



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DEL YTRIO

SERGIO SANCHEZ MENESES

328

QUIMICO

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Tesis
1475
M-7 309



QUIMBO

jurado asignado
originalmente según
el tema.

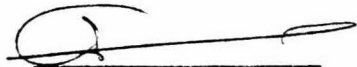
Presidente Carlos Kojeh Hedere
Vocal Alicia Benítez de Altamirano
Secretario Alberto Obregón Pérez
1er. suplente Carlos Romo Medrano
2° suplente Esperanza Cruz Mejía

lugar donde se desarrolló el tema: Bibliotecas de las facultades
de Química y Geología

Nombre completo y firma del sustentante: Sergio Sánchez Meneses



Nombre completo y firma del asesor: Ing. Alberto Obregón Pérez



A mis padres y hermanos
con reconocimiento

A mi abuela y tíos

Al Prof. Jorge Fernández P.
(q.e.p.d.)

A mi novia

A mis amigos

QUIMICA ANALITICA DEL YTRIO

(MONOGRAFIA)

Contenido:

- I.- Introducción
- II.- Generalidades
- III.- Métodos de separación
- IV.- Métodos de análisis
- V.- Indicaciones para el empleo de información.
- VI.- Conclusiones
- VII.- Bibliografía

INTRODUCCION

El ytrio es el elemento de número atómico 39, pertenece al 5o. periodo y al grupo III, del bloque d, en la tabla periódica de los elementos.

Se le encuentra vinculado a los lantánidos, pues sus características son muy similares a las de ellos; además, todos -- juntos forman el grupo de las tierras raras siendo elementos de transición. El ytrio posee un estado de oxidación de +3 similar al lantano, una configuración electrónica $[Kr]4d^15s^2$ y forma mezclas con las tierras raras.

La historia del ytrio (en su inicio) estuvo muy ligada a la existencia de "Ytria", mineral descubierto en 1794 en la "Yterbita". En el curso de 10 años Klaproth (1804) encontró cantidades apreciables de ytria en la tungstenita y en 1814, Berzelius la extrajo de la ortita; este hecho marca el inicio de la química de las tierras raras.

En la serie de trabajos desarrollados por Mosander entre los años 1836-1843, se reportó la separación de ytria, erbia y terbia por precipitación fraccionada de los hidróxidos con amoníaco y por precipitación fraccionada de los oxalatos de una solución ácida. En tanto, Wohler en 1828 redujo cloruro de ytrio a un metal regular por medio de potasio metálico. El -

producto era impuro; pero, posteriormente Cleve y Winkler obtuvieron un metal de mucho mejor calidad por reducción del mismo cloruro con sodio metálico y del óxido con magnesio.

Desde los trabajos de Nosander se notó la complejidad de la ytria y a fines del siglo XIX se reportaron muchos trabajos sobre preparaciones, propiedades y complejidad de lantano, escandio e ytrio. Hubo bastantes polémicas y discrepancias en la forma de diseñar un método de identificación, hasta que Gladstone descubrió que el espectro de absorción de los lantánidos tiene aplicación limitativa para cada uno de ellos, lo mismo sucedía con la aplicación de dicho medio para la determinación de pesos atómicos. Por medio de este método se obtuvieron datos variables entre 96-103 para el peso atómico del ytrio.

Aumentando la confusión, se pensó primero en un ytrio bivalente hasta que Mendeleef lo consideró trivalente en el diseño de su tabla periódica; consideración hoy justificada basándose en el análisis de sus compuestos y tomando en cuenta que su estructura electrónica solo forma iones tripositivos porque se requiere de muy poca energía para separar tres electrones y quedar con una configuración de gas noble, muy estable.

En 1926, Kremen obtuvo ytrio metálico por electrólisis de sus haluros fundidos. Pero, fueron Trombe y Mahm los primeros en obtenerlo en forma maleable por electrólisis de sus haluros empleando aleaciones de molibdeno y cadmio derretido como electrodos.

La mayor dificultad al trabajar con ytrio es tenerlo en cantidad suficiente y pureza adecuada. El estudio intensivo

del proyecto químico Manhattan arrojó cambios en la identificación y separación de tierras raras y las cenizas de fisión nuclear.

En la década de 1940-1950, el grupo AMES perfeccionó la técnica de reducción por calcio de los haluros anhidros seguida de una destilación al vacío y preparó lantano (17), escandio e ytrio en un estado de alta pureza. En tanto se empezaba a estudiar las técnicas de intercambio iónico (1,3,9,13).

Ahora bien, para cualquier tipo ó forma de trabajo se necesita conocer los antecedentes y características del material, elemento ó compuesto con el que se vá a trabajar, motivo suficiente, para pensar en una compilación lo más completa posible que ofrezca, no solo antecedentes, sino también dé una idea de los mismos de una manera rápida puesto que el tiempo en cualquier actividad, sobre todo en la ciencia química, es valioso.

En el campo de la investigación química en el país, se ha hecho imprescindible contar con información reciente sobre los ocupantes de un sitio en la tabla periódica de los elementos; razón por la cual, en la Facultad de Química se han programado tantos trabajos de investigación bibliográfica como elementos existen. Este trabajo no trata más que cubrir el sitio correspondiente al ytrio, tomando en cuenta su origen, su proporción en los minerales en que se encuentra, la forma de separarlo y la manera ó métodos de análisis que se utilizan para cuantificarlo.

GENERALIDADES

El objeto de este capítulo es dar una idea de la localización, abundancia, propiedades físicas y químicas del ytrio, así como también del empleo que se hace de él.

En cuanto a la abundancia y localización se toman en cuenta los minerales principales de las cuales se extrae.

Se han referido algunos autores a una abundancia de ytrio 10 veces mayor que la del lantano y 10 veces menor que la del escandio, aunque también se ha reportado que el ytrio es más abundante que ambos (12); pero, se puede pensar que la primera aseveración se encuentra en armonía con la secuencia lineal de incremento de rareza en la programación hacia abajo en un sub-grupo vertical en la tabla periódica de los elementos. Clarke y Whashington, Nodjack, Goldschmidt y Rankana y Suhana (3) estiman una abundancia de $5 \times 10^{-3} \%$ en la corteza terrestre debido a que su gran radio iónico (0.93 Å) no le permite desplazar a iones de magnesio (0.65 Å) ó ferrosos (0.80 Å) en el sistema mineral pues realmente forma especies minerales independientes; pero similares inclusive en su estado de cristalización.

La mayoría de los minerales del ytrio se encuentran en la litósfera superior (parte sólida de la corteza terrestre), una porción concentrada en depósitos de pegmatitas; esta característica se le atribuye no solo a su tamaño de ión sino tam-

bién por su facilidad de formar fluoruros y fosfatos ó compuestos con iones semejantes a ellos. En donde el ytrio forma cristalitas primitivas, generalmente con desplazamiento diádico de calcio; después de este disturbio ocurre la electroneutralidad del mineral. Una situación semejante se presenta en la apatita donde un ión Si^{4+} es sustituido por un ión P^{5+} .

Debido a la similitud en tamaño iónico, número de coordinación y estado de oxidación; el ytrio y los lantánidos pesados (Tb-Lu) pueden hacer pensar en una existencia casi "simbiótica"; pues si bien se conoce la existencia de lantánidos ligeros conteniendo poco ó nada de ytrio en sus mezclas naturales; no se han registrado minerales de lantánidos pesados sin la presencia de ytrio. Por otro lado, la coexistencia del ytrio y los lantánidos pesados así como su asociación es muy difícil de establecer solo basándose en los datos ya establecidos.

La mayor abundancia de ytrio está en aquellos minerales en los que el elemento se asocia en formas más ó menos complejas en especies de rocas ígneas de la corteza terrestre y muy especialmente en las pegmatitas en forma de tántalo-molibdatos, silicatos ó fosfatos. En México se obtiene de los siguientes minerales (1).

FERGUSONITA.- $(\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4)$ es un mineral de colores brillantes, con una dureza de 6 en la escala de Mohr y con valores de densidad de 5.6-5.8. Existe una variedad de alta concentración de ytrio y titanio que es la rensita.

MONAZITA.- $(Ce, La, Y, Th)PO_4$ Es de colores que varían entre rojo jacinto y café amarillento. Tiene una dureza de 5-5.5 en la escala de Mohr y peso específico de 4.9-5.3 .

SAFIRSKITA.- $(Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th)(Nb, Ta, Ti, Sn)_2O_6$ Se presenta como rocas ó granos aplastados de color negro aterciopelado. Tiene dureza de 5-6 en la escala de Mohr y peso específico de 5.6-5.8 estos valores dependen del grado de hidratación y contenido de titanio. Este mineral es considerado el mineral madre de dos series conocidas como aescinita-práiorita y euxemita-goílicrase, que también contienen ytrio.

Existen otro tipo de minerales que, aunque no están reportados como existentes en México; existen en baja proporción ó se sospecha su existencia (6,9).

Ampangambeita $(U, Y, Er, Th, Ca)_2(Nb, Ta, Fe, Ti,)_7O_{18}$
 Brannerita $(U, Ca, Fe, Th, Y)_3Ti_5O_{16}$
 Euxemita $(Y, Ca, Ce, Th, U)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$
 Gadolinita $(B_2FeY_2Si_2O_{10})$ ó $B_2Fe(YO)_2SiO_4$
 Malmita Es un estaño, tántalo niobato de ytrio, fierro, magnesio y calcio.
 Ytrialita $(Th, Y)_2(SO_4)_3$
 Ytriotantalita $(Fe, Ca)_2(Y, Er, Ce)(Ta, Nb)_4O_{15}$
 Rowlandita $Y_2(SiO_3)_3$
 Talinita $Y_2(Si_2O_7)$
 Torveitita $(Sc, Y)_2Si_2O_7$

LOCALIZACION NACIONAL DE MINERALES
DE TIERRAS RARAS



Xenotima	YPO_4 ó $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$
Zirkelita	$(Ca, re, Th, U, Y)_2(Ti, Zr)_2O_5$

En cuanto a minerales, menas y rocas que contengan tierras raras e ytrio, se puede tomar en cuenta solo una parte representativa en lo referente a la existencia mundial pues son una gran cantidad; pero, desgraciadamente están fuera del país ó no se han efectuado estudios geológicos convenientes (tabla I).

OBTENCION Y USOS

Después de la II guerra mundial el ytrio era poco conocido, además, las técnicas de separación eran muy extensas; puesto que, tenían que hacerse gran cantidad de precipitaciones, purificaciones y cristalizaciones fraccionadas. Este panorama se incrementó con el descubrimiento de la energía atómica ya que se hizo posible la aparición de nuevas variedades isotópicas del ytrio (tabla II).

Ante este problema se tuvieron que diseñar nuevas formas de separación utilizando resinas de intercambio iónico y extracción por solventes (15).

El tratamiento químico empleado para la descomposición de minerales depende de la especie del mineral. Los silicatos son

TABLA I.

NATURALEZA DE LA ROCA	REGION	TIERRAS RARAS DETECTADAS
granito	Babeno, Italia	Sc>Y>Yb>La
granito	Harz, Alemania	T. ítricas
granito	Sudetengau	Europio
granito	Murca, Portugal	Alanita
granito	Coruña, España	Monazita y Samarskita
granito-pegmatita	Finlandia	Monazita
granito-pegmatita	Nueva Inglaterra	Sc, Y, La
pegmatita	Nueva Inglaterra	Sc, Y
pegmatita	Australia	Y, euxenita
pegmatita	India	Samarskita
pegmatita	Utah USA	Cadolinita
pegmatita	Utah USA	Tierras raras
pegmatita	Colorado	Samarskita
pegmatita	Manchuria	Fergusonita
pegmatita	Corea	Alanita
pegmatita	Mikland, Noruega	Itriotantalita
pegmatita	Osterby, Suecia	Alanita
monzonita	Bretaña	Itrio
doirita	Escocia	Y>La>Sc
gabbros	Groenlandia	Sc, Y
diabase	Ontario, USA	Sc> La>.....>Y
rhyolitas, trachitas y basaltos	Irlanda norte	Sc>Y>La

TABLA II
ISÓTOPOS DEL YTRIO

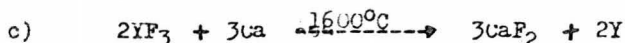
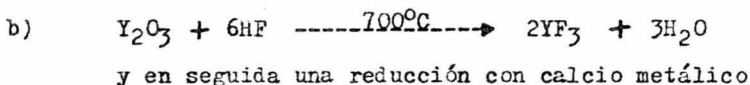
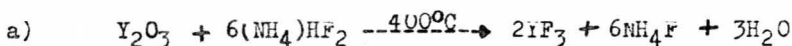
Isótopo	Abundancia natural %	Vida media
Y ⁸²		1.2 h
Y ⁸³		3.5 h
Y ⁸⁴		48 min.
Y ⁸⁵		5 h
Y ^{86m}		49 min.
Y ⁸⁶		14.6 h
Y ^{87m}		14 h
Y ⁸⁷		80 h
Y ^{88m2}		300 seg.
Y ^{88m}		0.014seg.
Y ⁸⁸		108 días
Y ^{89m}		16.1 seg.
Y ⁸⁹ (')	100	
Y ^{90m}		3.2 h
Y ⁹⁰		64.2 h
Y ^{91m}		50 min.
Y ⁹¹		57.5 días
Y ⁹²		3.6 h
Y ⁹³		10.4 h
Y ⁹⁴		20 min.
Y ⁹⁵		11 min.
Y ⁹⁶		2.3 min.

(') La masa atómica de este isótopo es de 88.905

digeridos con HCl, y los cloruros solubles se hacen reaccionar con HF obteniendose los elementos de las tierras raras como fluoruros insolubles; que a su vez se llevan a una digestión con H_2SO_4 concentrado solubilizandolos. En general, dependiendo de la concentración, se pueden separar de una manera rápida y efectiva por medio de resinas de intercambio iónico. Otro método muy elegante pero poco usado para la descomposición de minerales es la cloración.

Una vez obtenidas las tierras raras en solución, se llevan a una torre intercambiadora con resina sódica en la que es absorbida pasando en seguida, a travez de la torre, una solución quelante de etilendiaminotetracetato de amonio con el que se logra una pequeña separación que se incrementa según pase la solución eluyente. En una torre de esta forma, el ytrio aparece entre el Tb y el Dy; pero, cambiando el eluyente por ácido N-hidroxietiltilendiaminotriacético ó sales del ácido dietilpentriaminopentacético se pueden encontrar, una por una, cada una de las tierras raras de la serie del lantano (Ce-Lu) en soluciones donde se encuentren presentes todos los miembros de la serie. El Sc-Y y La aparecen en ese orden con un rendimiento de 99.9% como óxidos. A partir de ese momento, las operaciones para separar el ytrio del Sc y La se hacen más refinadas, los elementos son recuperados de las soluciones eluidas por acidificación y precipitación como oxalatos. El ytrio se extrae por medio de disolventes.

Otra forma de obtener ytrio es por medio de preparaciones llevadas a cabo con Y_2O_3 hasta obtener el metal (15,62,122).



Ahora bien, una pregunta que se tiene que contestar al hacer cualquier investigación y también para el ytrio es: ¿para que sirve?.

Aunque el empleo del ytrio no es extenso; se puede pensar, dado que la química de las tierras raras está en desarrollo, que muchos de sus usos están aún por descubrirse.

Empero, el uso industrial que se hace del ytrio se refiere a sus compuestos y a las mezclas que se pueden hacer con otros metales, como por ejemplo el vanadio (como orto-vanadato) y como Y_2O_3 que se emplean en la elaboración de tele-receptores en color. También se emplea el óxido, tratado apropiadamente, en la elaboración de capacitores y también produce una alta emisión cuando se utiliza como filamento en lámparas (16,19).

Un uso reciente del ytrio como óxido y como metal, aprovechando su resistencia al ataque por fusión de uranio, es como moderador en pilas de energía nuclear.

El ytrio rojo YIG (ytrio, Fe, garnet) ó cristales de $Y_3Fe_5O_{12}$ y sus derivados; que solo varían en las cantidades de hierro y oxígeno; se emplean en la emisión de microondas puesto que emite energía de onda corta con una pérdida muy pequeña.

También se emplea en cerámica, elaboración de cristales ópticos.

nicos especiales (pero, no en gran escala) (8) y con neodimio y aluminio en la elaboración de LASER. En una proporción de 0.1-0.2% se usa para la reducción de granos grandes en las aleaciones de Cr, Mo, Zr y Ti y ayuda a incrementar la fortaleza de aleaciones de Al-Mg, solo que su empleo en metalurgia también es escaso.

Los isótopos radioactivos obtenidos en productos de fisión se emplean en terapia de cáncer.

Podemos pensar que en esta etapa de desarrollo tecnológico de la segunda mitad de siglo se descubran nuevas aplicaciones y métodos fáciles y baratos de separación del ytrio para que su empleo no se vea tan restringido como hasta ahora.

PROPIEDADES FISICAS

Se presenta como un metal blanco grisáceo que se oxida menos rápidamente que los metales de la serie del lantano.

La interpretación de su espectro fué difícil de obtener debido a la cantidad de impurezas que se tenían en las primeras muestras obtenidas; pero trabajos recientes, proporcionaron la información con las líneas más persistentes (tabla III) obteniéndose líneas muy similares a las de escandio y lantano debido a que sus estructuras electrónicas ($[Kr]3d^14s^2$ y $[Xe]5d^16s^2$) son muy parecidas. Algunos otros trabajos (88) ofrecen mayor in-

formación en cuanto al espectro electrónico en fase vapor y proporciona una valiosa ayuda para la interpretación adecuada de las propiedades fundamentales que se han establecido:

Número atómico	39
Peso atómico	88.92
Tipo de cristal	Hexagonal compacto
Radio	1.814 A
Densidad	4.472
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1.2
Función trabajo	3.07 eV
Punto de fusión	1552 15°C
ΔH_f	4.2 kcal./mol
Calor de vaporización	80 kcal./mol
Punto de ebullición	2630°C
Presión de vapor	-A 17500 B 8.91
Entropía	10.65 cal./mol-grado
temperatura Debye	230°K
Resistividad eléctrica	64.9 $\times 10^6$ Ω -cm
Coefficiente Hall	-0.77 volt-cm/amp-oeer
Conductividad térmica	-0.035 cal-cm/seg-cm ² -°C
Susceptibilidad magnética	191 $\times 10^6$ emu/mol
Momento magnético	0.67
Compresibilidad	2.7 $\times 10^6$ cm ² /kg
Modulo de Young	6.65 $\times 10^{11}$ dinas/cm ²
Potencial de ionización	I 6.83 eV

	II	12.23 eV
	III	20.5 eV
α .		3.6474
γ .		5.7306

TABLA III

	Longitud de onda (λ)	Intensidad	
		Arco	Chispa
Y I	4643.693	50	100
	4674.848	80	100
	5466.470		
Y II	3242.280	60	100
	3600.734	100	300
	3633.123	50	100
	3710.290	80	150
	3788.697	30	30

PROPIEDADES QUÍMICAS

El ytrio metálico es muy activo y se combina rápidamente con el oxígeno atmosférico, bióxido de carbono, agua, ácidos y sales. A temperaturas ligeramente altas reacciona con vapores y gases - como el nitrógeno y fósforo; mientras que los halógenos lo atacan a temperatura ambiente.

En solución acuosa, los iones del elemento son trivalentes y diamagnéticos y no se ha presentado evidencia convincente para poder pensar en un posible estado de oxidación variable. Se ha encontrado que los iones de ytrio, junto con los de escandio y lantano, tienen una tendencia a la polimerización y el grado de ésta, disminuye al aumentar el peso atómico ó sea que los iones del escandio se polimerizan en mayor grado que los del ytrio y ambos a su vez en mayor grado que los del lantano. Esta polimerización dió la explicación al porque en técnicas recientes de separación se presenta un comportamiento "nómada" (280). Esta tendencia no aparece en la serie Ce-Lu.

La formación de hidroxocompuestos puede depender de la energía libre más que de la entalpia de los mismos pues se han elaborado diagramas de energías libres de enlace y se ha demostrado que el ytrio (junto con el escandio y lantano) está más ligado, termodinámicamente al aluminio y al galio que a los demás elementos del grupo de los lantánidos (148).

HIDRUROS. Se ha reportado un dihidruro para el ytrio pero se ha pensado es un compuesto intersticial. El YH_2 sufre un cambio de capacidad de calor anómala puesto que es de $255^\circ K$ el cual no se ha atribuido a un cambio de fase ó de orden magnético (284).

HALURCS. Son sólidos higroscópicos con varios grados de hidratación y con excepción del fluoruro son solubles en agua.

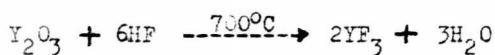
Brown (4) presentó una revisión de estos compuestos que son de fácil preparación y de valor en producción de metales y sus sales, se han estudiado y delineado sus características.

TABLA IV

PROPIEDADES FISICAS DE LOS HALUROS

COMPUESTO	ESTRUCTURA	P.F.	P.E.	ΔH_f	ΔH_v	ΔS_f	ΔS_v
YF ₃	ortorrómbico	1152	2230	15	60	8	24
YCl ₃	monoclínico	700	1510	9	45	9	25
YBr ₃		904	1470	9	44	8	25
YI ₃		1000	1310	12	41	9	26

Las sales hidratadas son preparadas por ataque al óxido con el correspondiente ácido y cristalización. Los haluros anhidros no son preparados por deshidratación térmica directa porque inevitablemente se forma una sal básica. La deshidratación con haluros de amonio da un resultado favorable; pero, la más aceptada es la reacción directa de los elementos en medio no-acuoso (15,62).



OXIDOS. Son polvos blancos que se obtienen por ignición oxidativa del metal o sus compuestos. Posee una estructura cúbica con el ytrio al centro, un p.f. de 2680°C y un p.e. no determinado, su ΔH_v es de 502.6 Kcal/mol.

Su basicidad en relación con el escandio y lantano es intermedia, pero la solubilidad en ácido depende significativamente de su temperatura de ignición. Se conoce solo a los sesquióxidos, aunque se han detectado espectroscópicamente monóxido, -

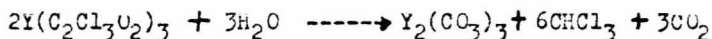
subóxido y peróxido (7).

El sesquióxido de ytrio tiene una estructura cúbica; (R_2O_3) en el cubo elemental el átomo metálico tiene número de coordinación 6 con dos átomos de oxígeno en cada esquina del cubo; a altas presiones (65 Kbar) puede cambiar de configuración (20).

HIDROXIDOS. Cuando un hidróxido alcalino ó amoniacal en solución se agrega a una solución de una sal de ytrio, se obtiene un precipitado blanco gelatinoso con un producto de solubilidad de 8×10^{-23} y una solubilidad de 1.5 g/l. La precipitación se inhibe por la presencia de agentes quelantes en la solución; como por ejemplo los ácidos policarboxílicos. Por ignición se produce el óxido. En general los hidróxidos de los lantánidos han promovido polémicas debido a la definición de sus estructuras puesto que presentan dos tipos: $R(OH)_3$ y $RO(OH)_2$, pero esto se ha atribuido a una posible variación en los métodos de obtención. El hidróxido de ytrio se presenta en formas hidratadas bien establecidas, pero anhidro es hexagonal.

CALCOGENUROS. Son compuestos que no se preparan en medio acuoso porque son inestables. Se ha sugerido una estructura molecular para el Y_2S_3 en condiciones normales. A altas temperaturas se presenta el defecto de estructura del tipo Th_3P_4 (195).

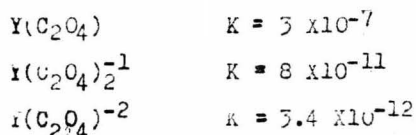
CARBONATOS. Este compuesto se puede preparar con tricloroacetato de ytrio (214).



o también por adición de un carbonato alcalino a soluciones de sales de ytrio. Al precipitado así obtenido se le convierte a la sal doble con alguna rapidez y con tanta espontaneidad que se puede pensar en la existencia de una forma bicarbonatada. Los carbonatos de amonio y álcali se disuelven fácilmente en soluciones de carbonato de ytrio y subsecuentemente precipitan como carbonatos dobles de las siguientes formas.



OXALATOS. El método de obtención es sencillo pues solo se agrega ácido oxálico a una sal de ytrio en solución y el precipitado que se forma es $Y_2(C_2O_4)_3$ aunque en algunas ocasiones se lleva a cabo en una forma lenta e incompleta. Cuando se emplea oxalato de amonio como precipitante se obtiene un complejo y una sal de amonio indefinida. Existen varias formas hidratadas pero la más común es el decahidrato. El producto de solubilidad del oxalato de ytrio es de 5.34×10^{-29} y al formar complejos se establecieron las siguientes constantes de disociación:



El oxalato de ytrio es soluble en soluciones alcalinas en mayor grado que el escandio y 10 veces más que el lantano; además, se convierte en óxido de ytrio a temperaturas de 400-700°C y forma hidratos intersticiales (250).

NITRATOS. Se forman disolviendo el óxido de ytrio en ácido nítrico. Se caracteriza por formar cristales hexahidratados e isomorfos. Es soluble en solventes orgánicos; tiene una solubilidad de 141.6 g/100 ml de agua a 25°C. Se obtiene nitrato básico por descomposición térmica del nitrato normal ó exceso del óxido de ytrio con ácido nítrico; se puede pensar se deba a un sistema de iones básicos con puente de oxígeno; esto se lleva a cabo, generalmente, con formación de polímeros de cadenas de hidróxido. El ytrio no forma nitratos dobles con iones bivalentes.

SULFATOS. Se preparan por adición de ácido sulfúrico concentrado sobre nitrato de ytrio. Forma prismas monoclinicos isomorfos y octahidratados. La sal anhidra puede obtenerse por deshidratación térmica directa a 400°C. La descomposición comienza alrededor de 500°C y pasa por un sulfato amorfo básico e insoluble hasta el óxido a 1000°C. La sal anhidra es muy higroscópica y tiene un valor de solución positivo y alto. La solubilidad de ~~crece~~ con la temperatura, pero la hidrólisis de la solución es pequeña. Los sulfatos dobles son formados con iones amonio ó alcalinos; pero, son relativamente solubles.

SALES ORGANICAS. A pesar de que se emplearon muchos iones acetato, formiato, dimetilfosfato, etc. en la precipitación y cristalización de tierras raras cuando se empezaron a estudiar sus características; existen muy escasos datos de sus propiedades físicas y químicas actualizadas.

COMPUESTOS ORGANO-METÁLICOS. Los verdaderos compuestos organo-metálicos del ytrio están sujetos a los reportes relacio-

naos con acetyl-acetonato, alcoholidos, ciclopentadienilos y tetrametil-heptadienilos. Tambi3n se ha reportado el trietil-ytrio pero su entidad es muy dudosa (32,187). Los alcoholidos pueden ser preparados por reacci3n de intercambio con alcoholidos de litio (7). El compuesto que se forma con ciclopentadienilo es preparado mediante la reacci3n de cloruro de ytrio anhidro con ciclopentadienato de sodio en tetrahidrofurano (226) y es un s3lido cristalino que funde a 295°C, es estable en aire a 400°C y se sublima sin cambios a 200°C a 10⁻⁴ mm de Hg. El acetyl-acetonato es vol3til y se descompone a altas temperaturas (198). Con 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanona forma quelatos vol3tiles y estables (225). En trabajos recientes se report3 el indenilo de ytrio - $Y(C_9H_7)_3OC_4H_9$ - que se prepara con cloruro de ytrio anhidro con indenato de sodio en tetrahidrofurano (270).

COMPLEJOS. El ytrio puede variar su n3mero de coordinaci3n de 6 a 9 a 20 (7,280) y forma complejos estables con muchos ligandos org3nicos (tabla V). En general en todos sus complejos se manifiesta una ionicidad simple pero, todo puede estar sujeto a revisi3n porque la ausencia de espectro de absorci3n en la regi3n visible para Y^{3+} implica que se haya trabajado solo con valores f3sico-qu3micos (3).

PROPIEDADES BIOL3GICAS. Seg3n reporte del laboratorio de Oak Ridge, parece ser que el ytrio natural no es t3xico al hombre y ha sido descubierto y determinado en algunas variedades de algas (11).

TABLA V

VALORES DE ESTABILIDAD (log K)

Imino diacetato	7.11
Nitrilotriacetato	11.55
N-hidróxi-etiletilendiamino triacetato	14.75
Etilendiaminotetracetato	18.09
Diethylentriaminopentacetato	22.05
1,2-Diaminociclohexantetra- acetato	19.15
N-metil-imino-diacetato	12.56
N-bencil-imino-diacetato	10.93
N-fenil-imino-diacetato	2.64

MÉTODOS DE SEPARACION

Puede decirse que la parte medular en un método analítico es la separación del compuesto ó elemento que se vá a analizar.

El ytrio, en particular, presenta muchas dificultades para su separación debido a que sus características son muy parecidas a las de los lantánidos.

Existen varias maneras de separar el ytrio de sus diferentes mezclas; pero, estas a su vez se pueden clasificar como dos grandes grupos:

- 1.- Separación por establecimiento de dos fases.
- 2.- Migración diferencial.

En el caso de separación por establecimiento de dos fases se deben tomar en cuenta dos conceptos básicos: a) solubilidad y b) producto de solubilidad, que aunque son muy parecidos, no son iguales; pues, mientras solubilidad indica cantidad de soluto que se disuelve en un volumen de disolvente (agua ó cualquier otro); producto de solubilidad es una constante dependiente de las concentraciones de aniones y cationes en la solución:

Por ejemplo, un sólido $M_m N_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m-}$ tendría una expresión de producto de solubilidad de

$$[M^{n+}]^m [N^{m-}]^n = K_{ps}$$

lo que indica que; en una disolución en equilibrio con al menos un cristal de $M_m N_n$ sólido, el producto de las concentraciones del anión y catión permanece constante, no importa su procedencia. Ahora bien, se puede pensar que la solubilidad de un compuesto depende de qué tan grande sea su producto de solubilidad.

Cuando el producto de las concentraciones de los iones sea menor que K_{ps} ; el compuesto se solubiliza. Mientras que, si es mayor que K_{ps} ; el compuesto se precipita. Y en presencia de iones de otra procedencia, siempre y cuando sean semejantes, la solubilidad del compuesto disminuye por efecto del ión común.

Otro factor que influye es el de pH de la solución; pues solo en un pequeño intervalo se obtiene una precipitación máxima y fuera de los límites se vuelve a solubilizar; ya que puede afectar la ecuación de equilibrio de dicha solución variando su comportamiento.

Los métodos de separación para el ytrio se efectúan con los siguientes reactivos que son capaces de producir un compuesto cuyo producto de sus concentraciones de iones sea menor a su K_{ps} en medio orgánico.

Acido butírico (78)

Acido clorhídrico (124)

Acido 5-cloro-3-(2-(4-dihidroxifenilazo)-2-hidroxi-bencensulfónico); lumogalión írea. Este complejo se extrae con éter etílico. (27)

Acido n-fenil-benzohidroxámico. El complejo se extrae con solventes orgánicos. (209)

- Alizarina rojo S y amonio, forma YI_7NH_4I
si la concentración de I se eleva
se forma $YI_7 \cdot 5NH_4I$ como precipitado. (231)
- Arsenazo III (28)
- Dicromato de potasio (0.024M). El precipitado
se extrae con etanol. (218)
- 3,5-dibutil-4-metil-5-propil pirazol; se
extrae con benceno en medio ácido. (69)
- o-odihexilbencensulfonilfosforamidato; se
aplican 3 moles de reactivo por cada
uno de ytrio y posteriormente se ex-
trae con benceno. (238)
- bis-2-etilhexilfosfato. (158)
- Octil-~~4~~-anilinobencilsulfonato. (97)
- Octil-~~4~~-anilinobencilfosfonato. (97)
- Oxido de tributil-fosfina. (82)
- Oxido de trioctil-fosfina. (82)
- PAN 1-(2-piridilazo)-2-naftol. estudio de
la formación del complejo y solubi-
lidad en agua, tetracloruro de carbono
cloroformo, benceno, éter etílico y
acetona. (241)
- Perclorato de sodio 0.2N; el precipitado formado
se extrae con etanol, propanol y otros
alcoholes. (218)
- Tenoiltrifluoroacetona 0.1M; el complejo
formado se extrae con isobutilmetil-
cetona en agua. El efecto y eficien-
cia se incrementa si se trabaja con
el reactivo en presencia de butilamina. (157) (224)
- Tetra-n-butiletildifosfonato en kerosina
en medio ácido, variado en concentración
y se separa el zirconio. (98)

Por otro lado, los reactivos y condiciones para producir un compuesto cuyo producto entre concentraciones de iones sea mayor a su K_{ps} son:

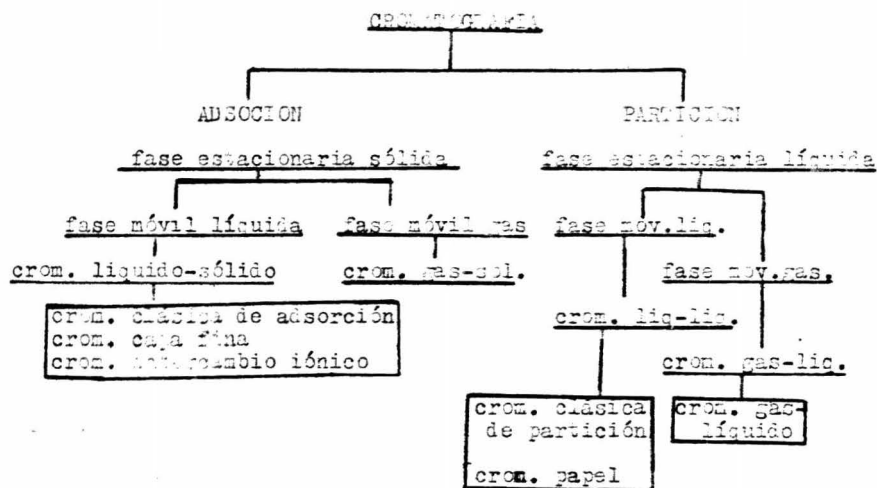
Acido cinámico 5%; se produce unprecipitado que se separa por filtración	(172)
Cloromandalato; se prepara como tal y posteriormente se convierte al óxido.	(251)
Coloide de fosfato ácido de ytrio; se prepara con ácido fosfórico a pH 5 y se filtra con una membrana de 0.3 μ m.	(55)
Coprecipitación con hidróxido de magnesio	(160)
Dialquilfosfato; el factor de separación entre elementos vecinos es de 2.2 en la precipitación de ytrio, escandio y lantano.	(272)
Mucato de amonio; se emplea para separar el uranio que precipita a pH 5.	(252)

En cuanto a los métodos de migración diferencial en donde también se emplean dos fases, una móvil y otra estacionaria, en las que la separación depende del movimiento relativo de estas dos fases y de la facilidad que tenga el problema para solubilizarse en ambos (coeficiente de partición).

La clasificación breve para los métodos de separación diferencial del ytrio de sus diferentes mezclas sería la siguiente:

- 1.- Cromatografía.
- 2.- Electroforesis.
- 3.- Ring oven ó anillo caliente.
- 4.- Difusión térmica.

CROMATOGRAFIA. De acuerdo a sus características; puede, a su vez, subdividirse de la manera siguiente:



Los métodos de separación del ytrio más relevantes son los de cromatografía por intercambio iónico en columna, ya que en realidad son los más eficientes, rápidos y cómodos. En menor proporción se emplean los métodos de cromatografía en papel, sencilla y de intercambio iónico. La cromatografía en capa fina y la clásica de partición son, en general, muy poco empleadas.

El método de cromatografía de intercambio iónico en columna consiste en empacar una columna de vidrio de diámetro constante con una resina intercambiadora de iones que pueden ser micro-esferas ó polvo y colocar la muestra en la parte superior; enseguida se pasa a través de la columna un eluyente.

Intercambio iónico significa un intercambio reversible de iones de cargas eléctricas iguales entre una solución y un sólido insoluble ó un líquido inmiscible. Para intercambiar ió-

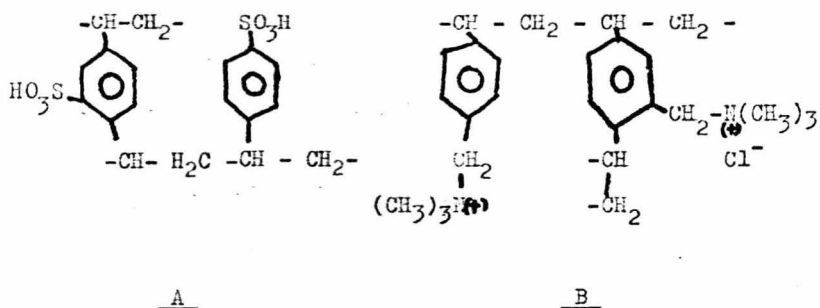
nes, libre y rápidamente con una solución, el sólido debe tener una estructura fibrosa ó laminar (derivados de celulosa ó arcillas que retengan iones sobre la superficie) y debe ser porosa en la escala molecular. Estas características las cumplen perfectamente las resinas que son polielectrolitos con enlaces cruzados como los derivados del poliestireno (25).

El poliestireno y el divinilbenceno se mezclan en estado líquido y se polimerizan en esferas de 1-2 μ hasta dimensiones coloidales. Si las esferas se tratan con ácido sulfúrico para introducir un grupo sulfonilo, dan por resultado un intercambiador catiónico (A) y si por el contrario se tratan con éter clorometílico y enseguida trimetilamina, introduciendo un grupo amino cuaternario, se obtiene un intercambiador aniónico (B).

También se pueden introducir otros grupos funcionales como los grupos amonio, oxalato, carbonato, halógenos, fórmico ó formadores de quelatos. Pero todos se hinchan considerablemente cuando se colocan en agua debido a la hidratación de sus iones y solo los poliácidos lo hacen en menor grado.

En la tabla VI se encuentran reseñados los métodos de separación y en la columna B los relacionados a la cromatografía de intercambio iónico; se puede pensar que son demasiados pero también existen algunos semejantes como por ejemplo (155) y (26) en los cuales se emplean resinas de forma catiónica pero con diferente eluyente aunque el fin sea separar el europio y el ytrio.

Así, es posible pensar que se pueden reseñar no solo los



datos importantes y novedosos y sobre todo los más fáciles, rápidos y efectivos.

Para la separación por cromatografía de i.i. se ha establecido que una pérdida de 1-5% (a nivel ppm) es óptimo y los métodos que no estén en estos límites no se puede pensar que sean malos; solo que las condiciones en que se trabajó no fueron las que podrían arrojar los mejores resultados y que están sujetas a mejoras y readaptaciones.

El Método más recomendable para la separación de ytrio es el efectuado por Campbell P.O. (54) en el que se obtiene una separación magnífica para 0.115-0.5 mg de ytrio. Este método opera con una columna de 33 cm de largo y 9 cm de diámetro con una resina Dowex 50W-X8 de forma catiónica a 80°C y 500 lbs/cm² de presión; el ácido α-hidroxibutírico a un pH de 4.4 es el eluyente que fluye a una velocidad de 10 ml/min. El método tiene la única objeción de que el prometio debe eliminarse antes. Pero tiene la gran ventaja de que se hace en menos de dos horas.

Carol P.J. (115), observó que en resinas mezcladas se obtienen valores intermedios de separación y dedujo que la eficacia

es mayor empleando una resina simple, debido a que es más fácil de manipular y reproducir las condiciones de trabajo. Por otro lado, Powell J.E. (200), observó que al aumentar la temperatura la separación entre los elementos también aumenta. También existen otras variables: concentración del eluyente (204,281), pH (127) y concentración de solvato (115) que influyen en el orden de aparición debido a que el equilibrio resina \rightleftharpoons ión se puede; mediante la variación de los factores mencionados; orientar en cualquiera de los sentidos para cada uno de los componentes de la mezcla.

Las resinas que generalmente se emplean son:

Amberlita CG-4B	tipo 1	forma Cl^-	(134)
Amberlita IRA-400		forma $C_2O_4^{2-}$	(121)
Bio-rad AG 50W-X8			(259)
Catex 5		forma Br^-	(26)
Dowex 50W			(94)(248)(261)(247)
1-X4	forma H^+	Cl^-	(186)
1-X8	forma H^+	Cl^-	(71)(168)
50W-X4	forma	Na^+	(46)(185)
50W-X5	forma	Ca^{2+}	(46)
50W-X8	forma	H^+	(54)(91)(131)(155)(184) (65)(204)(200)(158a)
50W-X12	forma	NH_4^+	(158a)
Hyflo super cel	con fosfato		
	de tributilo.		(45)
Plaskon CTFE	2300		(102)
Wofatil SBU			(90)
Wofatil SBW			(90)
Zeo-karb 225	forma	H^+	(127)

Los eluyentes más empleados en la separación de ytrio son los siguientes:

Acido acético-acetato de amonio	
24:1 a vel. de 3ml/seg	(158a)
47:3	(115)
Acido clorhídrico 0.1M; pH 5.11	(146)
4N vel. 0.25 ml/min	(211)
1N	(121)(247)(281)
Acido etilendiaminotetracético 40ml/seg	(200)(132)
sal sódica de EDTA-acetato de sodio a pH 3.	(46)
Acido etilendiaminopentacético pH 6.1-8.1 .	(127)
Acido fórmico 85%	(204)
Acido α -hidroxiisobutírico pH 4.4	(54)
pH 5	(104)
Acido láctico 0.5N-HaCl 0.066M	(94)
Acido nítrico 15.6M	(45)
1M	(281)
7M/metanol	(75)
0.8N/etanol 85%	(71)
1.6N/etanol 85%	(71)
Acido mercapto-acético 0.5N; pH 2-2.5	(90)
Acido sulfúrico 5mm/H ₂ C ₂ 0.15%	(134)
0.1N	(90)
Amonio- α -hidroxibutirato-lactato de amonio	(65)
Etanol	(26)
Etanol, metanol, THF, acetona, ácido acético	(285)
Dimetilpolisiloxano	(285)
Sulfocianuro de amonio	(102)

Paris, J.P. y Marton, J.W. (75) con mezclas de ácido nítrico metanol utilizadas como eluyente sobre resina Dowex 1-X4 de 200 a 400 mallas; calcularon el coeficiente de distribución ($K_d = V/M$) donde V es el volumen en ml que pasa por la columna y M es la masa de la resina en gramos) y obteniendo los datos para una mezcla 9:1 de metanol-ácido nítrico a diferente molaridad. La conclusión a la que llegaron fué: el aumento de molaridad (1M a 7M a 15.7M) aumenta el coeficiente de distribución y la mezcla se separa mejor. Obsérvese el orden de aparición de cada uno de los componentes de la muestra con que se trabajó (tabla VII).

Los siguientes métodos de separación son menos importantes y sus principios básicos ya son bastante conocidos.

La cromatografía de intercambio iónico en papel y cromatografía en papel simple, se diferencian en que en uno se emplea papel simple (Whatman # 1 generalmente) y en la de intercambio iónico se impregna el papel con una resina intercambiadora que puede ser Amberlita IR-120 (68,256) ó Amberlita SA-2 (95) u otra que tenga el grupo intercambiador requerido.

La sensibilidad de estos métodos es de hasta 100 mg de ytrio solo que para una cuantificación posterior se tropieza con la dificultad de operación y solo se consideran precisas las lecturas ó medidas obtenidas por un contador Geiger.

La cromatografía en capa fina tiene una sensibilidad parecida a la de la cromatografía en papel y es aún más difícil que aquella puesto que se tienen que controlar sus R.F. de una manera estricta, lo mismo que el grueso de la capa estacionaria.

En cuanto a la cromatografía de partición en columna, como

TABLA VII

ELEMENTO	MOLARIDAD		
	1.0M	7M	15.7M
La	117	163	194
Ce	67	93	110
Pr	39	54	61
Nd	18	24	27
Pm	6.8	8.9	10
Sm	2.9	3.8	4.11
Eu	1.55	1.86	1.95
Gd	1.00	1.00	1.00
Tb	0.75	0.73	0.68
Dy	0.65	0.61	0.46
Ho	0.64	0.55	0.38
Er	0.64	0.53	0.31
Tm	0.62	0.51	0.27
Yb	0.62	0.48	0.24
Lu	0.62	0.46	0.23
Y	0.55	0.47	0.29
Sc	0.06	0.08	0.02

solo se tiene poca información se puede pensar que su empleo está muy restringido debido a que el mismo equipo se puede emplear para una cromatografía de intercambio iónico en columna que es mucho más efectiva y rápida y en costo a la larga no difiere demasiado.

La cromatografía gas-líquido, en la que se pasa a través de una columna de acero los quelatos de tierras raras con isobutano piválil metano (273) ó 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluorohexano-3,5-diona a un pH de 5.5 (51); la fase estacionaria es -lexsil 300 GC 9.45% sobre Cromosorb W (100-200 mallas), helio como acarreador y temperaturas de 140°C-216°C (51) ó grasa de silicón en Cromosorb W (AW-DMSC) de 60-80 mallas con helio como acarreador y temperaturas programadas a 210°C a 280°C (273).

Otras técnicas que tampoco son muy empleadas son la electroforésis en papel (84,112,159,182,244) y columna (109). En este método se emplea ácido láctico como electrolito y una corriente de 110 V/cm (159) ó una columna de gel con una corriente de 30 mA (109) ó en forma de iones concentrados (112,182,224). Mediante la aplicación de corriente se obtiene un reemplazo de campo eléctrico por el campo de gravedad y se aprovecha la movilidad iónica como equivalente de la gravitacional; se puede considerar, por tanto, como un método electrocromatográfico.

Otro método que es raramente usado es el de anillo caliente (ring oven) que se puede considerar otra variedad de cromatografía. En ésta técnica se emplea un disco de papel en cuyo centro se aplica la muestra disuelta y le es aplicado el eluyente; el coeficiente de partición del ytrio y de los demás elementos hace que la translación se lleve a efecto del centro a las orillas del disco, pero en círculos (parecido a las ondas concéntricas que aparecen al arrojar una piedra en un estanque con agua).

Por último, otro método muy poco empleado es el de difusión

térmica que emplea una columna termogravitacional de 91 cm de largo y 10.9 cm de diámetro, con un espacio de difusión de -- 0.112 cm y es empleado para sulfato de ytrio. No fué posible conseguir mayor cantidad de información sobre el método por lo que solo se tomaron en cuenta los datos anteriores.

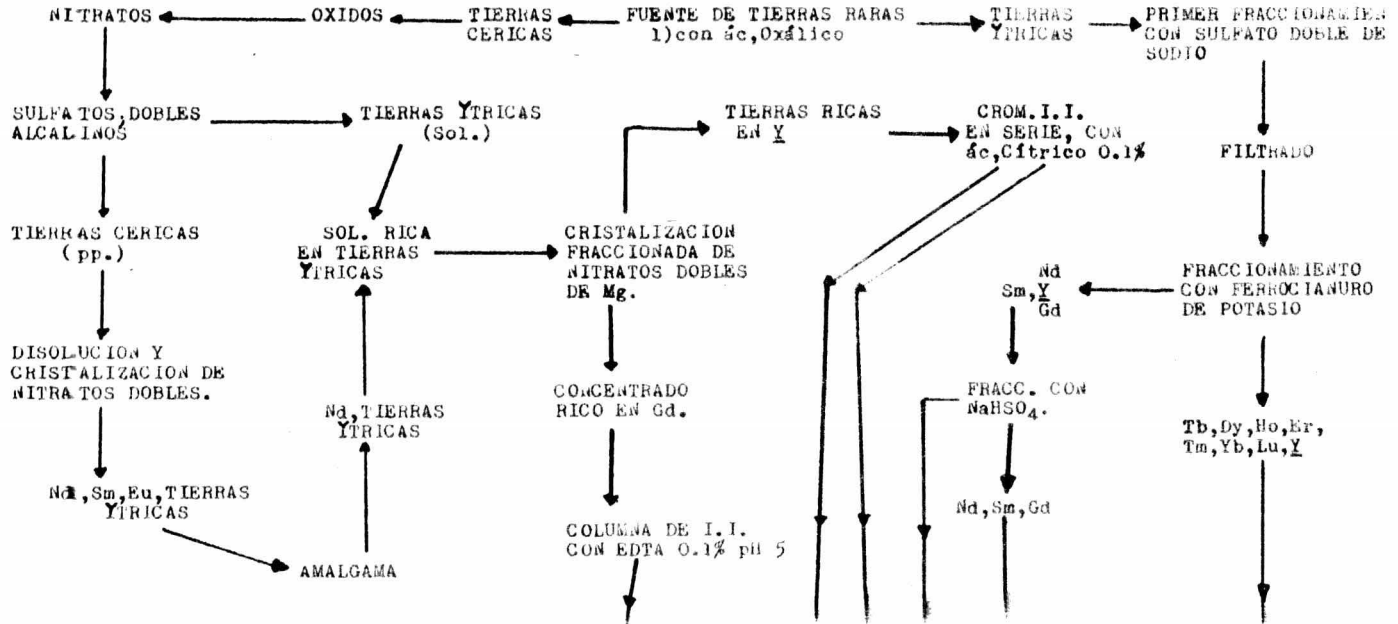
SEPARACION DE:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Lantano	27,82 98,241	115(±) 253 71	77		89		109				
Lutesio menas		211	68								
Mezcla de complejos	209										
Mezcla de metales	172	211 102					272				
Mezcla preparada	238	46(+) 54 188									
Molibdeno							160				
Neodimio		115(±) 71(-)	77				109 251				
Niobio	124										
Praseodimio		115(±) 26(Br)	77		223		251				
Productos de fisión		281	80	43				182			
Promesio	82		77								
Rodio					223						
Rutenio					223						
Samarario		115(±)	77				109				
Selenio							160				

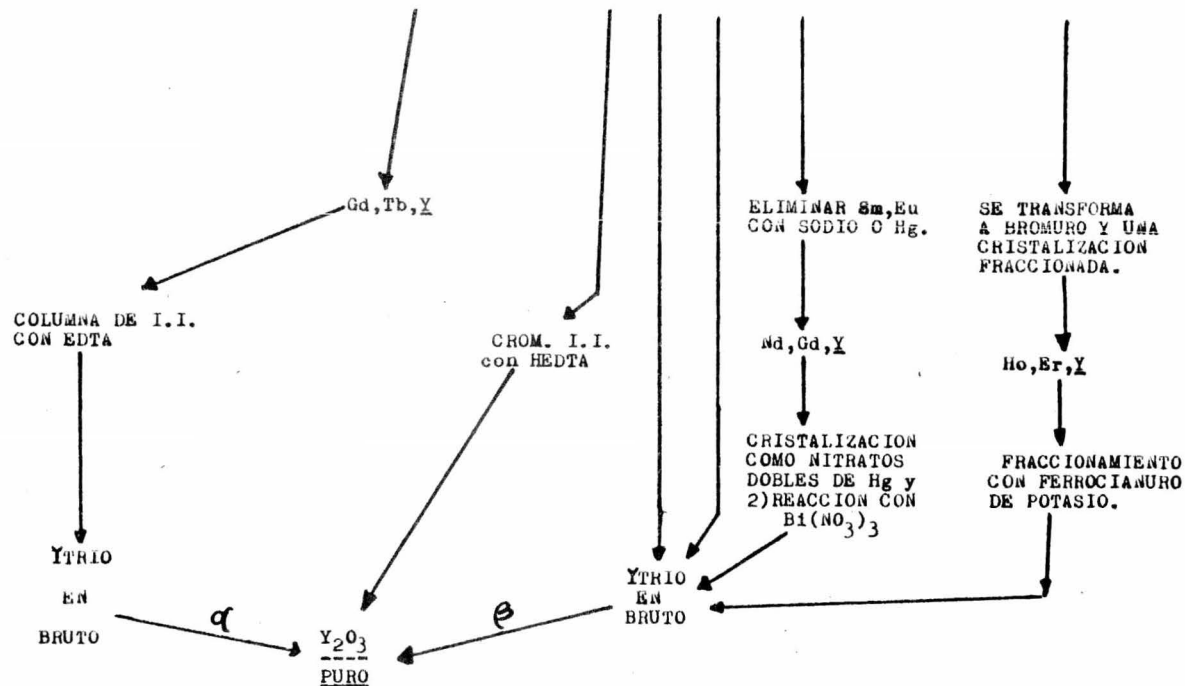
SEPARACION DE:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Solución ácida con metales	231 158 218 224										
Talio	157										
Terbio	82	115(±) 91	68			154					
Tierras raras	158 199 241	200(+) 65(+) 131(+)	95		189 34			84 112 159			273 51
Titanio	124	134(-)									
Torio	69	258(+) 204(+)	103		89 205			159			
Tulio	82		68								
Uranio	124	165 90			89	41	252	182			
UO ₂ ²⁺		151									
Zinc							160				
Zirconio	98				89			159			

nota.- Ver hoja de indicaciones y ejemplos.

TABLA VIII

ESQUEMA GENERAL RECOMENDADO PARA LA SEPARACION DE
TIERRAS RARAS (13)





Nota.- Para los últimos tres pasos de la recuperación del óxido de YTRIO puro ver la sección de instrucciones y ejemplos.

MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los métodos de análisis de ytrio son muy variados y numerosos y van desde los más fáciles de manipular y baratos como los gravimétricos hasta los más complejos y costosos como los espectrofotométricos y espectrográficos.

El total de métodos se puede clasificar en seis grandes grupos, tomando en cuenta las formas de medición:

- 1.- Gravimétricos (G)
- 2.- Volumétricos (V)
- 3.- Complejométricos (C)
- 4.- Electroanalíticos; que a su vez comprenden las técnicas para titulación amperométrica (TA), conductimétrica (TC), polarográfica (TP) y potenciométrica (TPo).
- 5.- Transiciones energéticas; éstas a su vez comprenden a dos grupos:
 - a) Absorción: Absorción atómica (AA), colorimetría (Col), espectrofotometría (Er) y fotometría (F).
 - b) Emisión: Emisión atómica (EA), espectroscopía (EC), espectrografía (EG), fluorescencia de rayos moctgen (R-X), fluorimetría (Fl), flamometría (Fm) y métodos radioquímicos (R).
- 6.- Propiedades físicas de la materia. Son los métodos menos

explotados y solo se toman en cuenta la espectrometría de masas (EM) y la polarimetría (P).

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.

En los métodos gravimétricos se determina el peso de algún constituyente ó sustancia derivada de una reacción llevada a cabo con la muestra. Los cálculos se verifican con auxilio de los pesos atómicos y moleculares y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones ponderales de las reacciones químicas.

En el caso del ytrio; como no tiene cambio de estado de oxidación en sus reacciones, la fórmula de determinación es la más simple:

$$\% \text{ Y en muestra} = \frac{\text{g. de Y (pesada)} \times \text{factor grav.} \times 100}{\text{g. de muestra}}$$

Donde el factor gravimétrico está determinado por el peso molecular del compuesto buscado dividido por el peso molecular de la sustancia pesada.

El método para la determinación de ytrio es el que se basa en la formación del óxido de ytrio sólido. La técnica más novedosa es la elaborada por Ostroumov y Volkov (171), con ácido cinámico. El reactivo; caliente; es agregado a la muestra y produce un precipitado cuantitativo de cinamato de ytrio - que puede ser pesado, dicho precipitado se forma en una relación de 1:3, lo que permite calcular las cantidades que reaccionaron, tanto de ytrio como de ácido cinámico.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS.

El análisis volumétrico consiste en la medición del volumen necesario, de una dilución de concentración conocida que reacciona con el constituyente ó muestra que se analiza. La medición se hace hasta el punto final estequiométrico de la reacción.

Los tipos de reacción son: neutralización, complejación ó formación de ionógenos débiles y de óxido-reducción (redox).

La técnica que se puede emplear para cuantificar el ytrio; es un método de óxido-reducción; pero indirecto, utilizando como titulante una solución de iodo. Es indirecto porque primero se forma un arsenato de ytrio y posteriormente, al disolverlo en ácido sulfúrico, se titula el ácido arsénico liberado con la solución de iodo; debido a que la liberación se lleva a efecto en cantidades equivalentes (1:1) de ytrio (235). Esta es la mejor técnica en consideración a su rapidez (50-60 min.), pocas interferencias y sensibilidad de 3 mg en una muestra.

Existe otra técnica, también muy interesante, que es la desarrollada por Shakhtakhtinskií (234) que emplea también iodo como titulante y es aún más preciso pues tiene una sensibilidad de hasta 0.3 mg en muestra; también del mismo autor es la técnica siguiente:

La muestra consiste en 0.3 mg de ytrio y 20 mg de escandio disueltos en la menor cantidad de ácido nítrico; se aforan a 25 ml (con agua desmineralizada) y se hierve; ya en frío se neutraliza con una solución acuosa de amonio ó ácido clorhídrico. Posteriormente, se le agrega a la muestra 25 ml de HCl (1N) y una solución caliente de arseniato de sodio (10-15 ml

de arseniato de sodio 0.5M en 25 ml de HCl 1N). En seguida se agregan 5 gotas de HCl ó ácido nítrico concentrado y se deja sedimentar el precipitado durante 10 min. Se filtra y se lava con agua caliente. Se disuelve el precipitado con ácido sulfúrico (2 ml de una preparación en agua de 2:5) y 20 ml de benceno. Agregar 2 ml de KI 2N, agitar y titular el iodo libre con tiosulfato de sodio hasta un color claro ó incoloro. La técnica se lleva a efecto en 50 min.

MÉTODOS COMPLEJOMÉTRICOS.

Debido a que la clasificación se hizo conforme a la medición ó formas de llevarla a cabo; se verán (en las tablas de reactivos) muchas reacciones en las que se forman complejos de ytrio; como por ejemplo, en las técnicas de espectrofotometría y fotometría.

Las técnicas complejométricas podrían considerarse incluídas en las volumétricas debido a que se utilizan titulaciones; pero para una mejor clasificación las podemos considerar un poco separadas en consideración a su importancia.

La técnica elaborada por Das y Shone (63), en la que se utiliza BTA como titulante y ácido ferro-n-fenilbenzohidroxámico como indicador, se lleva a cabo de la siguiente manera:

Solución estandar ó tipo.- se pesa perfectamente la muestra (preparación con óxidos extrapuros de tierras raras ó ytrio) y se disuelve en HCl cc. aforando a 100 ml.

Indicador.- 1 ml de FeIII 0.002M y 4 ml de ácido ferro-n-fenilbenzohidroxámico (BPMA) al 1%, para cada titulación.

Se diluye una alícuota de 25 ml de solución a 50 ml con agua destilada y se ajusta el pH a 4.8-5.4 con acetato de sodio al 1% ó con HCl dil. y se agrega la solución indicadora. Se nota un cambio en el color de la solución, de rojo violáceo a rojo vino. Se agregan 10-15 ml de etanol (para prevenir la precipitación del metal y el BEHA). Se calienta la muestra a 40-45°C, en una parrilla eléctrica, y se titula con una solución 0.01M de EDTA hasta la desaparición del color -fin de la reacción- y se aplica una corrección de 0.16 ml de titulante.

Existe también otro método que fué desarrollado por Lyle y Rahman (141) y se lleva a efecto con EDTA 0.01M como titulante y naranja de xilenol como indicador a un pH de 5.8-6.4 en muestras disueltas.

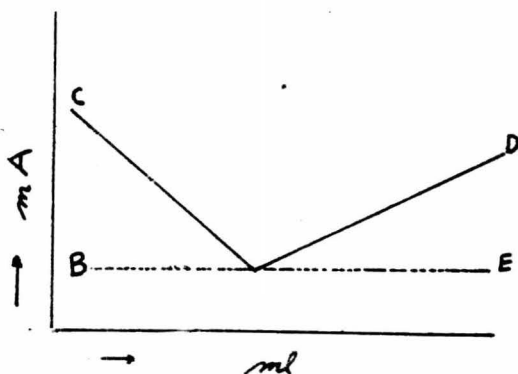
Ahora bien, el hecho de que se hayan tomado en cuenta las dos técnicas anteriores no quiere decir que sean los únicos que deban emplearse, puesto que existe bastante material al respecto, como los trabajos de Alakaeva, Tishchenko, Agarwala y Dey (269) que emplean 1-(2-pirililazo)-2-naftol como indicador ó el de Saxena (221) que usa sulfato de cerio y ácido rodizónico ó en su defecto el desarrollado por Pribil y Horáček (203); pero cada uno de ellos se utiliza en circunstancias especiales como el tipo de muestra, sensibilidad, interferencias, etc. Lo que se podría pensar al desarrollar cada una de las técnicas que se han tomado en cuenta en la tabla de métodos es que antes se debe separar el ytrio y después cuantificarlo en el caso de que la determinación directa sea muy dificultosa.

MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS.

En ésta variedad de métodos, lo que se toma en cuenta es la diferencia de potencial desarrollada entre los reactantes en el momento de la reacción, y las características son las que determinan la clasificación.

El ytrio se puede analizar siguiendo las técnicas de análisis por titulaciones amperométricas, conductimétricas, polarográficas y potenciométricas; siendo las más abundantes las que se encuentran en primer término.

Titulaciones Amperométricas. Consisten en detectar el punto final de una titulación mediante la medición ó lectura que se obtiene de la diferencia de corriente (microamperes) dentro de la muestra y construyendo una gráfica con los datos de volúmen de titulante empleado. Las lecturas se hacen antes y después del punto de equivalencia dando gráficas parecidas a la siguiente:



donde las trayectorias están en función de las características del titulante y la muestra titulada.

B-D si el titulante es reducible y el titulado no.

C-D si el titulante no es reducible y el titulado lo es.

C-E si ambos son reducibles.

La mejor técnica para el análisis de ytrio por éste método puede ser la que se lleva a cabo con EDTA (293) y que fué desarrollada por Zhadanov y Markhalaev. Ellos la reportan como satisfactoria porque se hace en presencia de Fe y Mg que son muy comunes en muestras metálicas y porque se obtienen resultados estadísticos buenos.

La técnica abreviada consiste en titular primero el Fe a pH de 2 con ácido nítrico como electrolito basal y con un electrodo de platino a 1.2 V (en éstas condiciones no se forma el complejo de ytrio-EDTA) enseguida se ajusta el pH a 4.5-5.0 mediante la adición de acetato de sodio 0.01M y se cambia el potencial del electrodo a 1.1V para titular el ytrio. Si después se desea titular el magnesio se varía el potencial del electrodo hasta 0.9V y se agrega una solución reguladora amoniacal antes de titular con la solución de EDTA.

Titulaciones conductimétricas. Estas técnicas consisten en la medición de los cambios de conductancia de la solución durante la reacción de la muestra con el titulante. El origen de la variación estriba en la diferencia de concentración de los iones en la solución.

Si se supone la reacción $A^+ B^- + C^+ D^- \rightarrow AD + C^+ B^-$

donde AB es el problema, CD el titulante y AD uno de los productos.

Hasta el punto final, los equivalentes ó miliequivalentes de los iones C^{+} de la solución, en cualquier tiempo, son iguales a los equivalentes ó miliequivalentes de los iones A^{+} que han formado el compuesto AD, por lo tanto la concentración de los iones B^{-} permanece constante.

Al agregar el titulante, si es de conductancia menor, la conductancia decrece. Después del punto final ó de equivalencia, cualquier volúmen que se agregue hará que la conductancia se eleve en la proporción al volúmen agregado ya que la concentración iónica en solución aumentará constantemente.

Las ventajas de éste método estriban en que todas las reacciones son realmente completas y se pueden llevar a cabo a grandes diluciones.

Para el ytrio solo se localizaron 2 técnicas de operación y estas fueron las desarrolladas por Kashi Prasad Srivastava (116) y Sarjú Prasad (218).

En la primera se titula el ytrio como nitrato con molibdato de sodio en solución a $30-35^{\circ}C$ y los resultados se optimizan agregando etanol; las titulaciones directa e inversa dan un punto final claro. En cuanto a la segunda técnica, se lleva a cabo con el nitrato de ytrio en solución y titulado con dicromato de potasio 0.2429M en presencia de etanol al 35%. En la titulación inversa, el dicromato de potasio se tituló con nitrato de ytrio 0.02163M.

Existen también titulaciones polarográficas y potenciométri

cas para el ytrio y son reportados por Palmer (17)) y Kreshkov, Milaev y Manzhigeeva (130).

Titulaciones polarográficas. De ésta técnica no se tienen informes más o menos detallados ya que pertenece a una serie de trabajos presentados durante una conferencia de la Sociedad Química Alemana. Sólo se sabe que se lleva a cabo con solocromo violeta RS a un pH mayor a 7 (179).

Titulaciones potenciométricas. El ytrio se titula como perclorato en medio de dimetilformamida-etilmetilcetona (1:10) con una solución 0.1N de hidróxido de tetraetilamonio en benceno-etanol. Se emplea un electródo de vidrio y otro de Ag/AgCl en KCl butanólico.

MÉTODOS POR TRANSICIONES ENERGÉTICAS.

ABSORCIÓN:

Espectrofotometría. Consiste en la medición de la energía luminosa que absorbe una muestra y que depende en forma directa de la naturaleza y concentración de la misma.

Este método (y los siguientes) obedece las leyes de Bouguer y Beer que determinan que la absorbancia es igual al logaritmo base 10- del recíproco de la transmitancia y ésta a su vez depende del camino óptico ó espesor de la muestra, la absorptividad y de la concentración.

$$S_i \quad T = P/P_0$$

donde P es la radiación emitida y P_0 es la radiación que se hizo incidir:

$$\text{y además} \quad -\log T = ab$$

donde a es la absorptividad del medio y b es el espesor.

Por otro lado Beer establece que

$$-\log T = ca$$

donde c es la concentración.

Al hacer las relaciones entre las ecuaciones de Bouguer y Beer se obtienen las siguientes ecuaciones que representan las leyes fundamentales de la espectrofotometría:

$$\begin{aligned} -\log T &= abc = A \\ &= -\log P/P_0 = \log P_0/P \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} P &= P_0 \times 10^{-abc} \\ P_0 &= P \times 10^{-abc} \end{aligned}$$

Lo que implica que la representación gráfica de la absorción A (de una sustancia dada a espesor constante), en función de la concentración c ; es una línea recta cuya pendiente ($-a$) es la absorptividad de la sustancia.

El aparato que se utiliza es un absorciómetro que consiste en una fuente luminosa, un monocromador, una célula de absorción, fotocelda, amplificador, medidor y registrador (16).

La técnica más recomendable puede ser la desarrollada por Akhmedi y Ajulova (21), utilizando como reactivos n -difencilguanidina y naranja de xilenol, porque elimina las interferen

cias de tierras raras y tiene una sensibilidad aceptable.

Técnica operatoria.- Tratar 0.15 g de muestra con 5-10 ml de ácido perclórico; evaporar la solución hasta 1-2 ml y diluir, después enfriar. se afora a 50ml con agua desmineralizada y se filtra. Lavar el precipitado con agua y separar el ytrio con ácido oxálico. Disolver el oxalato en ácido nítrico, evaporar el exceso de ácido y aforar a 100 ml.

Tomar una alícuota de 0.7-1.3 ml y agregarle 1.5 ml de solución de naranja de xilenol (1mM) y 3 ml de n-difenilguanidina además 10 ml de solución reguladora de pH 6 de acetato de amonio. Agitar por 2 min y extraer con 20 ml de alcohol isobutílico, y posteriormente leer la extinción en un espectrofotómetro.

Fotometría. Los principios de éste método son los mismos que los de espectrometría solo que no se trabaja con luz monocromática por lo que el equipo que se emplea consiste en la fuente luminosa, una abertura variable, la celda de absorción, un filtro, la celda fotovoltáica ó fotocelda y un microamperímetro y se emplea generalmente para determinaciones en el campo de las radiaciones visibles y ultra-violeta.

La técnica más novedosa es la presentada por Akhmedli, Granovskaya y Neimatova (22) con metiltimol y n-difenilguanidina. Consiste en extraer primero el complejo formado con alcohol isoamílico mediante un pH 4.35-5.0 y posteriormente se lee a 610 nanómetros (10^{-9} mts.) y obedece la ley de Beer para 0.9-1.66 mg en 25 ml de extracto de tierras raras ó ytrio. Este método lo recomienda el autor para la determinación en minerales.

Existen algunos métodos más como los de Piriyutko y Benediktova (186) que emplean ácido sulfosalicílico y EDTA a un pH - 3-4 en presencia de niobatos de tierras raras ó el de Goloborod, Sych y Ramanchak (83) que hace reaccionar la muestra con alizarina a un pH de 7.5 formando un complejo 1:1 con una absorción máxima a 450 nanómetros ó también el estudio que hicieron Poluektov, Sandu y Lauer (196) con salicilfluorona y - 1,10-fenantrolina.

Fotometría de absorción atómica. Es un método que consiste en atomizar una mezcla a temperatura elevada, lo que ocasiona la evaporación del disolvente, la vaporización de la sal y la disociación del problema en átomos. Si por otro lado, se obtiene una emisión catódica ó radiación de longitud de onda característica del material por medio de una lámpara en que el cátodo es cilíndrico y está formado por el elemento que se desea investigar ó en su defecto un tubo de descarga, cerrado, que contiene helio ó argón como gas portador y sometido a un potencial muy alto.

Al pasar el haz a través de la muestra vaporizada, interpuesta entre la fuente de radiación y un sistema de detección se obtiene la fracción de energía absorbida por la muestra.

La temperatura se obtiene por medio de flamas que pueden ser originadas por las siguientes mezclas:

Acetileno-aire	(76)(267)
Acetileno-NO ₂	(59)(107)(260)(267)
Propano-aire	(267)
Propano-NO ₂	(267)

La sensibilidad es afectada por la luz, calor ó alta oxidación producida por ácidos inorgánicos como el perclórico, nítrico y sulfúrico. (59).

La técnica más recomendable puede ser la desarrollada por Ishisuka y Sumahara (107) porque ofrece una variación en el resultado de 1.1% y tiene una gran sensibilidad. El único inconveniente es que no puede determinarse el ytrio en mezcla sino que antes debe ser separado. Se trata solo de disolverlo en ácido nítrico 0.3-1M y llevarlo a la flama de acetileno- NO_2 .

En otro tipo de técnicas; como por ejemplo la de Hingle y Kirkwright, recomiendan un pequeño cambio en la longitud de onda para evitar interferencias con los elementos de las tierras raras (207).

Colorimetría ó fotometría visible. La mejor técnica puede ser la elaborada por Engel y Kral (73) que consiste en una precipitación del ytrio como oxalato. Para separarlo del Hf presente en la muestra preparada, se hace reaccionar con cupfe -- rón y el ytrio queda en la solución formada como oxalato y -- posteriormente se calcina para formar el óxido que se determina con SCN^- . En el trabajo desempeñado por Grossé-Ruyken y Bogholm (87) primero se separa el ytrio del Dy y Tb en una columna de partición y posteriormente al ytrio eluido se le hace reaccionar con arsenazo I y se lee a 570 nanómetros.

EMISSION:

Son los métodos basados en una emisión de energía y se tiene

en primer término la espectrografía y la fluorescencia de rayos Roetgen ó rayos X que son los que denotan especificidad para la determinación de ytrio, enseguida se pueden citar los métodos - de espectroscopia de emisión atómica, flonometría, fluorimetría y radiometría ó métodos de medición radioquímicos.

Fluorescencia de rayos X. Los rayos X se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y para -- producirlos se emplean varias técnicas como el bombardeo con -- partículas aceleradas como neutrones (207). Los rayos X se originan en las transiciones entre los electrones de los niveles - profundos (K,L) y las técnicas analíticas aconsejables son las - efectuadas por Eby (70) y Long (138).

En la técnica de Eby, la muestra de 0.1-1 g se disuelve en una cápsula de platino con 10-20 ml de HF y por digestión a baño de vapor, en caso de ser silicatos. La muestra de calcita - se disuelve en ácido acético al 15% y frío. Subsecuentemente - se filtra para eliminar cualquier material insoluble. Después se evapora a sequedad diluyendo con ácido clorhídrico y volviendo a evaporar hasta 5 ml. Se vuelve a diluir a 20 ml con agua destilada y se pasa a través de una columna de intercambio iónico empacada con amberlita IX-120; al eluido se le agrega ácido sulfúrico para eliminar sulfato de Bario, se pasa por una membrana MF-millipore-MA y al filtrado se le evapora a sequedad y se le diluye con agua (15ml); posteriormente se coloca en un papel de intercambio iónico y se pone en una mesa vibratoria por tres días, después de los cuales se seca con una lámpara y se lleva la muestra a un espectrógrafo de rayos X a 60kV

de voltaje, 60 mA de corriente y un cristal de LiF (200) y un detector y contador de centelleo. La precisión es de 10-20% - para concentraciones de 1-2 μ g de muestra.

Espectrografía. Su fundamento se basa también en la excitación de la muestra y la medición posterior de la energía emitida al regresar a su estado basal, ésta medición se lleva a cabo por medio de fotografías. Por otro lado; la sensibilidad, - reproductibilidad y facilidad de uso; en general; son buenos.

Las fuentes de excitación más comunes son las de arco de corriente directa que son las más versátiles y sensibles; aunque las hay de diferentes clases:

Plasma ligero	(153)
Plasma rápido	(33,276)
Arco de corriente directa	(136, 174, 175, 261, 52, 61, 245, 287)
Arco de corriente alterna	(262)
Rayos LASER	(106)
Activación de neutrones	(66, 195)

Los métodos más recomendables para muestras minerales son los desarrollados por Atsuya y Góto (33) e Ishizuka (106) de los cuales el mejor es el segundo porque la excitación por medio de LASER proporciona mayor intensidad de emisión.

Técnica (33):

Reactivos: Los tipos se preparan disolviendo porciones perfectamente pesadas de óxidos de tierras raras e ytrio espectroscópicamente puras, en ácido nítrico. Se evapora el exceso

de ácido y se afora a 100 ml. La solución debe tener 5 mg/ml.

Solución tipo de magnesio: se disuelve Mg (99.9% de pureza) en HCl y se calienta para evaporar a sequedad y se disuelve en agua hasta tener un miligramo en cada mililitro.

Equipo: un generador de plasma rápido y un espectrómetro Hitachi 139 autograficador, un magneto y un gaussmetro Denshiji-ki-Kogyo modelo 420.

Una muestra de monazita analizada por triplicado se pesa exactamente y se disuelve en ácido nítrico y se evapora a sequedad disolviendo posteriormente en HCl y agua destilada. Las soluciones se lavan ocasionalmente cuando son evaporadas. Se agregan 5 ml de la solución de Mg (20 mg) como tipo interno y cantidades definidas de lantano, ytrio y gadolinio; se agregan a dos de las tres muestras; se aforan a 100 ml y se pasan a un espectrógrafo de plasma rápido a 7200-6200^oK.

Técnica (106).

Equipo: LASER de pulso gigante JLR-OEA de rubí (japan electron optics lab. Co. LTD).

Reactivos: se emplea una solución stock al 1% con óxidos de tierras raras (en este caso ytrio).

Las tierras raras (Y) se precipitan como oxalatos con la adición de ácido oxálico y el precipitado se calienta a 1000^oC en un horno eléctrico. Se obtienen los óxidos como polvo y se comprimen hasta un espesor de 1-2 mm. y se pasan al espectrógrafo que a su vez presenta un haz de LASER de 1 mm. sobre la muestra y con una energía de 4000 V.

Métodos radionétricos. En estos métodos lo que se mide son las radiaciones β ó γ producidas por una excitación de neutrones activados (96,137,169,208,257,286), electrones (37) ó fotones (117) ó simplemente las emisiones espontáneas debidas al decaimiento natural de los isótopos del ytrio; que aunque no tienen origen natural se obtienen entre los productos de fisión.

La técnica de Lisovski, Nikonov, Smakhtin, Sukhov y Troyander (137); utilizando activación por neutrones y aplicandolos a una muestra pura; parece ser la más favorable puesto que se lleva a efecto en menos de 10 min. Pero, también existen otros trabajos como los de Steines (257) que registra la emisión de radiación producida por una activación de neutrones en rocas. O el de Debrun, Lean-Luc; Middle y Schweikert (64) que registran las radiaciones γ con detectores de Ge(Li) y NaI(Tl).

Fluorimetría. El mecanismo de excitación y emisión espectral es el fundamento de éste método y la correlación entre la energía radiante emitida por un elemento y su concentración es la base del análisis.

La dilución de la muestra se atomiza y se quema en llamas de acetileno-aire (57,176,183,193) ó acetileno- NO_2 (107); midiéndose enseguida la cantidad de energía emitida.

La técnica desarrollada por Ovchar y Poluektov (176) consiste en la lectura de la emisión en el cono interior de la flama de acetileno-aire. Parece ser la mejor y emplea la línea de 410.24 nanómetros para la determinación de ytrio. La determinación vá acompañada por una comparación con soluciones tipo preparadas con sales puras.

También existen las técnicas de análisis desarrolladas por Sato (219), Carnes (57,58) y Petrovskii (183).

La técnica seguida por Carnes (58) es la siguiente:

Reactivos: solución tipo de ytrio (1 ml equivalente a 4 mg de ytrio). Se preparó disolviendo 270 g de óxido de ytrio con el mínimo de ácido nítrico al 30% en H_2O_2 , se elimina el exceso de H_2O_2 calentando, se afora a 250 ml.

una solución 0.1M de TTA (2-tenciltrifluoroacetona) se prepara disolviendo 5.5 g de TTA grado técnico en 4-metil-pentan-2-ona y se afora a 250 ml.

A la muestra cualquiera se le precipita el ytrio como oxalato y se le filtra, se lava y se evapora hasta óxido y este se disuelve en ácido nítrico al 30% en H_2O_2 . Se calienta para eliminar el exceso de peróxido y se enfría para aforar a 250 ml. El ytrio en solución como nitrato se extrae con la solución de TTA de la fase acuosa en medio de 0.1M de acetato total y pH = 5.5; posteriormente se lleva a un fluorómetro Beckman DU con flama de acetileno-oxígeno.

Fluorimetría. Este es otro de los métodos muy poco empleado y consiste en medir la energía fluorescente que se obtiene cuando los electrones excitados no regresan directamente a su estado basal sino que es más estable en un nivel ligeramente superior. Esto hace que el estado electrónico pueda existir lo suficiente para que la molécula pueda comunicar la energía vibratoria a sus vecinos durante las colisiones.

La desactivación se lleva a efecto invariablemente solo que

se hace en mayor tiempo y al término de algunas colisiones, la emisión que sigue más tarde es lo que se llama espectro de fluorescencia y que al ser medida crea los métodos de análisis llamados fluorimétricos.

Las bases para la presencia del fenómeno son: la excitación de las especies a un nivel electrónico superior y después la pérdida de la energía suplementaria por medio de colisiones y; después de un periodo corto; la emisión de menor energía de la que fué absorbida.

Las fuentes de excitación más empleados son los de energía electromagnética monocromática.

La técnica más recomendable es la elaborada por Kirillov, - Lauer y Poluektov (120) consistente en obtener primero el 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolinato sometiéndolo después a una lámpara de radiación uV, posteriormente se lee la fluorescencia verde-amarillenta a un pH menor a 6.5. Como se hace en presencia de lantano, la interferencia se evita extrayendo el complejo - que es soluble en benceno. Cuando está en presencia de aluminio se agrega EDTA que destruye el complejo de ytrio después de la primera lectura y se lee la fluorescencia del complejo de aluminio. La fluorescencia del ytrio se obtiene por diferencia.

También se debe tomar en cuenta el trabajo de Shigemutsu y colaboradores (242) que determinaron el ytrio con 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína, obteniendo un complejo verde fluorescente con una emisión máxima a 530 milimicrones y con una excitación de 365 mμ. El método se recomienda para el análisis de ytrio - en xenotima.

Además existen técnicas para análisis por espectroscopía de emisión atómica. Solo se localizó el trabajo elaborado por Hingle y Kirkwright (99) que se hace con una flama de acetileno- NO_2 y evita la interferencia del escandio.

En cuanto a los trabajos de espectroscopía, se localizó uno que emplea radiación IR y llevado a cabo por Neeb (166). Se localiza la línea base en 23.5 nanómetros y la línea del ytrio a 20.3 nm. Se pueden considerar de poco interés pues solo se localizó éste trabajo en -lo mismo que el anterior- 14 años.

Por último, los métodos que hacen referencia a las propiedades físicas de la materia se refieren únicamente a la espectrografía de masas y a una variedad de polarimetría que se reporta como espectropolarimetría.

Espectroscopía de masas. Emplea un espectrómetro de masas GEC/AEI MS707 y la muestra se mezcla con igual cantidad de grafito ringsdorffuxike RWO y empastillada.

Los electrodos se ajustan a menos de 1 bar. Las presiones de trabajo, en la región en que se vá a trabajar ó analizar y la fuente, son de 53 bar y 5.9 bar; respectivamente.

Las condiciones de exposición las describe Taylor (293) y - las densidades de línea son modificadas por microdensitómetros (211).

Espectropolarimetría. Se lleva a cabo como titulación con un reactivo estereoespecífico (ác. D-propan-1,2-diamintetracético) y la rotación óptica de la solución está en función di-

recta del complejo formado entre el ytrio y el reactivo, con la extrapolación al punto final que se puede encontrar corrido hacia afuera. La desviación de resultados vá desde 0 para Ba^{2+} a 0.5% para Y^{3+} . Es un método muy rápido (max. 5 min.) aplicable a soluciones de alta concentración y elimina indicadores, reguladores asociados y errores humanos (173).

Existen límites de detección para los métodos analíticos y estos son los siguientes:

Métodos químicos	0.005%
Espectrografía	0.001%
R-X	0.1%
Activación por neutrones	0.05%
Fluorimetría	0.4 g/ml
A.A.	0.3 g/ml

DETERMINACION EN:	G	V	C	TA	TC	AA	Col	EF	EG	F	Fm	R-X	R	Fl	P	TPo	EC	TP	EM	EA
Cerio,La	254		24					228 118	279											
Cerio,La,PO ₄ ²								146	146											
Cobre al.								93												
Cobre-Be								110	111											
Cobre,Mo, en menas														249						
Cromo al.	139							93 100												
Cromo,Fe,Mg,Th.			294																	
Disprosio ,Er,Ho,Tl.													176							
Disprosio ,Gd.									261											
Dolomita									262											
Disprosio ,Tb								87												
EDTA			255																	
Elemento	286 171	235 237 234	221 215 141	283	116 218	107 260 59 76	180 220 229 161 50 105 23 216 48 233 143 268	276 211	83 197 267 192 56 104 49	107 193 176 219 57 183	20 243	257 286 96 152 222		178				179	211	99

DETERMINACION EN: G V C TA TC AA Col EF EG F Fm R-X R Fl P TPo EC TP EM EA

Erbio, Ho, Tl.

49

Escandio

236 269 292

279

70

42
181
246
161
217

Escandio, Gd, La.

191

Escandio-Mo

29

Estroncio 90, (89).

(114)'

274'

Estroncio

221'

178

Europio, Óxido

175

Fierro

73

Fierro, Cr, Mg, Th.

294

Fierro-Mg

293

Fierro-Ni

144

Gadolinita

169

Gadolinio, Dy

261

Gadolinio, La, Sc.

108

191

Galio

24

Hafnio

73

Holmio, Dy, Er.

176

DETERMINACION EN:	G	V	C	TA	TC	AA	Co	EF	EG	F	Fm	R-X	R	Fl	P	TPo	EC	TP	EM	EA
Tantalio,al.								38	245											
Tantalio,Tungsteno									245											
Terbio,Dy								87												
Tierras raras								67	153	30	58		37	117						
								190	106	22		265	140							
								195	206	196		20								
								79		49										
								156		28										
								177												
								232												
								239												
Torio			63																	
			86																	
Torio,Cr,Fe,Mg.				294																
Trazas de Itrio																				124
Tungsteno,minerales								128												
Uranio								142	40											
								162												
								270												
Uranio,óxido									52											
Uranio,óxido.Mo,Ti,Ge Li,Ca,Al,Be,Cs,Na,K.			24																	
Vegetales														221						
Xenotima												118		242						
Zinc,Cd,Cu,Mg,Ca.																				

DETERMINACIONES EN: G V C TA IC AA COL EF EG F FM R-X R FI F TPO EC TF EG EA

Zirconio

202

37

Zirconio, óxido

100

Nota.- Ver hoja de indicaciones y ejemplos.

TABLA I

LISTA DE REACTIVOS EMPLEADOS PARA EL
ANALISIS DE YTRIO.

REACTIVO	METODO	REFERENCIA
Alcali, cloruros	EG	173
Alizarina rojo S	F	83
<u>Alizarina rojo/etilendiamina</u>	EF	229
Alizarina rojo S	EF	162
<u>Alizarina rojo/fenazona</u> pH 4.5-5.5	F	232
Alquilfosfatos	EF	156
3-Amino-5-Cloro-2-hidroxibenzo- sulfónico,ác./Pirrol/Alcohol.	EF	220
Antarafin-2,6-sulfónico(selectivo)	EF	142
3,6-bis-4-antipiridinilazo cromotró- pico, ác. pH 4-5	EF	50
Arsenazo I (3-(2-arsenofenilazo) cromotrópico,ác) pH 6	EF	180
Arsenazo I	EF	36,38,47,79
	Col	87
Arsenazo III	V	237
	F	28
	EF	60,79,93
<u>Arsenazo III/EDTA; pH 3</u>	C	250
<u>Arsenazo III/ác. Ascórbico, ác.</u> <u>Sulfosalicico</u>	EF	289

REACTIVO	METODO	REFERENCIA
Arsenazo M (3-(arsenorenilazo)-6-(sulfofenilazo) cromotrópico/ NaH ₂ PO ₄ ; pH 3-3.5	EF	42
Arsénico, orto ác/ Iodo	V	235
Ascórbico ác/ác. sulfosalicí- lico, <u>arsenazo III</u>	EF	289
<u>Azul de metil timol</u>	EF	84,190,228
" pH 5-6	EF	264
" pH 7	C	264
<u>Azul de metil xilenol</u>	EF	279
bromhídrico, ác.	EF	67
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	EF	279
5,7-diBromo-8-hidroxiquinolina pH 6.5	Fl	50
" / <u>rodamina B</u>	F	192
9-Catecol, violeta	F	230
Cerio,sulfato/ <u>ác.rodizónico</u> pH 4.9	C	221
3-Ciano-1,5-bis-hidroxi-5-sulfonil formazona; pH 6.4	F	278
Cinámico, ác.	G	171
5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina	Fl	242
Cloromandélico, ác.	G	254
Cromazurol S	EF	246
" pH 9.6	EF	101
" pH 7.6	EF	105
" /sulfonamida; pH 6.5-6.7	EF	100
Cupferrón	Col	73
"	TA	283
"	R	152

REACTIVO	METODO	REFERENCIA
Dicarboxiarsenazo III; pH 3.5	EF	48
EDTA	C	114
" pH 5.5	C	203
" / <u>murexida</u> ; pH 6	C	163,215
" pH 3-4	F	186
"	Fm	193
" pH 4-5 /voltaje 1.1V	TA	292,294
" pH 4.5-5/voltaje 1.1V	TA	293
" / <u>radiación UV</u>	C	24
" / <u>arsenazo III</u>	C	255
" / <u>ác. ferro-n-fenilbenzo-hidroxiámico</u> ; pH 4.8-5.4	C	63
" / <u>naranja de xilenol</u> pH 5.8-6.4	C	141
" / <u>PAN</u> ; pH 6.3	C	269
" / <u>picraminas de ácido y rodamina</u> ; pH 6.8-7.5	C	86
Eriocromo cianina RC; pH 6	EF	161
<u>Eriocromo cianina R/1-10-fenantrolina</u> ; pH 5.4-5.45	EF	191
Fenazona/ <u>alizarina rojo S</u> pH 4.5-5.5	F	232
1-10-Fenantrolina/ <u>eriocromo cianina</u> ; pH 5.4-5.45	EF	191
n-fenilbenzohidroxiámico, ác.	G	250
1-fenilbutano-1,3-diona	G	250
di-fenilguanidina; pH 6	EF	21
" / <u>naranja de xilenol</u>	F	92
"	F	22
1-10-fenantrolina/ <u>salicilfluorona</u>	F	196

REACTIVO	METODO	REFERENCIA
3,6-bis-4-cloro-Fosfofenilazo, dianilidas del ácido	F	49
Fosfomolibdico, ác.	EF	104
Fluorhídrico, ác.	R	257
6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2- metil-octano-3,5-diona	EM	129
6,7-di-Hidroxi-2,4-difenil- benzopirilio, cloruro de	EF	195
o-Hidroxicromenol/tenoiltrifluoroa cetona; pH 5.5	F	197
Indigotín-5,5-disulfonato de amonio; pH 3-7.5	G	108
Isoamílico, alcohol	F	21
1-Metil-pentan-2-ona	FM	57
di-Metil-formamida/etilmetil cetona (1:10)	TPO	130
<u>Murexida</u> /EDTA; pH 6	C	163,215
<u>Naranja de xilenol</u>	EF	21,233,268
" /difenilguanidina	F	109
" pH 5.8-6.9	C	141
Nitrato de mercurio	V	119
p-Nitrofenilazo cromotrópico, ác.	EF	217
2,6-di-Nitrofenilazo/HClO ₄	EF	23
Oxálico, ác.	R	271
"	Col	73
PAN (1-(5-metil-2-pirilidazo)- 2-naftol); pH 8.5-11	EF	239
" "	EF	240
Perclórico,ác./3,6-dinitrofenol	EF	23
Polivinil, alcohol	R-X	145

REACTIVO	METODO	REFERENCIA
Potasio, dicromato/etanol	TC	218
D-Propano-1,2-diaminotetracético, ác.(estereoespecífico)	P	178
Rodizónico ác./Ce(SO ₄) ₂ ; pH 4.9	C	221
Rodamina B/5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	F	192
Rodamina B/ác. salicílico	F	194
Salicílico, ác./Rodamina B	F	194
Salicil fluorona/1-10-fenantrolina	F	196
Salicilhidroxámico, ác./1-fenilbutano-1,3-diona/ác. n-fenilbenzohidroxáminco	G	250
Sodio, permanganato	TC	116
Sodio, tiosulfato	V	234,236
Solocromo violeta S; pH 7	TP	179
Tenoiltrifluoroacetona/o-hidroxicromenol; pH 5.5	F	197
Tetraciano platinato II	F	56
Thorón II; pH 4.5	F	232
Thorón	EF	216
Yodo/ác. ortocarsénico	V	235

Nota.- Consulte la sección de indicaciones y ejemplos.

TABLA XI

INTERVALO DE SENSIBILIDADES Y % DE
VARIACION

INTERVALO	% VARIACION	REFERENCIA
0.05-3.5 ppm		73,128
0.1 -		136
0.15-5.5	"	180
0.5 -32	"	162,217
0.45-10	"	246
0.5 -10	"	216
0.8 -5	"	161
1.00	5	240,263
1.50	"	142
2-5	"	106
2-9	15	174
3.00	"	189
3-10 000	"	229
5.00	4	289
5-1	8	245
5-55	"	72
5-200	"	56
10-20	"	133
10-45	"	173
20.00	"	120
20-10 000	0.9-7.1	107
1200.00	"	125



QUIMICA

INTERVALO	% VARIACION	REFERENCIA
Trazas	12	23,49
	0.1	171
	13	175
	12	287
	1	85
0-20 <i>µg</i> /muestra		33
0-50 <i>µg</i> /muestra		276
0.00-56 <i>µg</i> /muestra		278
0.06-3.2 <i>µg</i> /ml		105
0.07-0.2 <i>µg</i> /l		221
0.25-0.55 <i>µg</i> /ml		58
0.25-10 <i>µg</i>		206
0.37-7 <i>µg</i> /ml		167
0.4 -4 "	1.3	104
0.5 - <i>µg</i> /muestra		96
0.64- <i>µg</i> /ml		192
1 <i>µg</i> /muestra		140
1 <i>µg</i> /ml		292
1-2 <i>µg</i> /g de muestra	20	70
1 <i>µg</i> /25 ml		242
1-16 <i>µg</i>		114
1.8 <i>µg</i>		279
1.8-7.1 <i>µg</i> /ml		83
4.00 <i>µg</i> /ml		79
5.00 <i>µg</i>	5	87
5-30 <i>µg</i>		156

INTERVALO		% VARIACION	REFERENCIA
18-200	$\mu\text{g/ml}$		67
20	μg		100
20-60	μg	2	228
25-100	μg	2	190
30-75	μg	2	230
40	$\mu\text{g}/15 \text{ ml}$		283
40-80	μg		227
50-100	$\mu\text{g}/1$	3	193
60	μg		101
110	μg		270
226-394	$\mu\text{g}/\text{muestra}$		21
0.1-60	mg/ml		20
0.15	mg	0.35	237
0.25	$\text{mg}/100 \text{ ml}$		146
0.3	mg		236
0.44-2.22	mg		215
0.9-116	$\text{mg}/25 \text{ ml}$		22
4.0	$\text{mg}/\text{muestra}$		63
4-10	mg		116
40-250	$\text{mg}/10 \text{ ml}$		219
50-100	mg		176
200	mg		203
0.04-0.11	g		254
0.05-100	$\text{g}/1$		31
0.1-6.01	$\text{g}/1$	9	153
0.8-2.5	$\text{g}/\text{muestra}$	0.05	243

INTERVALO		% VARIACION	REFERENCIA
1-3	g./muestra	3	24
Concentraciones altas			235
2×10^{-9}	%		40
0.001-0.5	%	10	213
0.003-	%		194
0.005-	%		249
0.01-0.1	%		36
0.02-80	%		31
0.05	%		50,191
0.1-100	%		260
0.3	%	3	194
0.5	%		176,197
0.5-2	%		144
2	%		254
4-80	%		36
5	%	16	79
10	%	1	255
12	%	7.5	79
30	%		150
60	%		118
0.1-8	μ -moles	5	48
10 μ -moles-10 m-moles			264
20 μ -moles			233
20.3 μ -moles			166
0.25 m-moles			269

Nota.- Consultar sección de instrucciones y ejemplos.

TABLA XII
INTERFERENCIAS PARA LA
DETERMINACION DE
YTRIO

INTERFERENCIA	METODO	REFERENCIA
Al	EF	161,270
	V	<u>235</u>
	C	<u>24</u>
Ba	AA	107
	EF	146
Be	EF	161,270
	C	<u>24</u>
Bi	EF	42
	TA	292
Br	EF	42
Ca	AA	107
Cd	EG	33
	r	194
Ce	TA	292
	EG	33
	EF	105
	G	254
C ₆ H ₅ O ₇ ⁻ , citrato	C	63
	EF	270
C ₆ H ₈ O ₆ , ascórbico	EF	270
	C	<u>24</u>
Cl	EF	105
CN ⁻	C	63
Co	TA	292
Cr	EF	161,270
	AA	107
Cs	<u>C</u>	<u>24</u>
Cu	AA	107
	V	<u>235</u>

INTERFERENCIA	METODO	REFERENCIA
Er	EF	67
EDTA	EF	238
F	C	63
	EF	270
Fe	AA	107
	EF	105,270,161
	C	63
	TA	293
Ga	EF	161
	F	194
	C	24
Ge	C	24
HCl	AA	59
HF	EF	42,217
HNO ₃	AA	59,107
Ho	R	257
H ₃ PO ₄	AA	59
H ₂ SO ₄	AA	59,107
In	EF	161
	F	194
K	AA	107
	EF	228
	C	24
La	F	197,227
	EF	217
	EG	33,245
	G	230
Li	AA	107
	C	24
Mg	AA	107
	TA	293
	EG	33
	V	235
Mn	AA	103
	EF	161

INTERFERENCIA	METODO	REFERENCIA
Mo	<u>C</u>	<u>24</u>
Na	AA	107
	EF	228
	<u>C</u>	<u>24</u>
Nb	EG	33
Nd	C	186
NO ⁻	EF	228
C ₂ O ₄ ⁼ , oxaláto	EF	270
Pb	EF	105
	AA	107
Pd	EF	161
PO ₃ ⁼	EF	270
	C	63
Pr	EG	33
Sc	EG	33
	<u>EF</u>	<u>42</u>
	<u>EA</u>	<u>99</u>
	F	194
	R	257
Sm	EF	105
	EG	33
	R	257
Sr	<u>C</u>	<u>114</u>
	AA	107
C ₄ H ₄ O ₆ ⁼ , tartrato	EF	228
Tb	H	257
Th	EF	42,49,105,146,217,270
	EG	33
	F	49
Ti	C	24
	EF	217
Tl	TA	292
Tierras raras	F	22
	C	221
	EF	146

INTERFERENCIA	METODO	REFERENCIA
U	F	49
UO ₂ ⁺⁺	C	24
W	EF	128
Yb	R	257
Zn	AA	107
	F	194
Zr	TA	292
	EF	105,146,217

Nota.- Consulte la sección de instrucciones y ejemplos.

INSTRUCCIONES PARA EL MANEJO DE LA
INFORMACION CONTENIDA EN
EL PRESENTE TRABAJO

- 1) Todos los números encerrados en un paréntesis de la forma (); son los que indican la referencia bibliográfica - de la que se obtuvieron los datos que se reseñan y corresponde a la bibliografía.
- 2) En el caso de material, reactivos ó condiciones de trabajo, las referencias están dadas por el número en el paréntesis; lo que indica que el objeto, reactivo ó condición de trabajo se emplea en dicho caso.
- 3) Empleo de la tabla VI

A	significa	separación	por	SOLVENTES
B	"	"	"	CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO EN COLUMNA. (Crom. I.I.)
C	"	"	"	CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO EN PAPEL
D	"	"	"	CROMATOGRAFIA DE CAPA FINA
E	"	"	"	CROMATOGRAFIA EN PAPEL
F	"	"	"	CROMATOGRAFIA DE PARTICION
G	"	"	"	PRECIPITACION
H	"	"	"	ELECTROFORESIS
I	"	"	"	DIFUSION TERMICA
J	"	"	"	RING OVER, ANILLO CALIENTE
K	"	"	"	CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

Cada número que aparece en un sitio de la tabla, corresponde a un método de separación que se aplica a una mezcla determinada; por ejemplo: si se desea información sobre la separación de ytrio en mezcla con Sr^{90} la tabla nos ofrece la siguiente información:

- 1.- La referencia bibliográfica de un método determinado:
Por solventes, referencias 44 y 28.
- 2.- Cuántas referencias existen e indirectamente quién y donde se trabajó con el mismo problema: 17 referencias.
- 3.- Cuán común es el método. El más común en este caso es el de Crom. I.I. en columna.
- 4.- En Crom. I.I. en columna se determina; en el mayor número de casos posible; la clase de resina (en la lista de la pag. 34) y el signo de la carga del grupo funcional de la resina; por ejemplo, la referencia 46 entre paréntesis (+) donde + es el signo de carga del grupo funcional de la resina.

4) TABLA VIII

Las letras α y β de la última operación significan:

- α , purificación en columna de intercambio iónico con HEDTA como eluyente.
- β , purificación por el método de Trombe; fusión y separación por intercambio iónico.

5) TABLA IX

Las letras corresponden a los métodos de análisis (pag. 46 y 47) y se emplean de la misma manera que la tabla VI.

En la columna R, los signos que aparecen significan:

· Determinación de radioisótopos.

; Medición de radiación γ .

_ Medición de radiación α .

En la columna de nombres se observará que en algunos casos se ligan 2 nombres; como por ejemplo Berilio-Cu. Lo que significa aleación. En el caso de una aleación elemento-y-trio, la notación que se emplea es Elemento,al. Cuando existe una mezcla de metales identificados; solo se separan por comas (,) y al final se termina en punto.

6) TABLA X

Las letras corresponden a la tabla IX y a las que aparecen en las pags. 46 y 47; el reactivo subrayado corresponde a un indicador; en algunos casos no lo está porque no se obtuvo la información suficiente para caracterizarlo como tal. Se anexa, en lo posible, las condiciones de trabajo como son : concentración y pH.

7) TABLA XI

Las columnas tienen el intervalo, ámbito ó rango de sensibilidad, % de variación (en los casos en los que se obtuvo y aunque no tuvieran sensibilidad) y la referencia donde aparecen dichos datos. Las unidades en que se encuentran son las originales que aparecen en las referencias.

8) TABLA XII

En ésta tabla de interferencias, los números subrayados indican interferencias resueltas. Las letras corresponden a las de la tabla IX.

9) BIBLIOGRAFIA

El orden que se sigue es conforme al alfabeto y después --

del # 294 son libros y revistas que es conveniente consultar, puesto que dos de ellas son revisiones sobre el tema solo que no se localizaron en México.

Las revistas que no se encuentran en México, con los datos que aparecen, es posible pedir las a las casas editoras.

En cuanto a las referencias; estas se encuentran reseñadas de la siguiente manera: nombre del autor., nombre de la revista ó título del libro., volúmen (en caso de ser libro irá representado en números romanos), número de revista ya que en libros no aparece este dato, número de página y por último el año.

En el caso de algunas revistas; se les anexa un paréntesis que contiene las características del sitio donde se obtuvo la referencia.

En el caso de libros, después del número que indica el volúmen se le coloca el nombre de la casa editora, ciudad y por último el año.

Ejemplos:

Referencia (5)

Cotton, A.F. y G. Wilkinson., Química inorgánica avanzada., 2a. edición, Limusa Wiley, ed., México, (1971).

Nombre: Cotton, A.F. y G. Wilkinson.,

Título: Química inorgánica.,

Edición: 2a. edición,

Casa editora: Limusa Wiley, ed.,

Ciudad: México

Año: (1973).

Referencia (50)

Rudesinsky, B. and D. Vrsalova., Analitica Chim. acta.,

136(2), 246-8, (1966).

Volúmen: 36

Número: (2),

Página: de la 246 a la 248,

Año: (1966).

Después de este dato, en algunos casos como la referencia (54), aparece un paréntesis del tipo (A.A. 27, 1265).-
donde:

A .A. es Analitical abstracts.

11, es el volumen de la revista.

1265 es el número de extracto dentro de la revista.

CONCLUSIONES

El ytrio, con ser un elemento de escasa abundancia, tiene una serie de usos industriales y de laboratorio muy interesantes; lo que aconsejaría seguir trabajando para encontrar un método de separación aún más rápido y eficaz que los que existen hasta la fecha, pues con ello se abarataría su costo de obtención, se tendría mayor cantidad y calidad y sus empleos se multiplicarían.

Además; como la química observa un avance muy acelerado, es presumible que se descubran usos que, en este momento, ni siquiera se pueden prevenir.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

- 1.- Antúnez, F.E., Manual para la exploración del uranio.,
Comisión de energía nuclear, México, (1958).
- 2.- Ayres, G.H., Análisis químico cuantitativo., 2a. ed.,
Harper & Row Inc. México, (1968).
- 3.- Bailar, J.C.; Emetsus, H.J.; et al., Comprehensive
inorganic chemistry., III, Ed. Board Pergamon Press,
New York, (1973).
- 4.- Brown, D., Halides of the lanthanides and actinides.,
J. Wiley, ed. London, (1968).
- 5.- Cotton, A.F. y G. Wilkinson., Química inorgánica avan-
zada., 2a. ed., Limusa Wiley, ed., México, (1971).
- 6.- Daana, E.S. y W.E. Ford., Tratado de mineralogía.,
Comp. edit. cont. S.A. (C.E.C .S.A.), México, (1969).
- 7.- Fay, D.P. and N. Purdie., Lanthanide-actinide chemis-
try., A.C.S..Whashington, adv. in chem. series., nú-
mero 71, (1967).
- 8.- Fuston, E.S. and J.A. McGurtt., Rare earth research.,
E.V..Kleber, MacMillan ed., New York, (1961).
- 9.- González, R.J., Riqueza minera y yacimientos minera-
les., Banco de México S.A. depto. de investigación
industrial., México, (1956).
- 10.- Kratochvil, B. and W.E. Harris., Chemical analysis.,

- International textbook series, Bernes & Noble Inc., New York, (1970).
- 11.- Kyker, G. C. and E.B. Anderson., Conf. rare earth in biochem. and medicine. Oak Ridge, Tennes. (1955). (ORINS 12-sep-1956).
 - 12.- Iarsen, E.M., Transitional elements., W.A. Benjamin Inc., New York, (1965).
 - 13.- Pascal, Paul., Nouveaux traité de chimie mineralé, VII., Masson, et cie.. ed. Paris, (1959).
 - 14.- Savidan, S., La cromatografía., EUDEBA ed., Buenos Aires, (1966).
 - 15.- Speeding, F.H. and A.H. Daane., The rare earths., J. Wiley, ed. New York, (1961).
 - 16.- Strobel, H.A., Instrumentación química., Limusa Wiley ed. México, (1968).
 - 17.- Vickery, R.C., Chemistry of the lanthanoids., Butterworths scientific pub., London, (1953).
 - 18.- Willard. Métodos instrumentales de análisis (libro de consulta).
 - 19.- Walton, H.F., Principios y métodos de análisis químicos., 2a. ed., Ed. Reverté Mexicana, México, (1970).

REVISTAS

- 20.- Aeüchi Asadao and Shoji Matsuda., Japan analyst., 15 (10), 1104-9, (1966). (A.A. 15,2534).
- 21.- Akhmedi, M.K.; Ayulova, A.M. and F.B. Imanverdieva., Dokl. Akad. Nauk. Azerb. S.S.R., 28(2), 32-35, (1972). (A.A. 27,2494).
- 22.- Akhmedi, M.K.; Granovskaya, P.D. and R.A. Neimatova., Uchem. zap. azerb. gos. univ. ser. khim. nauk., (3), 25-31, (1972). (A.A. 26,773).

- 23.- Akserenko, E.G. and V.V. Serebrenskov., Trudy. tomsk. gos. univ., 185(), 51-53, (1965-1966). (AA 14,6030).
- 24.- Alakaeva, L.A.; Tishenko, M.A. and N.S. Poluektov., Zh. analit. khim. 26(8), 1514-6, (1971). (AA 24,707).
- 25.- D'Alerio, G.F., U.S. Patents 2 366 007 and 2 366 008 (1945).
- 26.- Alexa, J., Colln. czech. chem. commun. 30(71), 2344-50, (1965). (AA 13,6138).
- 27.- Alimerin, I.P., Dokl. akad. nauk. S.S.S.R., 186(6), 1323-4, (1969). (AA 19,1110).
- 28.- Ibid, and S.B. Savvin., Conferencia de procedimientos en química analítica. Budapest, Hungría. págs. 12-15 (1966). (AA 14,5233).
- 29.- Alvarez, H.C.; Burriel-Marti y C.M.A. Falsacias., Inf. ción. quím. analit. pura appl. ind., 26(3), 126-34, (1972). (AA 24,143 4).
- 30.- Antonov, A.V.; Melamed, Sh.G. and L.Y. Kulevskii., Nauch. Trudynauchno-issled proekt. inst. redhoretall. prom. (42), 148-51, (1972). (AA 27,2500).
- 31.- Antonov, A.V.; Renev, V.K.; Spitsyn, P.K. and N.V. Tro neva., Zav. lab., 35(6), 672-6, (1969). (AA 19,1112).
- 32.- Atansiev, I.A. and I.A. Tzyganova., J. gen. chem. U.S. S.S.R., 18(), 306, (1948).
- 33.- Atsuya, I. and H. Goto., Analitica chimica acta., 65(2), 303-9, (1973).
- 34.- Baboyan, K.S. and G.M. Varshal., Armyan khim. zh., 25(10), 844-50, (1972). (AA 25,95).
- 35.- Baranov, V.I. and V.D. Vilenskii., Radiokhimiya., 4(4), 486-92, (1962). (AA 10,4922).
- 36.- Barnog, B.J. and J.L. Moriarty., Anal. chem., 34(7), 871-3, (1962). (AA 0,0).
- 37.- Bereznoi, T.J., Radioanalytical chem., 9(1), 81-1000, (1971). (AA 23,139).

- 38.- Bergstresser, K.S. and G.R. Waterbury., U.S. Atomic energy commun. Rep. LA-3123, (1964). (AA 12,5076).
- 39.- Berdyev, A.A.; Golookova, L.I. and Ya. Karakhanov., Trudy Fiz-tekhn. inst. akad. nauk. turkm. S.S.S.R., 8(), 5-18, (1962). (A.A. 11,95).
- 40.- Berthelot, C.A.; Herrmann, S.; Lauer, K.F. and R.A.A. Muzarelli., Euratom. rep. EUR 587e, (1964). (AA 12,1719).
- 41.- Berunova, H. and M. Tajnecky., Colln. czech. chem. commun, 37(11), 3579-89, (1972). (AA 25,107).
- 42.- Bocharova, R.I.; Kushelevo, A.F. and A.A. Men'kov., Zh. analyt. khim., 26(8), 1505-10, (1971). (AA 24,705).
- 43.- Bottura, G., Ricerca scient. rc. A., 6(2), 373-82, (1964). (AA 13,1659).
- 44.- Brandt, M. and J.M. Bentz., Microchem J., 16(1), 113-20, (1971). (AA 22,417).
- 45.- Brunfelt, A.O., Sepn. sci., 8(5), 623-5, (1973). (AA 27, 62).
- 46.- Brunishölz, G.; Collet, P.; Klipfel, L. and R. Roulet., Revue chim. miner., 10(1), 131-7, (1973). 25(), 1496, (1973). (AA 27,1267).
- 47.- Bryan, R.G.; Waterbury, G.R. and C.F. Metz., U.S. Atomic energy commun. Rep. LA-3133, 964. (AA 12,4504).
- 48.- Budesinsky, B., Zh. analyt. chem., 210(4), 263-70, (1965).
- 49.- Budesinsky, B. and B. MENCLOVA., Talanta., 14(6), 688-90, (1967).
- 50.- Budesinsky, B. and D. Vrzalova., Analytica chim. acta., 36(2), 246-8, (1966).
- 51.- Burgett, C.A. and J.S. Fritz., Analyt. chem., 44(11), 1738-42, (1972).

- 52.- Butucelea, A. and M. Criau., *Revue roum. chim.*, 16(9), 1287, (1971). (AA 22,3934).
- 53.- Bykov, U.F. and T.V. Sorokin., *Zav. lab.*, 27(11), 1371-4, (1961). (AA 9,2593).
- 54.- Campbell, D.O., *J. inorg. nucl. chem.*, 35(11),3911-9, (1973). (AA 27,1265).
- 55.- Canapilly, G.M. and G.J. Newton., *Int. j. appl. radiat. isotopes.*, 22(9), 567-75, (1971). (AA 23,2335).
- 56.- Capelin, B.C. and G. Ingram., *Talanta.*, 17(3), 187-95, (1970). (AA 000)
- 57.- Carnes, W.J. *Dissert. abstr.*, 22(11), 3834, (1962).
- 58.- Carnes, W.J. and J.A. Dean., *Anal. chem.*, 33(13), 1961-2, (1961).
- 59.- Cattrall, R.W., *Analitica chim. acta.*, 56(1), 143-6, (1971).
- 60.- Cheskerov, A.I. and N.M. Alikov., *Zh. analyt. khim.*, 20(12), 1312-20, (1965). (AA 14,4601).
- 61.- Cohen, N.E.; Reeves, R.D. and R.R. Brooks., *Talanta.*, 15(12), 1449-56, (1968).
- 62.- Daane, A. and F.R. Spedding., *J. electrochem. soc.* 100, 442, (1953).
- 63.- Das, B. and S.C. Shone., *Anal. chim. acta.*, 56(3), 483, (1971).
- 64.- Debrun, Jean-Luc; Riddle, L.C. and E.A. Schwekert., *Analyt. chem.* 44(8), 1386-91, (1972).
- 65.- Deelstra, H.; et al., *J. chromat.*, 17(3), 558-66, (1965).
- 66.- Desai, H.B.; Krishnumoorthy, R.I. and M. Sankar Das., *Talanta.*, 11(8), 1249-55, (1964).
- 67.- Duarte, S.V.; Andrade, H. y L. Hamberger., *Anais-acad. Bras.*

- cienc., 43(3-4), 575-77, (1971).
- 68.- Dubuquoy, C.; Gusmini, S. and D. Poupurd., *J. chromat.* 70(1), 216-9, (1972). 57, 455, (1971).
- 69.- Dzionko, V.M.; Avalina, V.N.; Kankova, O.V. and O.V. Ivanov., *Soviet. radiochem.*, 14(2), 251-5, (1972). *Ibid. Radiokhimiya.*, 14(2), 241-5, (1972).
- 70.- Eby, G.M., *Analyt. chem.*, 44(13), 2137-43, (1972).
- 71.- Edge, R.A., *J. chromat.*, 5(6), 526-30, (1961).
- 72.- Edge, R.A. and L.H. Ahrens., *Anal. chim. acta.*, 26(4), 355-62, (1962).
- 73.- Engel, O. and S. Kral., *Hunt. listy.*, 24(1), 6061, (1969).
- 74.- Erametsa, O. and A. Tassavainen., *Acta chem. fenn.*, 46(4B), 121-7, (1973). (AA 25,3002).
- 75.- Faris, J.P. and J.W. Marton., *Anal. chem.*, 34(9), 1077-80, (1967).
- 76.- Fassel, V.A. and V.G. Mosotti., *Anal. chem.*, 35(2), 253, (1963).
- 77.- Fenyo, J.C., *J. chromat.*, 49(2), 269-77, (1970).
- 78.- Galkina, L.L.; Steel'trova, S.A.; et al., *Zh. analyt. khim.* 25(5), 889-93, (1970). (AA 21,2498).
- 79.- Ganopal'skii, V.I., *Izv. akad. nauk. Beloruss. S.S.R. ser. Khim. nauk.*, (2), 29-44, (1968), (AA 17,2022).
- 80.- Getoff, N., *Öst. chem. ztg.*, 66(3), 72-4, (1965). (AA13,3474).
- 81.- *Ibid.*, 62(10), 334-5, (1961). (AA 9,1892).
- 82.- Goffart, J., *Anal. chim. acta.*, 46(1), 91-2, (1969).
- 83.- Goloborod'ko, V.C.; Sych, S.V.; et al., *Izv. vyssh. uchev. zav. khim. tekhnol.*, 13(11), 1569-72, (1970). (AA 22,670).
- 84.- González, C.G. y R.A. Guedes., *Rev. post. quim.*, 5(4),

- 188-93, (1963).
- 85.- Goodman, R.J., *Can. spectrosc.*, 16(4), 97-9, (1971).
(AA 22, 3948).
- 86.- Goyal, S.S. and J.D. Tandon. *Indian j. appl. chem.*, 32(3),
201-4, (1969). (AA 20,3676).
- 87.- Grosse-Ruyken, H. and J. Bosholm., *J. prakt. chem.*,
30(1-2), 77-81, (1965). (AA 14,619).
- 88.- Gruen, D.H., *Quartz rev. (London)*, 19, 349, (1965); *J.*
chem. phys. 45,455, (1966). Judd, B.R., *Phys. rev.*, 127,
750, (1962).
- 89.- Guedes, de Carvalho, R.A., *Rev. post. quim. Lisboa.*, 6(2),
57-62, (1964). (AA 12,3721).
- 90.- Guerther, O.; Chu-Xuan-Anhr and H. Holzapfel., *Acta chim.*
Hung., 75(3), 227-33, (1973). (AA 25, 2202).
- 91.- Hagiwara, Zenzi., *Bull. cnem. soc. jap.*, 45(2), 401-5,
(1970). (AA 20,1581).
- 92.- Hakkita, E.A.; Hurley, R.G. and G.R. Waterbury., *Appl.*
spectrosc., 22(5), 434-7, (1968). (AA 18,844).
- 93.- Haltori, T.; Tsukahara, I. and T. Yamamoto., *Japan analyst.*
14(11), 1044-8, (1965).
- 94.- Hayashi, T. and Takao Yamabe., *J. chromat.*, 87(1), 227-
31, (1973).
- 95.- Heininger, C.J.; Lanzafame, F.M.; et al., *Anal. chim.*
acta., 30(2), 148-54, (1964).
- 96.- Henkelman, R.; Pfeifferman, E.; Born, H.J. and D.C. Auman.,
Radiochem. radioanalyt. lett., 6(1), 21-30, (1971).
(AA 21,4027).
- 97.- Herak, E.J.; Vujicic, M. and V. Jagodic., *Mikrochim. acta.*,

- (1), 16-20, (1969). (AA 18,2299).
- 98.- Hideo, Jaisho., J. chem. soc. Japan., 34(6), 859-61, (1961).
- 99.- Hingle, D.N.; Kirkwright, G.F. and T.S. West., Analyst. Lond., 94, 864-70, (1969).
- 100.- Horinuchi, Y. and H. Nishida., Japan analyst. 17(12), 1486-91, (1969). (AA 19,117).
- 101.- Ibid. 17(7), 824-9, (1968). (AA 18, 3832).
- 102.- Huft, B.A., J. chromat., 27(1), 229-36, (1967).
- 103.- Husain, S.W., Analysis., 1(4),314-6,(1972).(AA 24,2073).
- 104.- Imanverdieva, F.B. and M.K. Akhmeali., Uchem. zap. azerb. gas. univ. ser. Khim. nauk.,(2),10-5,(1968).(AA 18,2297).
- 105.- Ishida, R., Japan analyst., 15(8), 829-34, (1966). (AA 15,2535).
- 106.-Ishizuka, T. and collaborater., Analyt. chem., 45(3), 538-41, (1973).
- 107.- Ishizuka, T. and H. Sumahara., Japan analyst., 22(1),59-65, (1973). (AA 27,1262).
- 108.- Jain, J.D. and J.J. Singh., Proc. Indian acad. science, A., 56(5), 269-72, (1962). (AA 10,3142)
- 109.- Jaris-Deman., Analyt. chem., 42(9), 983-9, (1970).
- 110.- Kaneko, K.; Okada, H. and S. Goseki., Japan analyst., 12(9), 850-3, (1963). (AA 12,583).
- 111.- Kaneko, K. and S. Goseki., Japan analyst., 12(10), 946-51, (1963). (AA 12,584).
- 112.- Kanemoto, Y. and K. Seki., Chem. soc. Jap. pure chem. sect., 86(1), 67-73, (1965). (AA 14,3078).
- 113.- Kaspenko, L.J.; Fadeeva, M.A. and S.V. Bel'tyukova., Zav.

- lab., 32(4), 424-6, (1966). (AA 14,4606).
- 114.- Kar, K.R.; Singh, G. and S.C. Jain., Mikrochim. acta., (3), 614-9, (1968). (AA 17,1361).
- 115.- Karol, P.J., J. chromat., 89(2), 346-7, (1974). (AA 27,1266).
- 116.- Kashi, Prasad Srivastava., Proc. instn-chem., 38(2), 73, (1966). (AA 14,3881).
- 117.- Kato, F. and A.F. Voigt., J. radicanalyt. chem., 4(2), 325-35, (1970). (AA 20,1578).
- 118.- Ken-ichi, T., Japan analyst., 13(7), 654-45, (1964). (AA 13,4089).
- 119.- Khalifa, H., Z. anal. chem., 203(2), 93-6, (1969).
- 120.- Kirillov, A.I.; Lauer, R.S. and N.S. Poluektov., Zh. analyt. khim., 22(9), 1333-7, (1967). (AA 16,2926).
- 121.- Klesskx, L., Bull. soc. sci. Liege. 33(3-4), 199-205, (1964). (AA 12,6400).
- 122.- Klingenberg, J.J.; et al., J. inorg. nucl. chem., 4, 208, (1960).
- 123.- Klockow, D. and S. Abe., Radiochem. radioanalyt. lett. 4(5), 237-45, (1970). (AA 21,2484).
- 124.- Kock, H. and W. Klemen., Z. anal. chem., 241(2), 130-7, (1968).
- 125.- Kodiri, S. and L.P. Starchik., Dokl. akad. nauk. S.S.R., 12(5), 17-25, (1969). (AAA20,33).
- 126.- Kogan, L.; et al., Israel j. chem., 8,55, (1970). (AA 20,1488).
- 127.- Kogan, L. and R. Ratner., J. chromat., 62(3), 449-59, (1971).

- 128.- Kolenko, L.I.; Nedler, V.V.; Pokrovskii, P.V. and V.V. Cher vyakovskaya., *Zav. lab.*, 37(4), 425-8, (1971). (AA 22,769).
- 129.- Kowalski, B.R.; Isenhour, T.L. and R.E. Sievers., *Analyt. chem.*, 41(8), 998-1003, (1969).
- 130.- Kreshkov, A.P.; Milaev, S.M. and V.K. Manzhigeeva. *Trudy - mosk. khim.-tekhno. inst.*, (71), 253-4, (1972). (AA 26,775).
- 131.- Kumar Avit; Jaydeb-Chandra-Pal; Siddheswar Banarjee., *Anal. chim. acta.*, 47(1), 162-6, (1969).
- 132.- Kumbazarov, A.; Sorochan, A.M. and M.M. Sinyavin., *Zh. - neorg. khim.*, 16(3), 651-4, (1971). (AA 22,3916).
- 133.- Kundenford, H.J., *Radioanalyt. chem.*, 9(2), 311-29, (1971). (AA 23,2498).
- 134.- Kuroda, R.; Oguma, K.; Kono, N. and Y. Takahashi., *Anal. chim. acta.*, 62(2), 343-6, (1972).
- 135.- Kuroda, R. and K. Oguma., *Anal. chem.*, 38(8), 1003-4, (1967).
- 136.- Laktionova, N.V.; Ageeva, L.V. and A.V. Karyakin., *Zh. analyt. khim.*, 27(12), 2358-62, (1972). (AA 26,778).
- 137.- Lisovskii, I.P.; Nikonov, V.M.; Smakhlin, L.A.; Sukhov, I.P. and L.M. Troyanker., *Zh. analyt. khim.*, 26(6), 1511-13, (1971). (AA 24,706).
- 138.- Long, R.A., *Am. ind. hyg. ass. J.*, 35(5), 343-5, (1972). (AA 25,3215).
- 139.- Lumley, E.J., Commonwealth of Australia. Dep. of supply. *aero-naut. pes. lab.*, Report. Met-44.
- 140.- Lutz, G.J. and P.D. Lafleur., *Talanta.*, 16(11), 1157-60, (1969).

- 141.- Lyle, S.J. and M.L. Rahman., *Talanta.*, 10(11), 1177-87, (1965).
- 142.- Mac Donald, J.C., *Dissert. abst.*, 23(8), 2678, (1963).
- 143.- Mac Donald, J.C., *Thesis, Univ. of Virginia, Charlottesville. U.S.A.* (1962).
- 144.- Mac Kaveney, J.P. and G.L. Vassileris., *Anal. chem.*, 34(3), 384-8, (1962).
- 145.- Machacek, Vaclav., *Cus. miner. geol.*, 17(2), 171-82, (1972).
- 146.- Macusek, F.; et al., *Chemiké Zrestí.*, 19(2), 107-14, (1965).
- 147.- Madison, B.L. and J.C. Guyon., *Anal. chim. acta.*, 42(3), 415-21, (1968).
- 148.- Magnuson, L.B., *J. chem. phys.*, 39, 1953, (1963).
- 149.- Maki, Y. and Y. Musakami., *J. radioanalyt. chem.*, 14(2), 317-24, (1973).
- 150.- Mamaev, V.E., *Metallurg. khim. prom. Kazakh. nauch. tekhn. sb.*, 4(14), 76-80, (1961). (AA 20, 1337).
- 151.- Marcu, G. and C. Lehrer., *Studia Univ. Babeş-Bolyai ser. chem.*, 11(2), 67-70, (1966). (AA 14,4529).
- 152.- Mar'yanov, B.M. and U.V. Serehrennikov., *Trudy tomsk. Univ.*, 157, 195-7, (1963). (AA 12, 2725).
- 153.- Metropol'skaya, N.A. and N.V. Belonogova., *Nauch. trudyna- uchno-issled. proekt. inst. redkometall. prom.*, (42), 152-54, (1972). (AA 27, 2492).
- 154.- Mikhailichenko, A.I., *Zh. prikl. khim. Leningr.*, 42(5), 1010-16, (1969). (AA 19,1123).
- 155.- Mikler, J., *Lh. chem.*, 96(3), 1007-13, (1965). (AA 13,4737).
- 156.- Mohai, M. and E. Upar., *Magy. khem. foly.*, 74(6), 230-74, (1968). (AA 17,2638).

- 157.- Morrison, W.J.; Geoffrey, I.G. and P.J. Hamonns., *Analyt. chem.*, 42(11), 1242-6, (1970).
- 158.- Moskvina, L.N. and V.I. Postnyagin, *Atomn. energ.*, 24(6), 568-70, (1968). (AA 17,2642).
- 158a- Mikler, J., *Mh. chem.*, 98(5), 1899-1907, (1967).
- 159.- Moura, M.M.L., *Rev. post. quim.*, 11(1-4), 22-5, (1969). (AA 20,2360).
- 160.- Movikov, A.I. and V.I. Ruzankiv,, *Soviet radiokhim.*, 14(4), 521-7, (1972). *Ibid.*, *Radiokhimiya.*, 14(4), 500-11, (1972). (AA 25,2203).
- 161.- Munshi, K.N.; Shivastova, S.C. and A.K. Dey., *J. Indian chem. soc.*, 45(9), 817-20, (1968). (AA 18,825).
- 162.- Munshi, K.N.; Shindra, S.N.; Sangal, S.P. and A.K.Dey., *Microchem. J.*, 7(4), 473-84, (1966). (AA 12,579).
- 163.- Musil, J. and M. Kopanica., *Chemist. analist.*, 55(1), 9-10, (1966). (AA 14,2474).
- 164.- Nascutiu, T. *Acad. RPR stud. cercet. chim.*, 8(4), 653, (1960). (AA 9,1841).
- 165.- Natsume, H.; Umezawa, H.; Suzuki, T.; Ichikawa, F.; Sato, T.; Baba, S. and H. Amano., *J. radioanalyt. chem.*, 7(2), 189-202, (1971). (AA 22,643).
- 166.- Neeb, R., *Talanta.*, 13(1), 133-36, (1966).
- 167.- Negoiu, D.; Teodosescu, I. and A. Baruscu., *Anal. Univ. Buc. ser. stünt. nat. chim.*, 14(2), 57-63, (1965). (AA 14,3880).
- 168.- Oguma, T.; Kono, N.; et al., *Mem. fac. Sc. Kyushu Univ. C.*, 5(4), 129-32, (1964). (AA 13,575).

- 169.- Okada, M.; et al., J. chem. soc. Jap. pure chem. sect., 85(10), 641-2, (1964). (AA 13,574).
- 170.- Okada, M.; Kano, K. and S. Goseki., Japan analyst., 12 (9), 822-6, (1963). (AA 12,582).
- 171.- Ostroumov, E.A. and I.I. Volkov., Zh. analyt. khim., 22 (1), 30-4, (1967). (AA 15, 5261).
- 172.- Ostroumov, E.A. and I.I. Volkov., Zh. analyt. khim., 21 (9), 1050-7, (1966). (AA 15,3845).
- 173.- Osumi, Y.; Kato, A. and Y. Miyake., Anal. chem. 42(6), 664-7, (1970).
- 174.- Osumi, Y. and Y. Miyake., Z. anal. chem., 260(2), 97-101, (1972).
- 175.- Osumi, Y.; Miyake, Y. and K. Imahora., Z. anal. chem., 256(3), 182-7, (1971).
- 176.- Ovchar, L.A. and N.S. Poluektov., Zh. analit. khim., 22 (1), 45-9, (1967). (AA 15,5269).
- 177.- Ovchar, L.A.; Vitkum, R.A. and N.S. Poluektov., Zh. analit. khim. 20(5), 554-60, (1965). (AA 14,75).
- 178.- Palma, R.J.; Reinbold, P.E. and K.H. Pearson., Analyt. letter., 2(10), 553-64, (1969). (AA 19,3727).
- 179.- Palmer, S.M. and G.F. Reynolds., Z. anal. chem., 216(2), 202-7, (1966).
- 180.- Pande, Sunil P. and Munski, K.N., Curr. sci., 41(9), 330-331, (1972). (AA 24,704).
- 181.- Parker, A., Chem. geol., 4(3-4), 445-9, (1969).
- 182.- Pauwels, S.M.; Gigbels, R. and J.J. Harte., J. radioanalyt. chem. 14(1), 5-18, (1973). Ibid. Anal. chim. acta., 36, 210, (1966). Ibid. 42, 213, (1968).

- 183.- Patrovski, V., Coll. Czech. chem. commun., 26(9), 2445-9, (1961). (AA 9,1840).
- 184.- Perdue, H.D.; et al. Analyt. chem., 40(12), 1773-6, (1968).
- 185.- Perek, J. and P. Petru., Coll. Czech. chem. commun., 37(8), 2528-33, (1972). (AA 24,1491).
- 186.- Piryutko, M.M. and M.U. Benedictova., Zav. lab., 38(11), 1324-5, (1972). (AA 24,3439).
- 187.- Platz, V.M., Comptes. rend. acad. sci. U.S.S.S.R., 20, 27, (1938).
- 188.- Poitrenaud, C., Chim. analyt., 52(1), 39-47, (1970).
- 189.- Polansky, P.; et al., Colln. Czech. chem. commun., 36(4), 1145-8, (1973). (AA 25,3001).
- 190.- Poluektov, N.S. and N.P. Efryushina., Zh. analit. khim. 23(12), 1802-6, (1968). (AA 18,3827).
- 191.- Poluektov, N.S.; Melent'eva, E.V.; Sandu, M.A. and R.S. Lauer., Zh. analit. khim., 26(12), 2354-9, (1971). (AA 24,3393).
- 192.- Poluektov, N.S. and V.T. Mishchenko., Zh. analit. khim. 24(9), 1434-6, (1969). (AA 20,1577).
- 193.- Poluektov, N.S. and L.A. Ovchar., Zh. analit. khim., 23(9), 1327-31, (1968). (AA 18,2298).
- 194.- Poluektov, N.S. and M.A. Sandu., Zh. analit. khim. 25(12), 1828-32, (1969). (AA 21,102).
- 195.- Poluektov, N.S. and M.A. Sandu., Zh. analit. khim. 24(10), 1471-6, (1969). (AA 20,2949).
- 196.- Poluektov, N.S.; Sandu, M.A. and R.S. Lauer., Zh. analit. khim., 26(3), 499-505, (1971). (AA 22,3906).

- 197.- Poluektov, N.S.; Sandu, M.A. and R.S. Lauer., *Zh. analit. khim.*, 25(5), 899-903, (1970). (AA 21,2475).
- 198.- Pope, G.W., *J. inorg. nucl. chem.*, 20, 304, (1961).
- 199.- Popkov, I.N.; Tselik, I.N.; Chernega, L.P.; Pentkooskaya, T.I. and B.N. Laskasin., *Dokl. akad. nauk. S.S.S.R.*, 173(6), 1351-2, (1967). (AA 15,3843).
- 200.- Powell, J.E., *J. chromat.*, 36(1),99-104, (1968).
- 201.- Prasilova, J. and F. Sebesta., *J. chromat.*, 14(3), 550-60, (1964).
- 202.- Prewitt, C.T., *Inorg. chem.* 8, 1985, (1969).
- 203.- Pribil, R. and J. Horacek., *J. chemist. analyst.*, 56(4), 76, (1967).
- 204.- Qureshi, M. and K. Husain., *Anal. chim. acta.*, 57(2), 387-92, (1971).
- 205.- Qureshi, M.; Varshney, K.G. and F. Khan., *J. chromat.*, 65(3), 547-55, (1972). (AA 22,3036).
- 206.- Radwan, Z.; Strzyzewska, B. and Minczewski., *Appl. spectrosc.*, 17(3), 60-7, (1963). (AA 11,3578).
- 207.- Randa, Z.; Beneda, J.; Kuncir, J.; Vobecky, M. and J. Frana., *J. radioanalyt. chem.*, 11(2), 305-7, (1972). (AA 24,2198).
- 208.- Rey, P.; Wakita, H. and R.A. Schmitt., *Anal. chim. acta.* 51(2), 163-78, (1970).
- 209.- Riedel, A., *J. radioanalyt. chem.*, 13(1), 125-34, (1973). (AA 25, 2950).
- 210.- Roaldset, E., *Talanta.*, 17(7), 593-8, (1970).
- 211.- Roelands, I., *Radiochem. radioanalyt. lett.*, 12(2-3), 89-96, (1972). (AA 25,669).

- 212.- Ryabinin, A.I.; Artyukhin, P.I. and V.L. Bogatinev., *Radio khimiya*, 9(3), 335-40, (1967). (AA 15,5217).
- 213.- Sal'monova, V.A., *Trudy, Vses. naucho-issled. inst. Zolota redk. metallov.*, (29), 409-20, (1969). (AA 20,2393).
- 214.- Salutsky, M. and H.L. Quill., *J. am. chem. soc.*, 72, 3306, (1952).
- 215.- Sangal, S.P., *Chim. analyt.*, 47(11), 596-8, (1965). (AA 14,1337).
- 216.- *Ibid.*, *Microchem. J.*, 8(3), 304-12, (1964).
- 217.- *Ibid.*, *Microchem. J.*, 8(3), 313-16, (1964).
- 218.- Sarju Prasad and Mani Shanker Nagar., *J. Indian chem. soc.*, 43(6), 459-60, (1966). (AA 14,6027).
- 219.- Sato, M., *Japan analyst.*, 11(8), 811-3, (1962). (AA 11,1654).
- 220.- Savvin, S.B.; Rosabskii, Yu G.; Propistrova, R.F. and E.A. Likhonina., *Izv. akad. nauk. S.S.S.R. ser. Khim.*, (6), 1364-6, (1969). (AA 19,982).
- 221.- Saxena, O.C., *Microchem. J.*, 17(1), 68-71, (1972). (AA 23,2359).
- 222.- Schmitl, R.A.; Smith, R.H.; et al., *Geochim. et cosmoch. acta.*, 27(6), 616-22, (1963). (AA 11,3029).
- 223.- Schoroeder, H.J., *J. chromat.*, 6(4), 361-3, (1961). (AA 9, 810).
- 224.- Schweitzer, G.K. and S.W. McCarthy., *Anal. chim. acta.* 29(1), 56-60, (1963).
- 225.- Seiver, R.E.; et al., *J. am. chem. soc.*, 91, 3175, (1969).
- 226.- *Ibid.*, *J. am. chem. soc.*, 87, 5254, (1965).
- 227.- Sentyurina, N.N., *Zh. anal. khim.*, 17(9), 422-6, (1962). (AA 10,966).

- 228.- Seryuk, L.S., Zh. analyt. khim., 20(2), 161, (1965). (AA 15,4730).
- 229.- Seryuk, L.S. and S.M. Lazorina., Ukr. khim. Zh., 35(11), 1201-4, (1969). (AA 19,4784).
- 230.- Seryuk, L.S. and V.F. Silich., Zh. analyt. khim., 18(2), 166-71, (1963). (AA 11,512).
- 231.- Seryuk, L.S. and V.F. Silich., Ukr. khim. zh., 29(8), 848-, (1963). (AA 11,3568).
- 232.- Seryuk, L.S.; Silich, V.F. and V.S. Smirnaya., Trudy kommiss. anal. khim. akad. nauk. S.S.S.R., 14, 273-8, (1963). (AA 11,5392).
- 233.- Seryuk, L.S. and V.S. Smirnaya., Zh. analit. khim., 19(4), 451-6, (1964). (AA 12,3797).
- 234.- Shakhtakhtinskii, G.B., Azerb. khim. zh., (5), 97-102, (1964). (AA 13,1201).
- 235.- Shakhtakhtinskii, G.B. and B.S. Valiev., Azerb. khim. zh. (4), 91-4, (1968). (AA 18,88).
- 236.- Shakhtakhtinskii, G.B.; Valiev, B.S. and G.A. Aslarov., Dokl. akad. nauk, azerb. S.S.R., 22(1), 12-5, (1966). (AA 14,3879).
- 237.- Ibid., Azerb. khim.zh., (3), 117-21, (1966). (AA 14,5314).
- 238.- Schechenko, F.D., Ukr. khim. zh. 35(11), 1221-2, (1969). (AA 19,4785).
- 239.- Shibata, S., Anal. chim. acta., 25(4), 348-59, (1961).
- 240.- Shibata, S.; et al., Mikrochim. acta., (2), 325-9, (1973). (AA 25,2181).
- 241.- Shibata, S. and Y. Ishiguro., Rev. gov. ind. inst. Nagoya., 11(6), 318-21, (1962). (AA 10,4098).

- 242.- Shigemitsu, T.; Nishikawa, Y. and K. Heraki., Japan analyst.
15(5), 495-8, (1966). (AA 14,6028).
- 243.- Shiokawa, J.; Shin-Ike, T.; Adachi, G. and T. Ishino., J.
chem. soc. pure chem. sect., 87(2), 151-4, (1966). (AA
14,4607).
- 244.- Shvedor, V.P. and G.N. Semanov., J. radioanalyt. chem.,
12(2), 413-9, (1972). (AA 25,1567).
- 245.- Simi, G.R. and R.T. Phelps., Rep. atom. energy commun., U.
S. LA-4127. (1968). (AA 18,2361).
- 246.- Sinha, S.N.; Sangal, S.P. and A.K. Dey., Mikrochim. acta.
(51), 899-902, (1968). (AA 18,86).
- 247.- Skafi, M. and K.H. Lieser., Z. analyt. chem., 251(3), 177-
-80, (1970).
- 248.- Ibid., Z. analyt. chem., 250(5), 306-9, (1970).
- 249.- Smirnov, V.N.; Ushkova, M.I. and A.M. Novikov., Zav. lab.,
34(11), 1326, (1968). (AA 18,1632).
- 250.- Soshadri, T., Talanta., 17(2), 168-70, (1970).
- 251.- Spacu, P.; Antonescu, E.; S. Serban., Acad. R.P.R. stud-
cercet. chim., 11(3-4), 411-4, (1963). (AA 11,3570).
- 252.- Spacu, P.; Antonescu, E.; Serban, S. and M. Mavrodin., A-
cad. R.P.R. stud-cercet. chim., 11(2), 251-4, (1963). (AA
11,2112).
- 253.- Spacu, P.; Mavrodin, M.; Antonescu, E. and S. Serban., A-
cad. R.P.R. stud-cercet. chim., 10(3-4), 357-62, (1962).
(AA 10,4096).
- 254.- Spacu, P.; Serban, S.; Mavrodin, M. and E. Antonescu., A-
cad. R.P.R. stud-cercet. chim. 10(3-4), 363-6, (1962).
(AA 10,4095).

- 255.- Spitsyn, P.K.; Shvarev, V.S. and T.P. Popyvanova., *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Khim. tekhnol.*, 13(9), 1264-6, (1970). (AA 22,68).
- 256.- Stein, P.C., *Anal. chem.*, 34(3), 352-4, (1962). (AA 0).
- 257.- Steines, M., *Talanta.*, 21(2), 178-82, (1974).
- 258.- Strelow, F.W.E. and A.J. Gricius., *Analyt. chem.*, 44(11), 1898-900, (1972).
- 259.- *Ibid.*, *Anal. chim. acta.*, 45(1), 81-92, (1969).
- 260.- Szplonczay, A.M., *Analyst. Lond.*, 97, 29-35, (1972). (AA 23,2358).
- 261.- Tadeeva, L.A.; et al., *Zh. prikl. spektrosk.*, 16(5), 903-5, (1972). (AA 25,750).
- 262.- Tarnovskaya, A.N. and G.V. Phyushch., *Vest. Leningr. gos. Univ.*, 10, *fiz.khim.*, (2), 144-152, (1971). (AA 22,2170).
- 263.- Tennat, J.C. and J.R. Sewell., *Geochem. cosmochem. acta.* 33(5), 640-5, (1969). (AA 19,1160).
- 264.- Tereshin, G.S.; Rubinshtein, A.R. and I.V. Tananaev., *Zh. analit. khim.*, 20(10), 1082-92, (1965). (AA 14,3072).
- 265.- Tertian, R., *Adv. X-Ray analysis.*, 12, 542-62, (1969). (AA 19, 1115).
- 266.- Tertian, R., *Chim. analyt.*, 51(11), 525-36, (1964).
- 267.- Thomas, P.E. and J.F. Pickering., *Talanta.*, 18(2), 127-37, (1971).
- 268.- Tonasaki, K. and Otomo Makoto., *Bull. chem. soc. Japan.*, 35(10), 1683-6, (1962). (AA 10,2636).
- 269.- Tripathi, S.N.; Agarwala, B.V. and A.K. Dey., *Microchem. J.*, 13(3), 392-5, (1968). (AA 18,85).

- 270.- Tsutsui, M. and H.T. Byshing., *J. am. chem. soc.*, 90, 4493, (1968).
- 271.- U.K.A.E.A., Report., PG 234 (H), (1961). (AA 9,156).
- 272.- Upor, E., *Magy. kem. foly.*, 75(5), 205-11, (1969). (AA 19,3769).
- 273.- Utsunomiya, Kei., *Anal. chim. acta.*, 59(1), 147-51, (1972).
- 274.- Uyerugi, G.S. and A.E. Greensberg., *Inst. J. appl. radiat. isotopes.*, 16(10), 581-7, (1965). (AA 14,601).
- 275.- Vakulenko, L.I.; Kaplan, B.Y.; Merisov, Y.I.; Mikailichenko A.F. and G.S. Skripkin., *Zav. lab.*, 39(11), 1542-44, (1973). (AA 27,59).
- 276.- Valente, S.E. and J.B. Schevink., *Appl. spectrosc.*, 24 (2), 197-205, (1970). (AA 20,2827).
- 277.- Van-Loom, J.C.; Gallruith, J.H. and H.M. Aarden., *Analyst. Lond.*, 96, 47-50, (1971). (AA 21,3322).
- 278.- Vasil'eva, N.L., *Zh. analit. khim.*, 1, (11), 1305-8, (1969). (AA 13,1706).
- 279.- Veda, J., *Nippon kagaku laishi (J. chem. soc. Japan)*, 8, 1467,73, (1973). (AA 27,1261).
- 280.- Vickery, R.C., *Nature.*, 208, 678, (1965).
- 281.- Vodobenko, V.N.; Krivokhatskii, A.S. and N.V. Shovoredkin., *Radiokhimiya*, 13(3), 416-21, (1971). (AA 23,2381).
- 282.- Voronov, B.F. and E.D. Kokhov., *Zav. lab.*, 36(4), 428-31, (1970). (AA 20,2356).
- 283.- Vosilenko, V.D., *Ukr. khim. zh.*, 26(6), 767-70, (1960). (AA 9,590).
- 284.- Zahbbeck, P.G., *J. phys. chem.* 69, 2510, (1965).

- 285.- Walter, C.W. and J. Korkish., *Mikrochim. acta.*, (1), 75-81, (1971). *Ibid.* (1), 137-57, (1971). *Ibid.* (1), 158-72, (1971). *Ibid.* (1), 181-93, (1971). *Ibid.* (1), 194-204, (1971). (AA 21,3224).
- 286.- Weber, G. and M. Guillaume., *J. radioanalyt. chem.*, 5(2), 425-37, (1970). (AA 21,864).
- 287.- Weisberg, S., *Appl. spectrosc.*, 22(6), 719-21, (1968). (AA 18,2262).
- 288.- Weisz, H., *Z. analyt. chem.*, 244(5), 289-94, (1969).
- 289.- Wood, D.F. and M.R. Adams., *Analyst. Lond.*, 95, 556, (1970). (AA 20,3781).
- 290.- Wylie, A.W., *J. chem. soc.*, 1947, pag. 1687.
- 291.- Zaleskii, V. Yu and S.M. Brzhiyalgovskii., *Zav. lab.*, 28 (1), 35-9, (1962). (AA 9,3115).
- 292.- Zhadanov, A.K., *Zh. analyt. khim.*, 27(6), 1090-4, (1972). (AA 27,1187).
- 293.- Zhadanov, A.K. and I.A. Markhabaev., *Zh. vses. khim. obshch.*, 18(3), 350-1, (1973). (AA 26,26).
- 294.- Zhadanov, A.K.; et al. *Uzbech. khim. zh.*, (3), 25-7, (1972). (AA 25,35).
- 295.- Ecetough, M.L.; et al., *Inorg. chem.*, 8, 3306, (1969).
- 296.- Brusdeylins, A. and Goldschmidt, A.G., *Chemiken. ztg.*, 97 (10), 543-7, (1973).
- 297.- Eremin, Yu G. and Bondarenko, G.I., *Zav. lab.*, 38(7), 796-800, (1972).
- 298.- Taylor, S., *Geochim. cosmochim. acta.*, 29, 1243, (1965).