de minerales pesados se aíslan ilmenita y granate.

En los finales del siglo XIX se extraía el torio de la arena de monacita para su uso como nitrato de torio en los manguitos de incandescencia de Auer Von Welsbach, y el residuo que contenía las tierras raras se desperdiciaba. Welsbach encontró que un metal pirrofórico se podía hacer de este residuo. Con el desuso de las lámparas de gas la demanda de torio decreció y la arena de monacita se usó para producir metal

Misch. Recientemente los requerimientos nucleares - han inclinado la preferencia hacia el torio como producto de esta materia prima, y con el descubrimiento en 1949 del depósito de bastnasita en Mountain Pass - en los EE.UU. con una reserva estimada de 5'000,000 de toneladas de óxidos de tierras raras ahora se tiene una fuente importante adicional para la producción de metal Misch y otros metales de tierras raras.

b) Producción de cerio comercial.-

Celdas.- La mayoría de las celdas comerciales tienen un recipiente de fierro, carbón gráfico, o - refractario, forrado de acero para el baño - fundido. Este recipiente o bien un trozo de fierro o carbón en la base del mismo, sirve como cátodo. Una o más barras de grafito introducidas verticalmente en la celda sirven de ánodos.

Fusión de la carga.- La carga consiste en una mezcla de cloruros anhidros de cerio, cloruro de sodio, potasio o calcio y puede ser fundida por quemadores externos.

En otro procedimiento los ánodos se bajan - hasta entrar en contacto con pedacería de -

cerio colocada en la base de la celda. El baño sólido se empaca en derredor de los ánodos. La corriente directa se deja pasar y cuando suficiente electrolito ha sido fundido se levantan los ánodos y comienza la electrólisis. Una vez fundida la carga se eleva la temperatura del baño a 800/900° C con el paso de la corriente. A partir de este momento no se requiere calentamiento externo y la acción electrolítica se hace hasta que la eficiencia de la corriente o la calidad del metal o ambos disminuyen. El producto se remueve de la celda a intervalos predeterminados por el tamaño de la celda o el amperaje. La comparación de este metal con aquel obtenido en operaciones previas y ya conocido permite al operador decidir hasta donde se debe continuar la operación. Si la celda es de operación continúa se deben añadir cloruros a medida que se necesiten.

El metal obtenido se puede coleccionar removiendo con un cucharón o vaciando todo el contenido de la celda

en moldes y esperar a que se asiente el metal en la base de los mismos y remover el baño líquido para retornarlo a la celda y continuar la electrodeposición. Detalles específicos de estas operaciones comerciales se consideran secretos y solamente algunas descripciones de procedimientos y equipo han llegado a publicarse.

El cloro que se desprende durante la electrólisis es extraído de la cuba por aspiración. Es necesario que los cloruros anhidros no contengan fosfatos ni sulfatos pues de lo contrario serían inestables los metales o aleaciones que resultasen.

c) Usos corrientes del cerio.-

En estado metálico aún no tiene muchas aplicaciones. Los usos de cerio metálico de alta pureza para el mejoramiento de las propiedades del acero y metales del grupo del fierro están siendo estudiados, pero aún el efecto en aleaciones ferrosas y no ferrosas es aún información de naturaleza cualitativa. Las investigaciones que se han hecho en su mayoría han sido con botones de aleación fundidos en arco.

Se continúan los estudios de laboratorio con objeto de desarrollar mejores métodos de obtención tanto de ce

rio como del resto de los metales de las tierras raras, y encontrar aplicaciones de ellos pues "las tierras raras no solamente son de interés académico . Habiendo penetrado en el campo industrial ocupan un lugar el cual solamente debe ser descubierto". (48)

En estos estudios la necesidad de metales de alta pureza es notoria. Trombe y Foex han establecido el hecho de que algunas transformaciones alotrópicas del cerio son completamente suprimidas con la presencia de pequeñas cantidades de impurezas. Sin una cantidad de metal de alta pureza para uso en trabajos de investigación ningún uso potencial será aumentado.

d) Descubrimientos de laboratorio.- (49)

Se ha desarrollado un procedimiento mejorado para la electroganancia de cerio de alta pureza. Este electrocerio ha dado el siguiente análisis:

Ce	99.900 %
Si menos de	0.02 %
Ca + Mg menos de	0.01 %
H + N ₂ " " "	0.002 %
C	0.01 %
Fe no detectado	
otros menos de	0.004 %.

En el Centro de investigación de metalurgia del Departamento Federal de Minas de Reno, Nevada, E.E.-UU. se están estudiando unas celdas de electrodeposi

ción que rinden metal cerio de alta pureza a una velocidad de 0.04 kg/h. El trabajo de esta celda dará la información necesaria para diseño y construcción de una celda de grafito de 30 cm de diámetro. Cuando esta celda sea puesta en operación se habrán investigado materiales estructurales para hacer celdas, tales como siliciuros metálicos, nitruros y compuestos refractarios similares.

Características de la celda.

- 1.- La alimentación y deposición se llevan a cabo en una caja de acero con temperatura y presión controladas.
- 2.- El electrolito solvente es de $\text{CeF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ con un soluto de CeO_2 .
- 3.- Se usa un alimentador automático para suministrar polvo de CeO_2 en el electrolito fundido.
- 4.- El espesor del aislamiento de las paredes y base de la celda se controla para que un lecho de baño enfriado se forme en la superficie interior del continente de grafito. La geometría del electrodo con relación a las paredes y base de la celda es un factor im-

portante en el mantenimiento de la citada -
capa enfriada.

Una celda de electrodeposición de cerio continúa y --
comercial será probablemente similar a las celdas pa
ra obtener aluminio.

El cerio se prepara como un líquido, a temperaturas
tan cercanas a su punto de fusión como sea posible.

A esta celda experimental se le llama "tipo 6" porque
el tamaño del baño tiene 6 pulgadas (15.24 cm) de diá
metro. De la base salen tres cátodos de molibdeno -
de 1 cm de diámetro y tres ánodos de carbón de 2.54
cm de diámetro. Este arreglo de electrodos se usa -
con corriente alterna para fundir el baño. Los mismos
electrodos se usan después para la electrólisis con co
rriente directa. El alimentador de polvo de CeO_2 es
tá fuera de la cámara de la celda pero opera en la --
misma atmósfera controlada lo que permite recargar -
el alimentador sin contaminar el ambiente de la celda.
Operación.-

El electrolito solvente (73% de CeF_3 , 15% de LiF y -
12% de BaF_2 , pulverizados) se seca al vacío a $280^\circ C$
y se pasa a la cámara de la celda. La cámara se -
pone al vacío y se llena de helio, o argón. El polvo

solvente seco se empaca en la celda de grafito. Una resistencia de grafito en forma de anillo se coloca encima del polvo y los electrodos se bajan para hacer contacto. Corriente alterna se hace pasar para fundir el polvo. Cuando se tiene suficiente fundición para arrastrar el polvo, se remueve el anillo de grafito se continúa pasando corriente alterna hasta obtener 810/830°C en el baño y suficiente cantidad para la electrólisis.

El alimentador de polvo se conecta y se añade al baño entre 10 y 20 gramos de CeO_2 previamente secado a 280°C. En este momento se suspende la corriente alterna y conecta la directa. Durante la electrólisis se alimenta continuamente el polvo de CeO_2 a un régimen de 7 g/min. Los gases de la celda se han analizado con Orsat o espectrografía de masas, identificando CO , CO_2 , O_2 , en los que se ha detectado además humedad y fluorocarbono. La electrólisis dura dos horas tras de lo cual se deja solidificar dentro de la celda a presión controlada, y una vez fría la masa se seca al aire, se quiebra el baño sólido y se recuperan los nódulos de cerio, llegando a obtenerse hasta 600 g en una operación.

Datos:

Corriente directa (voltaje)	11 V
Corriente directa (amperaje)	249 A
Densidad de corriente catódica inicial	66 A/pulg ²
Densidad de corriente anódica inicial	26.4/pulg ²
Tiempo de electrólisis	132 min
Cerio recuperado	797 g
Consumo de corriente directa	3.4 Kw-h/454 g de Ce

A causa del pequeño tamaño de la celda experimental una comparación directa de estos datos con posibles - celdas comerciales sería muy difícil.

Evaluación del Metal Cerio Obtenido.

Se han seguido los siguiente pasos en Reno Metallurgy Research Center.

- 1.- Análisis espectroquímico para determinar elementos - contaminantes metálicos.
- 2.- Determinación de elementos contaminantes no metálicos, con técnicas que aún están siendo desarrolladas. El - carbono y el azufre se hacen por conductimetría. El oxígeno se trata de determinar con técnicas en proceso de investigación.
- 3.- Se investigan análisis por activación de neutrones.

- 4.- Se ha iniciado la investigación metalográfica del cerio.
- 5.- La medición precisa de la conductividad eléctrica del cerio a temperaturas cercanas a las del helio líquido se hacen para evaluar la relación entre esta propiedad del metal y su pureza.

También se usan ampliamente técnicas de determinaciones espectrográficas, (50), fusiones al vacío para O₂, N₂ e H₂, -- métodos de combustión en oxígeno para C, pirohidrólisis para los halógenos. Para determinar el contenido total de tierras raras se lleva a cabo la precipitación de oxalatos. Cuando la pureza del metal cerio es mayor de 99.9% es evidente que solamente las impurezas mas abundantes serán detectadas, y aun es discutible su exactitud cuantitativa. Tal vez la técnica de mayor valor es la de radioactivación, aunque compleja y cara, pero ofrece la posibilidad de detectar impurezas en muy pequeña escala, sin embargo esta técnica está muy lejos de ser empleada ampliamente.

e) Propiedades físicas del metal cerio.-

Considerando las propiedades físicas de las tierras raras, la similaridad de estos elementos en soluciones acuosas haría pensar que las propiedades de los metales podrían tener esta misma similaridad. Sin

embargo, en soluciones acuosas los iones están rodeados por una gran esfera de coordinación de moléculas de agua así que al estudiar estos iones, son examinados a través de este velo de agua adherida y que tiene a hacer las diferencias entre ellos, menos notables. En algunas sales anhidras la situación es bastante diferente ya que los iones de tierras raras están en gran proximidad a los aniones y vemos que algunas de las tierras raras están en diferentes estados de valencia que no son usuales o estables en soluciones acuosas. Las formas di y tetravalentes de algunos elementos de las tierras raras en sales muestran propiedades bastante diferentes a aquellas de las especies normalmente trivalentes.

En el estado metálico estas condiciones no existen ya que no hay átomos extraños o iones distintos en la muestra que interfieran con el estudio, y la posibilidad de polivalencia en estos metales bajo un juego de condiciones, no existe. (No se ignoran los casos particularmente aparentes en las tierras raras en los cuales un metal puede existir en varias formas que pueden tener diferentes números de electrones de conducción y puede ser considerado que exhiban diferentes valencias. (51) (52)

Años atrás fué difícil determinar algunas propiedades de los metales de las tierras raras por lo complicado de la obtención de los mismos metales y aún de sus sales, ya que eran escasas y de dudosa pureza. En el caso del cerio se obtuvieron datos erróneos cuando había alguna reacción entre los crisoles y el metal fundido durante su preparación y las propiedades determinadas en estos materiales eran reportadas como del metal puro, que era en realidad una aleación con silicio, aluminio, magnesio, zirconio, etc. elementos que los crisoles proporcionaban. Actualmente se ha obtenido cerio de alta pureza con los métodos descritos anteriormente y se han obtenido datos reales como son los siguientes:

Propiedades físicas del metal cerio.- Datos Cristalográficos

Estructura	Rango de temperatura °C	Constante del enrejado, A	Densidad g/cm ³	Vol. Atómico cm ³ /mol.
cúbico centrado en la cara	abajo de -150°C	a = 4.85	8.23	- -
hexagonal	de -150°C a - 10°C	a = 3.68 c = 11.92	- - -	- -
cúbico centrado en la cara	de - 10°C a 730°C	a = 5.1604	6.771	20.695
cúbico centrado en cuerpo	de 730°C al punto de fusión	a = 4.12	6.67	21.0

radio del metal 1.8248 Å

radio del cristal 1.02 Å

El colapso del enrejado cúbico centrado en la cara a un enrejado más pequeño también cúbico centrado en la cara, a altas presiones o bajas temperaturas se atribuye al forzamiento de un electrón externo 4f dentro de los electrones de conducción, lo que hace disminuir el tamaño del ión Ce.

Temperatura de fusión: 795°C (en atmósfera de argón)

Punto de ebullición, K: 3741

Calor de vaporización, K: 95 kcal/mol.

Capacidad calorífica:

calor de transición 700 cal/mol

calor de fusión 1238 " ".

Coefficiente de expansión térmica.

Este coeficiente ha sido medido usando métodos dilatométricos directos y difracción de rayos X. En general el cerio y las tierras raras ligeras tienen coeficientes de expansión más pequeños que las tierras pesadas, y la expansión a lo largo del eje c es tres veces aquel del eje a. En el raro caso de la transformación del cerio de cubo centrado en la cara-cubo/centrado en la cara a bajas temperaturas se observa una contracción del orden de 16% en el volumen. (53)

Resistencia a la corrosión.-

El aire ataca al cerio y se empieza a oxidar a relativamente bajas temperaturas mostrando un ataque catastrófico a altas temperaturas. Todos los ácidos concentrados lo atacan rápidamente, y aun a concentraciones menores que 1 N.

Conductividad térmica.-

Se encuentra en el rango de 0.021 a 0.035 cal por cm² por cm por °C por segundo.

Metalografía.-

La metalografía del cerio es complicada por la proximidad de las propiedades de los otros lantánidos, itrio y escandio. Las propiedades físicas y químicas son poco estables.

Técnica.- El metal se secciona al aire lubricando generalmente para mantener el metal frío pues es particularmente pirofónico y un calentamiento excesivo puede causar ignición o disturbios en la estructura del metal. Es difícil el corte con aceites no apropiados y si se usa agua como refrigerante se afecta la microestructura por corrosión, además que el corte debe hacerse en una atmósfera inerte. El montaje se hace en lucita o baquelita por medios comunes.

El pulido grueso se puede hacer con queroseno y abrasivo, o bien con aceite mineral, pero es te presenta la dificultad de ser pesado y viscoso, dejando que las partículas del lijado se adhirieran al metal, en cambio el queroseno limpia bien tal superficie y la enfría, siendo además económico y razonablemente seco. Si se encuentra necesario secar el queroseno se puede hacer sobre sulfato de calcio anhidro. La abrasión es difícil por la facilidad con que el aire y la humedad corroen al metal además de ser muy susceptible de deformación mecánica. El metal puede ser dañado a gran profundidad y no notarse hasta que la muestra ha sido pulida y atacada. Rayas y surcos pueden ser hechos durante la operación inicial y enmascararse completamente por metal barrido, reapareciendo al final, por lo que la abrasión debe hacerse lentamente y ejerciendo poca presión.

El pulido final se hace a baja velocidad y poca presión en varias operaciones de corta duración (1 a 3 minutos) con abrasivos cada vez más finos hasta terminar con diamante de 1/4 de micrón.

El espécimen y las pinzas para manejarlo se lavan con queroseno limpio entre paso y paso y pueden ser guardados corto tiempo en queroseno o aceite mineral.

Ataque: Se lleva a cabo por varias razones:

- a) revela la orientación del grano
- b) destaca el perfil de los granos
- c) se revela cualquier microconstituyente presente en forma intermetálica.

Los procedimientos de ataque tienen la ventaja de la baja solubilidad de las impurezas y su tendencia a concentrarse en las áreas intergranulares o a lo largo de los planos enrejados, etc. El ácido nítrico o fosfórico en soluciones, sirven de base.

Las soluciones de ataque usuales son:

- 1.- Nital. Solución del 1 al 1% de HNO_3 en alcohol etílico. Se sumerge la muestra y se lava inmediatamente con acetona o alcohol etílico y se deja secar.
- 2.- HNO_3 de 10 a 50%, en H_2O . Sumergir y lavar con agua destilada o acetona.
- 3.- HNO_3 concentrado. Sumergir y lavar con agua caliente y pulir alternadamente con polvo fino de diamante.
- 4.- HNO_3 12.5%, HF 2.5%, H_2O 85.0%.

- 5.- HNO_3 no acuoso: HNO_3 25%, glicerina 75%. Se aplica con un algodón frotando la superficie del metal, parando el ataque después de que se forma una superficie limpia y se revela la estructura apareciendo un color dorado a verde.
- 6.- HNO_3 40%, CH_3COOH 60%.
- 7.- Pulido químico y ataque: Una solución de 15 ml de H_3PO_4 , 4 partes de cada uno: H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , y 0.02% de "Tergitol" se ha usado exitosamente en un pulido-ataque.
- 8.- H_3PO_4 no acuoso: 42 ml de $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$ con 48 ml de glicerina y 11 ml de éter etilen glicol monoetilo. Se aplican unas gotas y se dejan actuar 10 a 12 segundos, lavando con alcohol.

Microscopía y fotografía.- Se usan procedimientos metalográficos comunes. La iluminación puede ser con luz común o polarizada. (54)

f) Propiedades químicas del metal cerio.-

El metal cerio es químicamente activo. A la temperatura ambiente una pieza de cerio se oscurece perceptiblemente en pocas horas. En presencia de humedad la oxidación es más rápida. La oxidación es más rápida con el aumento de temperatura. A 400°C el metal gana peso inicialmente a una rela-

ción de 200 gramos por día por 100cm^2 de superficie. A 25°C el calor de formación del CeO_2 es de $-260.18 + 0.33$ kcal/mol. El agua fría reacciona lentamente con el cerio, evolucionando hidrógeno. El agua caliente reacciona más vigorosamente. Los ácidos diluídos reaccionan con el metal. El ácido sulfúrico concentrado no lo ataca. El cloro, bromo y yodo reaccionan vigorosamente a temperaturas superiores a 200°C . El hidrógeno se combina con el cerio a 345°C formándose un hidruro de cerio (CeH_2). La presión de vapor del hidrógeno sobre el CeH_2 incrementa con el aumento de temperatura, alcanzando el valor de una atmósfera a 1267°C . El punto de fusión del hidruro ha sido reportado como de 1080°C . El comportamiento de otros elementos ligeros de las tierras raras tales como el lantano, praseodimio y neodimio con respecto al hidrógeno es bastante similar al del cerio. El nitrógeno reacciona con el cerio a 1000°C formando nitruro de cerio (CeN). Los boruros CeB_4 y CeB_6 pueden ser preparados a partir de los elementos.

El cerio es un agente fuertemente reductor y puede reducir al monóxido de carbono (CO) y descomponer al tetracloruro de carbono (CCl_4). Por esta razón el tetracloruro de carbono y el dióxido de carbono no pueden ser utilizados para extinguir fuegos de cerio. El cerio metálico y aleaciones de -

cerio que lo contengan en gran cantidad son fuertemente pirofóricos cuando se raspan con un trozo de metal duro como el acero.

VII.- PRINCIPALES ALEACIONES

En la actualidad las aleaciones de uso más importante del metal cerio son aquellas con el hierro y otros metales de las tierras raras.

El "mischmetal", o "metal mezclado" es una aleación que tiene la siguiente composición:

Ce	45-55 %
La	22-25 %
Nd	15-17 %
otros	8-10 % (metales de tierras raras)
Fe	1 %
Si de 0.1 a	0.3 %
Ca, C y Al	trazas.

esta liga funde aproximadamente a 750°C, y se hace a partir del cloruro de tierras raras, el cual contiene las tierras raras en la misma relación en la que ocurren en sus minerales.

El ferrocerio o metal de Auer consiste de metal misch o cerio con un contenido de hierro entre 10 y 65%, así como trazas de otras impurezas o adiciones intencionales.

El hierro pirofórico es una aleación que se usa como metal de chispa que contiene 18 a 30% de Fe, y pequeñas cantidades de Al, Zn,

Mg, Cu y Si, y el resto como cerio. El fierro tiene la misión de -
aumentar la dureza de la aleación. (55)

Aleaciones Binarias.- Diagramas de fase.

Los diagramas de equilibrio de algunos sistemas binarios de
elementos de las tierras raras han sido estudiados con algu-
na extensión.

El valor de los datos técnicos obtenidos con estos estudios -
es enorme para los investigadores en el campo de la metalur-
gía física, y en cierta extensión en el campo de la física del
estado sólido y físico química.

La tecnología de los metales raros, o de las tierras raras -
ha avanzado recientemente al grado que la mayoría de los me-
tales son comercialmente obtenibles en aceptable grado de pu-
reza. Como probablemente el mejor medio de expresión de -
registrar el comportamiento de las aleaciones son los diagra-
mas de fase se ha enfocado gran número de trabajos de inves-
tigación para obtener una colección de diagramas de los ele-
mentos de las tierras raras.

El comportamiento de las aleaciones de los metales es aun -
demasiado empírico en su conocimiento, pero hay algunas re-
glas generales que determinan a un buen grado el tipo de re-
laciones de equilibrio que se pueden esperar en un sistema -

binario. Tales consideraciones semicuantitativas son el factor tamaño, electronegatividad, valencia relativa, concentración - electrónica, energía libre, formación de fases intermedias, in miscibilidad líquida e isomorfismo.

A continuación se dá una somera descripción de tales factores.

Factor tamaño.- La solubilidad sólida primaria o terminal de un metal soluto en un metal solvente es la substitución de átomos de soluto en el enrejado cristalino del solvente, compuesto de arreglos periódicos de átomos en tres dimensiones. Si los átomos son demasiado pequeños formarán soluciones sólidas intersticiales y los átomos se colocarán entre los átomos del solvente. Sin embargo, los tamaños de los átomos de la mayoría de los elementos metálicos son comparables entre sí y por tanto toman lugar en el enrejado del átomo solvente. Si la disparidad en tamaño entre los átomos del solvente y del soluto es grande se desarrollará una tensión significativa en el campo en derredor del átomo soluto, alcanzando un límite de solubilidad que se alcanza cuando la energía de la tensión no aumenta más.

La regla empírica que relaciona el grado de solubilidad primaria con el tamaño de los átomos fué formulada por Hume-Rothery ⁽⁵⁶⁾. La regla establece que una diferencia en diámetros de los átomos del soluto y solvente mayor de 15% pro-



duce una restricción en la solubilidad sólida. La medida del tamaño atómico se considera como la mínima distancia de acercamiento de los átomos en el cristal del elemento, sin embargo éste método de definir un tamaño es arbitrario. El tamaño del átomo soluto en la estructura de una aleación es objetable a causa de las complejas interacciones entre los átomos de la misma aleación.

La completa solubilidad sólida de dos elementos en todas proporciones ocurre solamente cuando el factor tamaño es favorable y cuando los elementos componentes tienen la misma estructura cristalina. De este modo un factor tamaño favorable es necesario pero no es condición suficiente, hay variables adicionales que se describirán brevemente.

En los sistemas Ce-La, Ce-Mg, Ce-Th, Ce-Pu, y Ce-Y se ha observado una extensiva solubilidad sólida, conociéndose además un mínimo de veintiseis diagramas de aleaciones conteniendo cerio binarias, y siete sistemas ternarios. Datos fragmentarios de muchos más sistemas también se conocen, así como de un nuevo sistema cuaternario. (57)

Como ejemplo de un sistema de solución sólida intersticial se conoce el sistema Ce-H.

Electronegatividad.- Esta es una medida de reactividad del metal. Pauling asume que reactividad, ya sea en soluciones

sólidas metálicas o compuestos intermetálicos, es una mezcla tipo covalente y tipo iónico resonantes. En general, la energía requerida para romper una unión covalente es pequeña, -- mientras que la energía para romper una unión iónica es mayor. Así mientras mayor sea la diferencia en las electronegatividades de los metales, mayor será el carácter iónico del sistema binario. Cuando el carácter de un sistema es iónico, se tenderán a formar compuestos intermetálicos a expensas de una solubilidad sólida primaria.

Dado que las electronegatividades del cerio y demás metales -- de las tierras raras son prácticamente la misma, no se deberían esperar formaciones de fases intermedias entre tales elementos, sin embargo Lundin y Klodt (58) han encontrado la -- presencia de una fase intermedia en el sistema Y-Ce. La formación de esta fase es anómala en términos de electronegatividad y debe ser asociada con efectos de estructura electrónica. La formación de fase intermedia en sistemas binarios -- del cerio con metales que no son de las tierras raras, en -- cambio, está de acuerdo con las reglas de electronegatividad. Valencia relativa.- Otra medida de la energía de unión de -- ligas binarias es debida al efecto de los electrones de valencia de los metales componentes. Un metal de valencia baja es más capaz de disolver uno de valencia mayor, siendo el --

factor tamaño y electronegatividad iguales, que al contrario. El término "valencia" es difícil de definir en su relación a metales y el comportamiento de sus aleaciones, ya que hay varios enfoques a la aplicación de valencia. Pauling establece que valencia es el número de electrones por átomo, capaces de formar uniones, cuando se trata de metales de transición. (En las ligas de los demás metales, la valencia es simplemente el número de electrones por átomo que puedan ser donados a la estructura de la aleación, tal como es el caso de la valencia química, en química inorgánica).

El estudio de diagramas de fase de los metales de transición casi con certeza indica que la valencia puede variar en diferentes sistemas, y aún puede variar dentro de un sistema según su composición. Tal sería el caso de las aleaciones del cerio con metales de transición que no fueran elementos de las tierras raras.

Concentración de electrones.- La concentración de electrones, o el número de electrones de valencia por átomo, en un enrejado metálico es otro factor que afecta las características de un diagrama de fase.

La concentración de electrones entre combinaciones del cerio con los demás elementos de las tierras raras es de poco efecto a causa de que hay tres electrones de valencia por ca-

da elemento, salvo con algunas excepciones. Sin embargo, el conocimiento actual de los efectos de la concentración de electrones en aleaciones de metales de transición es aún insuficiente para garantizar predicciones confiables.

Inmiscibilidad líquida.- Hay muchas aleaciones binarias del cerio que exhiben inmiscibilidad líquida. Hildebrand y Scott (59) desarrollaron una relación matemática que define las condiciones que producen inmiscibilidad. Asumen que los metales componentes binarios tienen un "parámetro de solubilidad" δ , el cual es la energía de vaporización por centímetro cúbico, o E^V/V . Este término es una medida de la densidad de energía cohesiva de cada componente. La inmiscibilidad ocurre cuando:

$$\frac{V_1 + V_2}{2} (\delta_1 - \delta_2)^2 > 2RT$$

donde V es volumen atómico.

R es constante del estado gaseoso.

T es la temperatura absoluta.

De acuerdo a esta relación, los requerimientos de energía para separar algunas uniones metal-metal en el estado líquido están relacionados a la energía de vaporización. La inmiscibilidad está asociada con la separación de estas uniones. Unos sistemas binarios del cerio que exhiben inmiscibilidad lí-

quida, cuyos diagramas son conocidos son Ce-Mn, Ce-Nb, y Ce-Ti. Tales sistemas concuerdan con la regla de Hildebrand. Efectos de energía libre.- Los principios para utilizar estos efectos en la interpretación del comportamiento de las aleaciones binarias del cerio aún son de carácter cualitativo.

Isomorfismo.- De ayuda significativa en predecir la constitución de diagramas de fase desconocidos y la cristalografía de sus fases intermedias es la comparación isomórfica con diagramas conocidos. Este procedimiento es de valor especial con los sistemas binarios del cerio y las tierras raras. Ejemplos de isomorfismo de fase intermedia intersticial son los nitruros, boruros, carburos, hidruros y óxidos, con el cerio. - Ejemplos de isomorfismo de fases intermedias de tipo no intersticial son demasiado numerosos. Se han visto también -- marcadas similitudes en las características de aleaciones del cerio, praseodimio y lantano como un metal común, como son los casos de las ligas Ce-Au, Pr-Au, y La-Au. Los sistemas son prácticamente idénticos en todos aspectos.

TECNICAS PARA DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASE.

La determinación de diagramas de fase puede ser conducida ya sea mediante una técnica o una combinación de varias, de las cuales la metalografía, análisis térmico y difracción por rayos X son las más empleadas.

Deben tomarse ciertas precauciones en las investigaciones de diagramas de fase del cerio y demás tierras raras como uno de los componentes. La afinidad del cerio por el oxígeno y nitrógeno hacen difícil mantener el espécimen puro. Debe tomarse extremo cuidado en los tratamientos térmicos para prevenir la contaminación por aire o reacción con materiales refractarios. (60)

APLICACIONES DEL CERIO EN ALEACIONES FERROSAS Y NO FERROSAS..

El uso del cerio como metal o como mezcla con los demás elementos de las tierras raras para mejorar las propiedades de ciertas aleaciones metálicas no es nuevo. Hace 50 años Moldenke reportó el efecto de estos elementos en las propiedades del hierro fundido. En 1922 el U.S. Bureau of Mines (61) (62) estudió los efectos de las tierras raras en aceros. De estos estudios Gillett y Mack encontraron que el metal misch añadido al acero baja el contenido de azufre pero aumenta las inclusiones no metálicas, haciendo un acero sucio y bajando sus propiedades mecánicas. (63)

En 1928, Lund obtuvo una patente británica para un proceso empleando cerio en la producción de hierro y acero. Los metalurgistas alemanes desarrollaron el uso de tierras raras, pero especialmente el cerio, y en 1940 Siebel (64) reportó en

las aleaciones de aluminio y magnesio. Trabajos franceses y soviéticos sobre magnesio y aluminio con adiciones de cerio también surgieron en 1940.

Después de la segunda guerra mundial hubo numerosas publicaciones como resultado de los esfuerzos para mejorar aleaciones ferrosas y metales ligeros. Se reportó un gran volumen de trabajo en ligas Mg-Ce, se encontró que el cerio actúa como desoxidante en el hierro fundido, aumentando su blandura, densidad y fluidez, de acuerdo a Hurtz (65). Poco después Piggott (66) reportó que las adiciones de cerio al acero mejoraban sus propiedades de doblado y resistencia a la tensión. En 1948 se conocieron trabajos sobre un nuevo hierro fundido en el cual una estructura nodular de grafito se había logrado por adición de pequeñas cantidades de cerio. (67-71)

La industria del acero inoxidable buscando mejor trabajabilidad de aceros austeníticos Cr-Ni, investigaron el efecto de las adiciones de metal misch. Una aleación Ni-Cr-Mo a la que se le añadieron cerio y lantano mejoró su facilidad para trabajarla en caliente, según trabajos de Post y Schoffstall (72) en 1951.

Durante los últimos años los usos del cerio, demás metales de las tierras raras se han desarrollado rápidamente.

Una muy completa bibliografía sobre las aplicaciones metalúrgicas de las tierras raras y del cerio en especial fué compilada en 1958 por Prochovnick. (73) Esta publicación contiene 69 abstracts de todos los trabajos tanto de norteamérica - como de otros países desde 1947 hasta 1957 e indica la investigación y desarrollo de trabajos hechos en el período indicado.

Desarrollo del uso del cerio en la Unión Soviética.-

La Unión Soviética probablemente encabeza al mundo en extensión en lo que a depósitos de tierras raras se refiere, y las aplicaciones de sus metales están siendo exhaustivamente estudiadas. Debido a la actividad química y estabilidad de sus óxidos y sulfuros se está utilizando en Rusia el cerio como agente reductor, desulfurante, modificador y agente endurecedor de aceros y aleaciones.

Una monografía de Savitskiy (74) hace una revisión de estos trabajos en la Unión Soviética.

En aleaciones Fe-Al la adición de 0.25 a 0.50% de cerio disminuye el tamaño de grano y varía la línea de conversión magnética, mejorando además la facilidad de rolado en caliente .

En fierro fundido, la adición de 0.2% de cerio en forma de ferrocerio aumenta las propiedades mecánicas en un factor de 2 y hace posible la formación de grandes cigueñales de fierro

forjado para motores diesel de tractor. En ligas de cobre y aluminio el cerio mejora las conductividades térmica y eléctrica. La adición de cerio reduce al niobio de grado técnico y lo hace dúctil. En aleaciones con titanio se mejora la facilidad de soldado.

Los trabajos soviéticos están encaminados a estudiar la aplicación de metales individuales de las tierras raras además - del cerio, el efecto de estos elementos en las propiedades de aleaciones con metales comunes y su óptima combinación para mejorar las propiedades de las aleaciones industriales.

VIII.- COMPUESTOS

Los más importantes compuestos del cerio se describen a -- continuación, así como sus métodos de preparación. Los compuestos - similares del resto de los elementos de las tierras raras se preparan por métodos correspondientes.

Acetato de cerio.- Acetato ceroso. $Ce (C_2H_3O_2)_3 \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$

Se prepara disolviendo carbonato ceroso en ácido acético y - cristalizando la sal soluble por evaporación.

El acetato cérico anhidro ha sido preparado haciendo reac-- cionar una solución de nitrato cérico con una mezcla de ácido acético glacial y anhídrico acético. (75)

Carbonato de cerio. Carbonato ceroso: $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

Es el único carbonato simple conocido. Se precipita por adición de un carbonato alcalino a una solución de sal cerosa. La adición rápida da un precipitado lamoso, pero se puede obtener un producto granular por adición lenta y prolongada - agitación o haciendo una siembra con cristales crecidos previamente. Cuando el carbonato se calienta se transforma en óxido cérico, a 570°C . (76)

Halogenuros de cerio. Cloruro de cerio: CeCl_3 .

Se prepara por solución del carbonato ceroso o hidróxido de cerio en HCl, reduciendo al cerio con evolución de Cl_2 . El heptahidrato $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ puede hacerse saturando una solución concentrada de cloruro ceroso con HCl o por evaporación de una solución de cloruro ceroso a estado siruposo y - dejando enfriar.

Un cloruro ceroso anhidro conteniendo un poco de cloruro - básico y humedad se hace comercialmente por calentamiento de cloruros hidratados, en una corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso. (77), o calentando una mezcla del cloruro hidratado y cloruro de amonio en el vacío. Este último - método es una modificación de un método para preparación - de cloruros anhidros de tierras raras. (78)

Fluoruro de cerio. $\text{CeF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Se obtiene precipitándolo por adición de HF a una sal cerosa

soluble, o tratando fluoruro ceroso anhidro con F_2 a 500-650°C. (79)

La preparación de fluoruro de cerio anhidro se describe en las páginas 38 y 39 de este trabajo.

Nitrato de cerio. Nitrato ceroso: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Se prepara por cristalización de una solución de HNO_3 y $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

También se prepara disolviendo hidróxido cérico en HNO_3 y añadiendo $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ó H_2O_2 para reducir el cerio a ceroso.

Hexanittrato cerato amónico. $(NH_4)_2(Ce(NO_3)_6)$.

Se prepara por precipitación en una solución de nitrato cérico por adición de nitrato de amonio, en presencia de exceso de ácido nítrico.

Oxalato de cerio. Oxalato ceroso: $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Es el único oxalato estable. Se le prepara como un precipitado cristalino incoloro cuando soluciones céricas ligeramente ácidas se tratan con ácido oxálico o un oxalato soluble. El precipitado es apreciablemente soluble en ácidos diluidos pero insoluble en exceso de ácido oxálico.

Oxidos de cerio, e hidróxidos.- Oxido cérico: CeO_2 .

También conocido como "ceria", se prepara llevando a ignición el oxalato ceroso o el hidróxido cérico en presencia de

aire. Cualquier sal de cerio, de ácidos volátiles, dará CeO_2 en ignición prolongada. El CeO_2 muestra muchos grados de color desde café oscuro hasta blanco. El color café se atribuye a la presencia de Pr_6O_{11} . El óxido blanco requiere una especial preparación. El óxido colorido ligeramente debe probablemente su color a defectos de su enrejado cristalino. -- (80-82).

El CeO_2 tiende a ser insoluble en ácidos. La solubilidad se incrementa con la adición de pequeñas cantidades de agentes-reductores tales como un yoduro o peróxido de hidrógeno.

Oxido ceroso: Ce_2O_3 .

Se forma por la reducción completa de CeO_2 calentado a --- 1000-1400°C en atmósfera de hidrógeno. Es inestable en el aire y pasa a CeO_2 . (83)

Oxido cérico hidratado. Oxido cérico hidroso, hidróxido de cerio: $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Se prepara añadiendo a soluciones de sales céricas, hidróxido de amonio o sodio ($x = 1/2$ a 2) dando un precipitado gelatinoso. Cuando el precipitado se seca se forma un óxido hidratado amarillo que contiene 85-90% de CeO_2 .

El hidróxido cérico granular puede ser hecho por ebullición de sales insolubles de cerio con NaOH en solución concentrada. La composición y estructura de este compuesto depende

del método de preparación y en muchos casos es incierta. - Por esta razón es una práctica común expresar la composición en términos de CeO_2 equivalente. En muchas aplicaciones el óxido cérico hidratado puede ser substituído por CeO_2 . (84).

Hidróxido ceroso: $Ce(OH)_3$.

Se prepara añadiendo radicales alcalinos a una solución conteniendo iones cerosos. En el aire empieza inmediatamente a formarse un lecho superficial color violeta de hidróxido cerosocérico. Por tal razón este hidróxido ceroso es un fuerte agente reductor. (85)

Sulfatos de cerio. Sulfato ceroso: $Ce_2(SO_4)_3$.

Este sulfato se hace calentando el sulfato hidratado a 350-400°C. Los sulfatos hidratados cerosos pueden contener 4, 5, 8, 9 y 12 moléculas de agua, y se preparan variando las condiciones de evaporación de soluciones de sulfato ceroso. (86)

Sulfatos dobles ceroso-alcalinos: $Ce_2(SO_4)_3M_2SO_4 \cdot xH_2O$.

En estos compuestos $M=Na, K, NH_4^+$ y $x=2, 4, y 8$.

Se forman por precipitación añadiendo sulfatos alcalinos a solución de sulfato ceroso. Son sales cristalinas, y muchas contienen más moléculas de sulfato alcalino por molécula de sulfato ceroso que la indicada.

Sulfato cérico: $Ce(SO_4)_2$.

Se prepara calentando óxido cérico u óxido cérico hidratado con ácido sulfúrico concentrado. El óxido se convierte a sulfato cérico anaranjado tratándolo con sulfúrico concentrado. El exceso de ácido se remueve lavando los cristales con ácido acético glacial. El sulfato cérico es soluble en ácido sulfúrico diluído, formando ácidos sulfatocéricos.

Trisulfato cerato amónico. Sulfato amónico cérico:



Este compuesto se prepara por métodos similares a los descritos para la preparación del hexanitrate cerato amónico.

USOS DE LOS COMPUESTOS DE CERIO

El compuesto más usado del cerio es el CeO_2 . La industria vidriera lo consume en cantidades de 250,000 kilogramos por año. Lo usa como agente pulidor de vidrio. Para este uso, el óxido debe ser especialmente preparado para desarrollar las características abrasivas. El CeO_2 pule al vidrio con mayor rapidez que el Fe_2O_3 y es mas limpio para trabajar. Estos detalles han sido tan ventajosos que se ha aumentado la producción del CeO_2 no obstante ser diez veces mas caro que el Fe_2O_3 . Se usa tanto en pulir lentes de precisión como cinescopios de televisión, prismáticos y espejos. Se cre

yó en un principio que solamente el CeO_2 altamente enriquecido tenía la habilidad de pulir cristales pero se ha descubierto que la mezcla natural de las tierras ceríticas puede rendir casi lo mismo, siempre y cuando haya un mínimo de 40% de Ce en la mezcla.

En la fabricación del vidrio también se usa como importante componente. Es un fuerte decolorante y hace vidrios notablemente mas claros que otros decolorantes. Se utiliza para fabricar cristales absorbentes de luz ultravioleta. Para ventanas blindadas contra radiaciones se utiliza un vidrio alto en plomo con un contenido de 3% de CeO_2 .

Con el titanio, el cerio da un color amarillo al vidrio, debido a la formación de titanato de cerio. Otros usos son la preparación de vidrios ópticos de propiedades especiales, lentes oftálmicos, etc.

El alto punto de fusión del CeO_2 (aprox. $2600^{\circ}C$) lo coloca entre los óxidos refractarios y se le ha usado en cubiertas metálicas resistentes a las altas temperaturas. (87)

Como un opacificante se usa en barnices vítreos y se ha reportado que un 2% de CeO_2 es tan eficiente como un 5% de SnO_2 .

El cloruro ceroso anhidro se usa en cantidades del orden de 200,000 kgs para convertirlo a cerio metálico comercial.

El hexanitrateo cerato amónico se usa como reactivo analítico para oxidimetría, y como oxidante para compuestos orgánicos.

El cerio ha sido usado como catalizador en reacciones como la síntesis del amoníaco, combustión, dehidrogenación de --alcoholes e hidrocarburos, esterificaciones, halogenaciones, hidrogenaciones, etc. (88)

Un uso importante de los fluoruros de cerio está en los corrazones de carbones para arco.

El cerio se usó en un principio para impartir brillantez a la luz emitida por los manguitos de incandescencia de Welsbach añadiendo al ThO_2 de los mismos, un 1% de CeO_2 .

Otros usos incluyen oleatos y estearatos para textiles a prueba de agua; el naftenato de cerio es un secador de pinturas y tintas; el oxalato de cerio se usa como antináusea farmacéutico. El fosfato de cerio se ha patentado como catalizador en el cracking del petróleo a temperaturas entre 350 y 600°C.

IX.- ASPECTO ECONOMICO

Los costos de producción han bajado a medida que se avanza en las investigaciones y se obtienen mayores volúmenes con menos dificultades.

El CeO_2 purificado tiene un 99.9% de CeO_2 y el resto son óxidos de las demás tierras raras, como impurezas.

El CeO_2 de grado comercial tiene un 94/97% de CeO_2 con impurezas tales como fosfatos, sílice y demás tierras raras.

En 1962 se produjeron en EE.UU. compuestos de cerio, que en términos de CeO_2 dieron un total de 817,000 kgs; de éstos compuestos aproximadamente el 3% fueron compuestos de cerio purificados, el 30% fueron compuestos de grado comercial y el 67% restante estaba constituido por mezclas de tierras raras conservando la relación de elementos que tienen en estado natural.

X.- CONCLUSIONES

El cerio ha entrado a la industria sobre todo en los últimos años como un elemento de gran utilidad, tanto como componente de mezclas naturales, así como separado del resto de las tierras raras. Con la mayor productividad los precios han bajado considerablemente y se ha desarrollado una demanda suficiente como para justificar el gran capital inicial requerido para equipos y tecnología que se han empleado para lograr su separación en forma satisfactoria tanto técnicamente como en costo.

Con la obtención del cerio puro y compuestos de alta calidad, si bien no en gran número, se les están encontrando cada día más apli

caciones y es seguro que un gran número de ellas solo esperan a ser descubiertas.

Se ha roto el círculo vicioso de no utilizar el cerio y sus compuestos por ser costosos y a la vez ser costosos por no tener aplicaciones. El cerio ha dejado de ser, junto con los demás elementos de la familia de las tierras raras, una simple curiosidad de laboratorio y se está haciendo una demostración del ingenio humano para resolver problemas aparentemente insalvables. Es de admirar la tenacidad y valía de los primeros hombres de ciencia que descubrieron y separaron las "tierras ceríticas e ytricas" en sus elementos sin más que unos cuantos aparatos, reactivos impuros, y desde luego su gran capacidad.

El cerio, junto con los demás elementos de las tierras raras, tiene un brillante futuro.

XI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- (1) (22) (23) (24) (54). The Rare Earths.
Ed. Spedding & Daane
John Willey & Sons, Inc. New York-London. 1961
- 2.- (2) (3)
Dr. Fritz Ullmann
Enciclopedia de Química Industrial
Sec. IV Tomos III y VI
Gustavo Gili Editor. Barcelona, España. 1932
- 3.- (4)
Dana'S. Manual of Mineralogy
Rev. by Cornelius S. Hurlbut Jr.
John Wiley & Sons, Inc. New York. 17 ed. 1963
- 4.- (5)
Kraus Hunt Ramsdell
Mineralogy
McGraw Hill Book Co., Inc. New York-Toronto-
London. 5a. ed. 1959
- 5.- (6)
E. Wm. Heinrich, trad. E. Martínez García
Identificación Microscópica de los Minerales
Ediciones URMO. Bilbao, España. 1970
- 6.- (7) (34)
Deco Trefoil
Denver Equipment Co. Denver, Colo. Nov.-Dec. 1967
- 7.- (8) (10) (11) (15) (16)
Scott's Standard Methods of Chemical Analysis
N.H. Furman Editor.
D. Van Nostrand Co., Inc. Toronto-New York
London. V-1 6a. ed. 1962
- 8.- (9)
Hillebrand, Lundell, Bricht, Hoffman
Applied Inorganic Analysis
John Wiley & Sons, Inc. New York. 1962
- 9.- (12)
Von Knorre
Z. F. Angew Chem. 10 Berlin. 1897

- 10.- (13)
Willard & Young
J. Am. Chem. Soc. 50:51. 1928 - 1929
- 11.- (14)
Cf. Furman, *Ibid.*
J. Am. Chem. Soc. 31:50. 1909 - 1928
- 12.- (17)
G. Charlot
Colorimetric Determinations of Elements
Principles and Methods.
Elsevier Publishing Co. Amsterdam-London-
New York. 1964
- 13.- (18)
W. Westwood and A. Mayer
Analyst 73,275. 1948
- 14.- (19)
Colorimetric Determination of Traces of
Metals.
E. B. Sandell, Ph. D.
Interscience Publishers, Inc. New York. 1959
- 15.- (20)
Methods of Quantitative Inorganic Analysis
Kazunobu Kodama.
Interscience Publishers. John Wiley & Sons, Inc.
New York-London. 1963
- 16.- (21)
Beck, M. T.
Acta Chim. Acad. Sci. Hungria. 5,209. 1955
- 17.- (25)
M. Usanovich
J. Gen. Chem. 9,182. USSR. 1939
- 18.- (26)
Robert U. Healy, Howard E. Kremers
The Rare Earths.
E. Spedding & Daane. John Wiley & Sons, Inc.
New York-London. 1961

- 19.- (27)
Chemistry of the Lanthanons
R. C. Vickery
Academic Press, New York. 1953
- 20.- (28)
The Separation of Rare Earths by Ion Exchange
I-Cerium and Yttrium.
F. H. Spedding, A. F. Voigt, E.M. Gladrow,
and N. R. Sleight.
J. Am. Chem. Soc. 69, 2777-2781. 1947
- 21.- (29)
Ion Exchange as a Separation Method
IV-A Theoretical Analysis of the Column.
Separations Process.
J. Am. Chem. Soc. 69, 2866-2874. 1947
- 22.- (30)
D. F. Peppard.
Argonne National Laboratory.
Lemont Illinois. 1958
- 23.- (31)
D. F. Peppard, G. W. Mason, W.J. Driscoll
and R.J. Sironen.
J. Inorg. & Nuclear Chem. 7, 276. 1958
- 24.- (32) (33)
Kirk Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Ed.
John Wiley & Sons, Inc. New York.
- 25.- (35)
A. H. Daane, C. G. Mosander.
The Preparation of Cerium by Reduction
of $CeCl_3$ with Potassium.
Pog. Ann. 11, 406. 1827
- 26.- (36) (43) (47) (49)
E. Morrice & R. G. Knickerbocker
Reno Metallurgy Research Center
Region II. Bureau of Mines.
U. S. Dept of the Interior, Reno, Nevada. 1961

- 27.- (37)
W. Hillebrand and T. Norton
Electrolitic Deposition of Cerium, Lanthanum and
Didymium.
Ann. Phys. u Chem. 155, 633-639. 1875
- 28.- (38)
"III On the Extraction of the Rare Earth Metals
by Electrolisis of the Fluorides".
W. Muthmann and J. Scheidemandel.
Ann. 355, 116-136. 1907
- 29.- (39)
A. Hirsch.
The preparation and Properties of Metallic
Cerium.
Trans. Am. Electrochem. Soc., 20, 57-102. 1912
- 30.- (40)
E. Schumacher and F. Lucas.
"Photomicrographic Evidence of the Crystal
Structure of Pure Cerium".
J. Am. Chem. Soc., 46, 1167-1169. 1924
- 31.- (41)
M. Billy and F. Trombe.
"Preparation of Pure Cerium."
Compt. rend., 193, 421-423. 1931
- 32.- (42)
P. Gray
"The Production of Pure Cerium Metal
by Electrolitic and Thermal Reduction Processes"
Trans. Inst. Mining Met. 61, 141-170. 1951 - 1952
- 33.- (44)
J. B. Reed, B. S. Hopkins and L. F. Audrieth.
Observations on the Rare Earths.
J. Am. Chem. Soc., 57, 1159-1160. 1935
- 34.- (45)
J. H. Freeman And M. L. Smith.
The Preparation of Anhydrous Inorganic Chlorides
by Dehydration with Thionyl Chloride.
J. Inorg. & Nuclear Chem., 7, 224-227. 1958

- 35.- (46)
H. F. Spedding and A.H. Daane.
The Preparation and Properties of Rare Earth
Metals.
Prog. Nuclear Energy 1, 413. 1956
- 36.- (48)
Felix Trombe.
"Rare Earth Metals, Their Properties and
Industrial Applications"
Metal Treatment and Drop. Forging. 24, 421-
424. 1957
- 37.- (50)
V.A. Fassel and H.A. Wilhelm.
"Quantitative Spectrographic Analysis of Rare
Earth Elements!"
J. Opt. Soc. Am. 38; 6, 518. 1948
- 38.- (51)
D.M. Yost, H. Russell and C. S. Garner.
The Rare-Earth Elements and Their Compounds.
John Wiley & Sons, Inc. New York. 1947
- 39.- (52) (53)
A.F. Schuch and J. H. Stundlivant.
J. Chem. Phys. 18; 145. 1950
- 40.- (55)
A. Karl.
Bull. Soc. Chim. 1; 871. 1934
- 41.- (56)
W. Hume-Rothery.
Structure of Metals and Alloys.
Institute of Metals, London. 1936
- 42.- (57)
K.A. Gschneidener Jr.
Rare Earth Alloys.
D. Van Nostrand Co. Inc. New York. 1961
- 43.- (58)
C. Lundin and D. Klodt.
Denver Research Institute. University of Denver,
Colo. 1961

- 44.- (59)
J. Hildebrand y R. Scott.
The Solubility of Nonelectrolytes.
Reinhold Publishing Corp. New York. 1950
- 45.- (60)
C.E. Lundin
Denver Research Institute. University of
Denver, Colo. 1961
- 46.- (61)
L. W. Spring
Adds Cerium to Brass and Iron.
Foundry. 50, 542. 1922
- 47.- (62)
H. W. Gillett and E. L. Mack
Experimental Production of Alloy Steels.
U.S. Bureau of Mines. Bulletin 199. 1922
- 48.- (63)
H.W. Gillett and E.L.Mack.
Molybdenum, Cerium and Related Alloy Steels.
The Chemical Catalogue Co. New York. 1925
- 49.- (64)
G. Siebel
Report on Development Work Concerning
Cerium-Containing Magnesium Cast Alloys.
BKS FD 1417. 1940
- 50.- (65)
J. E. Hurst.
The Properties and Influence of Several Less
Common Elements When Added to Cast Iron.
Pig Iron Rough Notes 102. 1946
- 51.- (66)
E.C. Piggott
Cast Iron and Steel: Influence and Commercial
Applications of Constituent Elements
Iron and Steel 20, 43. 1948

- 52.- (67)
H.G. Hall.
Malleable Cast Iron.
Foundry Trade J. 81. 1947
- 53.- (68)
J. G. Pearce
A New Cast Iron: The Nodular Graphite Structure
Soc. Chem. Ind. London. Chem. Eng. Group.
Proc. 30. 1948
- 54.- (69)
H. Morrogh and W.S. Williams
The Production of Nodular Graphite Structures
in Cast Iron,
J. Iron Steel Inst. London 158. 1948
- 55.- (70)
H. Morrogh and J. W. Grant.
Nodular Cast Irons, Their Production and
Properties.
Metallurgia 38. 1948
- 56.- (71)
H. Morrogh.
Production of Nodular Cast Irons with Cerium
Some practical Details. U.S.Patent 2'488.511. 1949
- 57.- (72)
C. B. Post and D. G. Schoffstall.
Hot Workable Alloy
U.S. Patent 2'553,330. 1951
- 58.- (73)
Ammiel Prochovnik.
Literature Search Relating to Metallurgical
Applications of the Rare Earths.
Davison Chemical Co. Pompton Plains N. J. 1958
- 59.- (74)
Ye. M. Savitskii.
Rare Metals and Alloys
Technology House. Dom. Tekhniki Moscow. 1959

- 60.- (75)
D. Patnaik and S. Panda
Current Sci. India 25,287. (1956)
Chem. Abstr. 51, 6416. 1957
- 61.- (76)
M. N. Ambrozhi et al
Zh. Neorgan. Khim. 5,366 (1960).
Chem. Abstr. 55,364. 1961
- 62.- (77)
J. H. Clieheksel and H.C.Kremers.
J. Am. Chem. Soc., 50,959. 1928
- 63.- (78)
J. B. Reed, B.S. Hopkins and L.F. Audrieth.
H.S. Booth ed. Inorganic Syntheses Vol. 1.
28-33.
McGraw Hill Book Co., Inc. New York. 1939
- 64.- (79)
H. Von Wartenberg
Z. Anorgan. Allgem. Chem., 244,339. 1940
- 65.- (80)
W.A. Weyl and T. Forlund.
Crystal Chemistry and Optical Properties of
Defect Structures.
Tech. Rept. N°2. ONR Contract N6onr 269, task
order 11.
Pennsylvania State University, University Park,
Pa. 83. 1949
- 66.- (81) (83)
J. M. Honig.
Literature Review on Properties of Praseodimium
and Cerium Oxides.
ASTIA report AD 148098, Armed Services
Technical Information Agency. Dayton Ohio. 19-23. 1958
- 67.- (82)
M. G. Harwood.
Nature 164,787. (1949) Chem. Abstr. 44,1775 1950

- 68.- (84) (87)
Lindsay Rare Earth Chemicals Technical Data
Brochure C-3-760
Potash & Chemical Corp., West Chicago Ill.
- 69.- (85)
R.C. Vickery.
The Chemistry of the Lanthanons
Academic Press, Inc. London. 214. 1953
- 70.- (86)
M.M. Woyski and R.E. Harris en I.M. --
Kolthoff and P. J. Elving, eds.
Treatise on Analytical Chemistry, Part 2. Vol.
8 p. 71.
Interscience Publishers. John Wiley & Sons,
Inc. New York. 1963
- 71.- (88)
Lindsay Rare Earth Chemicals Technical Data
Brochure R-3-1259. Rare Earths as Catalysts.
American Potash & Chemical Corp., West
Chicago, Ill.

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- N. Omenetic, et. al.
Rare Earths. Laser excited atomoc and ionic
fluorescence of, in nitrous oxide-acetylene flame.
Chemical Engineering. 95. J. 1973
- Toshio Ishizuka.
Rare Earth elements, Laser emission spectrometric of.
Chemical Engineering. V. 45 558. M. 1973
- G. N. Eby.
Rare Earths and Ytrium and Scandium abundances in rocks
and minerals determinated by ion exchange, X-Ray fluores
cence procedure.
Analytical Chemistry. V 44,2137 N. 1972
- H. P. D'Silva.
Analytical aplications of X-Ray Excited Optical Luminis--
cence Direct Determination of Rare Earth Nuclear Poisons
in Zirconia.
Analytical Chemistry 996; 1121. J. 1974
- A. G. Miller.
Determinación de Tierras Raras en Plutonio por análisis
de emisión de Rayos X.
Analytical Chemistry 1720. Oc. 1974
- R. A. Bonewitz and G. M. Schmid.
Oxygen Adsorption on Gold on the $Ce^{3+} - Ce^{4+}$ reaction.
Electrochem Soc. J. 117: 1367-72 N. 1970
- T.W. Martin and R. W. Glass.
Competitive Electron Transfer Activity-Defined formation
constants of Cerium (IV) Nitratrate Complexes Based on
Reaction With the Nitrate Free Radical.
Am. Chem. Soc. J. 92: 5075-83 Ag. 1970
- A.P. Herring and Others.
Decolorizing soda-lime glasses.
Glass Ind. 51: 316-17., 350-6, 394-9, Jl. 1970
- R.N. Bluomenthal and Others.
Studies of the Defect Structure of Non-stoichiometric
Cerium Dioxide.
Electrochemistry Soc. J. 118: 123-9. Ja. 1971

- M. L. Gupta and S. Singh.
Thermal Expansion of CeO_2 , Ho_2O_3 and Lu_2O_3
from 100° to 300°K by an X-Ray Method.
Am. Cer. Soc. J. 53: 663-5. Dec. 1970
- K. Meyer and D. Roceck.
One-electron vs. Two-electron oxidations
Cerium (IV) and Cyclobutanol.
Am. Chem. Soc. J. 94: 1209-14. F-23. 1972
- T. E. Peters.
Luminescence Properties of Thiogallate Phosphors;
Ce (III) Activated Phosphors for Flying Spot Scanner
Applications.
Electrochem Soc. J. 119: 1720. Dec. 1972
- G. J. Butterworth and L. P. Bertinat.
Some Observations Concerning the Loss of Water
from Hydrated Cerous Magnesium Nitrate.
Cryogenics 13: 282-6. My. 1973
- C. R. Das and D. Patnaik.
Photolytic Separation of Uranium from La and Ce.
Chem. & Ind. 699.J1. 1973
- E. F. Gibbson and Others.
Some Factors Influencing the Luminous Decay
Characteristic of $Y_3Al_5O_{12}: Ce(3+)$.
Electrochem Soc. J. 120: 835-7J. 1973
- H. N. Johnson and Others.
Molecular and Atomic Absorption Spectrometric
Methods for the Determination of Cerium Utilizing
the Formation of Molybdocerophosphoric
Acid.
Analytical Chemistry. 45: 1603-6. Ag. 1973
- M. A. Seitz and T. B. Holliday.
High-temperature Dielectric Behavior of Cadoped CeO_2 .
Electrochem Soc. J. 121:122-6. Ja. 1974
- P. W. Levy and Others.
Studies on Nonmetals During Irradiation; Growth
and Decay of Color Centers in Barium Alumino-
borate Glasses Containing Cerium.
Am. Cer. Soc. J. 57: 176-81. Ap. 1974

POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU