

6
Leje



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA
LANTANO-4-(2-PYRIDILAZO) RESORCINOL
EN MEDIO ACUOSO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
MARIA DEL ROSARIO MOYA HERNANDEZ

ASESOR DE TESIS:

M. EN C. GUADALUPE PEREZ CABALLERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA INGENIERIA ELECTICA U. A. M.
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
RESULTADO DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIO



DR. JAINE KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Coballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio Espectrofotométrico del Sistema Iantano-4-(2-pyridilazo) Peroclorato
en Medio Acuoso.

que presenta la pasante: María del Rosario Noya Hernández.
con número de cuenta: 8706672-2 para obtener el TITULO de
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 31 de Agosto de 1994

PRESIDENTE	<u>D. M. Cecilia González Ibarra</u>
VOCAL	<u>M. en C. Guadalupe Pérez Caballero</u>
SECRETARIO	<u>Q.F.B. J. Jesús Pérez Saavedra</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Alberto Rojas Hernández</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O. M. Eugenia Carbajal Avonar</u>

[Firmas manuscritas de los miembros del tribunal]

**A mi Madre
por su amor, sus
consejos y los
maravillosos
recuerdos.**

**A mi Padre
por su amor, su
apoyo y toda su
confianza.**

**A Ney
por su incondicional
apoyo y su ayuda en
momentos difíciles.**

**A Juan Carlos
por creer en mí.**

**A Rafa
por quererme tanto.**

**A mis amigos
por compartir
conmigo de los
buenos y malos
momentos.**

**A la maestra Lupita
por su paciencia, su
comprensión y por
ser una persona
excepcional.**

**A Alberto Rojas
por sus enseñanzas,
por impulsarme a
seguir adelante y por
ser un gran amigo.**

**Al profesor José
Proal
porque es un
excelente profesor y
una persona ejemplar.**

**A Tere Ramírez
por sus asesorías y
sus buenos consejos.**

**A la UNAM
por haberme dado
tanto y porque
siempre me sentiré
orgullosa de
pertenecer a esta
institución.**

AGRADECIMIENTOS.

M. en C. Guadalupe Pérez Caballero por todo el tiempo dedicado a la realización de esta tesis.

M. en C. Alberto Rojas Hernández por su incondicional ayuda y sus acertadas observaciones.

M. en C. José Proal Nájera por su colaboración en la realización del estudio cinético.

M. en C. Ma. Teresa Ramírez Silva por enseñarme el manejo de los programas SQUAD y TRIANG.

Dr. René Miranda Ruvalcaba y al M. en C. Enrique Angeles Anguiano por sus valiosas asesorías de Química Orgánica.

Q.F.B. Alberto Ramírez Murcia por su apoyo para el cálculo de las densidades electrónicas de la molécula del PAR con el programa PIMS.

Q.F.B. Flora Lázaro Torres por su colaboración en el trabajo experimental.

M. en C. Víctor González Robles por su colaboración en la elaboración de esta tesis.

A todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron en la elaboración de este trabajo.

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Investigación de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

ÍNDICE

I.	SÍNTESIS.	
II.	INTRODUCCIÓN	1
III.	OBJETIVOS	3
IV.	GENERALIDADES DE LOS LANTÁNIDOS	5
	4.1 Estados de oxidación	7
	4.2 Propiedades magnéticas y espectrales	9
	4.3 Número de coordinación y estereoquímica	11
	4.4 Estado natural y separación	12
	4.5 Usos y aplicaciones de los lantánidos	14
V.	4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL COMO REACTIVO CROMOGENICO	17
	5.1 Clasificación de los reactivos cromogénicos	18
	5.2 Propiedades generales del 4-(2-pyridylazo) resorcinol	21
	5.3 Aplicaciones del PAR como indicador complejométrico	25
	5.4 Aplicaciones del PAR como reactivo espectrofotométrico	25
VI.	ESPECTROFOTOMETRÍA COMO MÉTODO DE ESTUDIO	27
	6.1 Clasificación de los métodos espectrofotométricos	28
	6.2 Determinación espectrofotométrica de Tierras Raras	29
	6.3 Definición de un estado estacionario del sistema a partir de un estudio estudio cinético	31
VII.	MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE FORMACIÓN	34
	7.1 Métodos gráficos tradicionales	36
	7.1.1 Método de relaciones molares	36
	7.1.2 Método de variaciones continuas	38
	7.2 Métodos computacionales	41
	7.2.1 Programa computacional TRIANG	41
	7.2.2 Programa computacional SQUAD	42

VIII. PARTE EXPERIMENTAL	44
8.1 Equipo	45
8.2 Reactivos	45
8.3 Procedimiento experimental	45
8.3.1 Estudio cinético	46
8.3.2 Determinación de la curva de calibración	46
8.3.3 Obtención de datos para TRIANG y SQUAD	46
IX. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	47
9.1 Estudio del 4-(2-pyridilazo) resorcinol	48
9.1.1 Características espectrales del PAR	48
9.1.2 Efecto del pH	48
9.2 Estudio de los complejos Lantano-PAR	50
9.2.1 Resultados del estudio cinético	50
a) Orden de reacción aparente	50
b) Constantes de velocidad aparentes	52
c) Características espectrales del sistema Lantano-PAR en exceso de PAR	54
9.2.2 Curva de calibración	55
a) Repetibilidad	56
b) Linealidad	56
c) Parámetros de cuantificación	60
9.2.3 Estudio de especiación del sistema Lantano-PAR	60
a) Características espectrales del sistema Lantano-PAR en exceso de Lantano -Efecto del pH	61
b) Métodos numéricos aplicados al estudio de la especiación del sistema Lantano-PAR -Resultados del programa TRIANG -Resultados del programa SQUAD	63
c) Estructura química propuesta para los complejos Lantano-PAR	64
X. CONCLUSIONES	69
XI. APÉNDICE 1	71
XII. APÉNDICE 2	73
XIII. BIBLIOGRAFÍA	78

I. SÍNTEISIS.

La importancia de los lantánidos, es debida a la enorme cantidad de aplicaciones en diversas areas de la ciencia y la tecnología actuales. Por lo anterior, son motivo de un gran número de investigaciones.

En el presente trabajo, se estudia un método de determinación espectrofotométrica de Lantano utilizando como agente cromogénico al 4-(2-pyridylazo) Resorcinol (PAR). Se establecen las condiciones óptimas de concentración, pH, longitud de absorción máxima y tiempo, para obtener la curva de calibración estándar para éste elemento.

Este trabajo incluye también, un estudio de especiación del sistema Lantano-PAR bajo condiciones de estado estacionario con el fin de definir las especies predominantes en el sistema y sus constantes de formación a partir de los métodos computacionales TRIANG y SQUAD.

El trabajo está dividido en 10 capítulos que se describen a continuación:

La "Introducción" (Capítulo 2) hace una semblanza del tema para resaltar la importancia del trabajo.

En el capítulo 3, se plantean los objetivos de la tesis.

En el Capítulo 4, se revisan las propiedades físicas y químicas de los lantánidos, su estado natural y separación así como sus diferentes usos y aplicaciones.

En el Capítulo 5, se presenta una clasificación de reactivos cromogénicos según su estructura y se ubica al PAR dentro del grupo de los derivados del pyridylazo. También se revisan las propiedades generales de este reactivo y sus aplicaciones como reactivo cromogénico.

En el Capítulo 6, se revisan los fundamentos teóricos de los métodos espectrofotométricos, sus generalidades y su aplicación a la determinación de tierras raras. Posteriormente se plantean las bases teóricas para la definición de un estado estacionario a partir de un estudio cinético.

En el Capítulo 7, se analizan los métodos gráficos tradicionales, así como las limitaciones que éstos presentan ante sistemas complicados. Además se propone la aplicación de métodos computacionales como una alternativa viable para dichos casos.

El desarrollo experimental de la presente tesis consta de tres partes: un estudio cinético, la obtención de la curva de calibración y el estudio de especiación del sistema. El capítulo 8 describe en forma detallada las condiciones experimentales para cada uno de estos experimentos.

En el Capítulo 9 se analizan y discuten detalladamente los resultados obtenidos para cada una de las partes experimentales, a saber:

Primeramente, se realiza un estudio del blanco reactivo (PAR) en solución para determinar sus características espectrales y su comportamiento en función del pH.

Se lleva a cabo un estudio cinético, con el fin de establecer condiciones óptimas de estado estacionario del sistema. Para esto, se determina el orden de reacción aparente así como las constantes de velocidad aparentes para diferentes valores de pH. De lo anterior obtenemos un valor de pH y tiempo óptimos para la obtención de la curva de calibración.

Antes de trazar la curva de calibración, se estudian las características espectrales del sistema Lantano-PAR, así como las concentraciones óptimas de formación del complejo.

Se obtiene la curva de calibración y se hace un análisis estadístico de repetibilidad y linealidad. Finalmente se reportan los parámetros espectrofotométricos del método de cuantificación, como son: el intervalo de cumplimiento de la ley de Beer, el coeficiente de absorptividad molar, el coeficiente de sensibilidad de Sandell y el límite de detección.

En el estudio de especiación, se determinan las características espectrales del sistema a las condiciones experimentales trabajadas; se alimentan datos de absorbancia en función de longitud de onda a diferentes valores de pH al programa TRIANG para obtener el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema y

posteriormente se alimentan estos datos al programa SQUAD con el fin de refinar los valores de constantes formación de complejos Lantano-PAR reportados en la bibliografía. Se comparan los resultados obtenidos con lo reportado en la bibliografía y finalmente se proponen las estructuras de los complejos Lantano-PAR encontrados.

Los capítulos 10, 11, 12 y 13 corresponden a las conclusiones, los apéndices y la bibliografía respectivamente.

II. INTRODUCCIÓN.

Los lantánidos, anteriormente llamados Tierras Raras, han sido materiales estratégicos para el desarrollo económico de países desarrollados. Esto se debe a su creciente número de aplicaciones y usos en diversos campos de la industria como la geoquímica, la petroquímica, la electrónica y la industria nuclear entre otras.

México tiene ambientes geológicos, que potencialmente pueden contener minerales con tierras raras en cantidades económicamente explotables. En países en vías de desarrollo como el nuestro, la investigación científica de estos elementos y sus aplicaciones deben hacerse de acuerdo con sus necesidades, sus posibilidades y limitaciones.

Gracias al desarrollo de métodos de separación eficientes como la cromatografía de intercambio iónico y la extracción líquido-líquido ha sido posible la separación de estos elementos presentes en aleaciones, minerales y otros materiales. El uso de métodos espectrofotométricos para la determinación de tierras raras ha sido muy aceptado por su alta sensibilidad y precisión.

En este trabajo, se emplea la espectrofotometría directa para la determinación de Lantano utilizando como agente cromogénico el 4-(2-pyridilazo) resorcinol (PAR).

Utilizando la información espectrofotométrica y los métodos gráficos, es posible determinar experimentalmente los valores de las constantes de equilibrio a las condiciones de trabajo impuestas en el sistema. Sin embargo, los métodos gráficos presentan una serie de limitaciones tal que sistemas complicados no se ajustan a ellos.

Con el auge de la computación se han creado programas computacionales para el refinamiento de constantes de equilibrio de sistemas complejos. En este trabajo se utiliza el programa TRIANG para conocer el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema y el programa SQUAD para el refinamiento de constantes de formación.

III. OBJETIVOS

Optimización de un método analítico para la determinación de Lantano con 4-(2-pyridilazo) resorcinol (PAR) en medio básico.

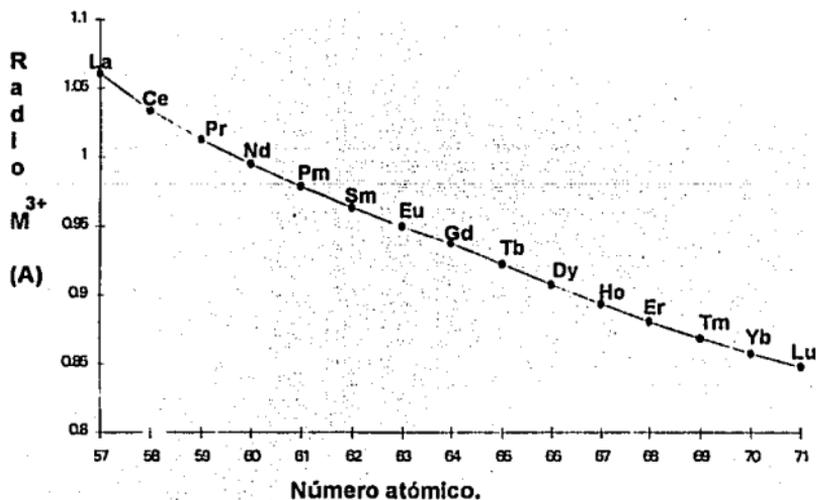
Estudio del sistema Lantano-PAR en condiciones de estado estacionario por métodos numéricos con el fin de establecer un modelo de especiación para su comparación con lo reportado en la literatura

IV. GENERALIDADES DE LOS LANTÁNIDOS.

Los lantánidos, son los catorce elementos que siguen al lantano en la tabla periódica, y en la cual, los catorce electrones 4f se añaden sucesivamente a la configuración del lantano.

El inicio de la historia de las tierras raras está dado por su descubrimiento en una variedad de complejos minerales de permagtitas durante un extenso periodo desde el Siglo XVIII a la primera década de este siglo; pero no es sino hasta 1920 cuando se dispone de una lista de masas atómicas relativamente exactas, y a partir de 1950 se logra separar las tierras raras entre sí con un alto grado de pureza; siendo los principales minerales de las tierras raras la monazita, la bastnaesita y la xenotina.(13)

Como estos electrones 4f intervienen relativamente poco en los enlaces, resulta que estos elementos que son altamente electropositivos tienen al ion M^{3+} como su estado de oxidación principal. El radio del ion disminuye con el aumento de Z a partir del La, esto es lo que se conoce como "contracción lantánida".(13)



Gráfica 1. Radios atómicos de los lantánidos.(14)

El término "contracción lantánida" se empleó al hablar de los elementos de la tercera serie de transición, ya que tiene ciertos efectos importantes sobre sus propiedades. Consta de una significativa y uniforme disminución en el tamaño de los átomos e iones con el aumento del número atómico; es decir, el La tiene el mayor y el Lu el menor radio como se muestra en la Gráfica 1. Esta contracción tiene la misma causa que las contracciones menos espectaculares que tienen lugar en la serie de transición del bloque d, o sea, el poco efecto pantalla de un electrón hacia otro en la misma subcapa. A medida que avanza del La al Lu, la carga nuclear y el número de electrones 4f se incrementa en uno en cada etapa. El efecto pantalla de un electrón 4f se incrementa en uno en cada etapa. En los electrones 4f este efecto es muy poco efectivo (mucho menos que con los electrones d), debido a la forma de los orbitales f, de tal manera que a cada aumento, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón 4f aumenta, por lo que se produce una reducción de tamaño en toda la capa 4^m. La acumulación de estas contracciones sucesivas constituye la contracción lantánida. (12,13)

4.1. ESTADOS DE OXIDACIÓN.

En la configuración electrónica ideal de los elementos de las Tierras Raras (tabla 1), se observa la presencia de tres electrones en los orbitales 6s y 5d, los cuales son relativamente voluminosos. Estos electrones se ven afectados por la influencia de átomos vecinos para formar enlaces químicos. Esto explica que la valencia 3+ sea la más común entre los lantánidos. Es por esto que se forman con facilidad iones +3 en sólidos como los óxidos, y en solución acuosa los iones $[M(H_2O)_n]^{3+}$, y los complejos. Sin embargo, el cerio puede dar el Ce⁴⁺, el Sm, Eu y el Yb, los iones M²⁺, en soluciones acuosas y en sólidos. Otros elementos pueden dar el estado +4 en los sólidos, mientras que la reducción de MX₃ con M, puede dar no solamente MX₂ sino que en ciertos casos, otras especies reducidas más complicadas, las que pueden tener enlaces de metal-metal. (12,13)

Número atómico	Nombre	Símbolo	Átomo	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺	Radio M ³⁺
57	Lantano	La	5d6s ²	-	[Xe]	-	1.061
58	Cerio	Ce	4f ⁶ s ²	-	4f	[Xe]	1.034
59	Praseodimio	Pr	4f ³ 6s ²	-	4f ²	4f	1.013
60	Neodimio	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	0.995
61	Promecio	Pm	4f ⁵ 6s ²	-	4f ⁴	-	0.979
62	Samario	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	-	0.964
63	Europio	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	-	0.950
64	Gadolinio	Gd	4f ⁷ 5d6s ²	-	4f ⁷	-	0.938
65	Terbio	Tb	4f ⁹ 6s ²	-	4f ⁸	4f ⁷	0.923
66	Disprobio	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	-	4f ⁹	4f ⁸	0.908
67	Holmio	Ho	4f ¹¹ 6s ²	-	4f ¹⁰	-	0.894
68	Erbio	Er	4f ¹² 6s ²	-	4f ¹¹	-	0.881
69	Tulio	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	-	0.869
70	Yterbio	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	-	0.858
71	Lutecio	Lu	4f ¹⁴ 5d6s ²	-	4f ¹⁴	-	0.848

Tabla 1. Configuraciones exteriores de los átomos e iones de los elementos lantánidos y radios de los iones M³⁺. (12)

La aparición de los estados de oxidación +2 y +4 se puede relacionar con la estructura electrónica considerando que las capas f vacías, semicompletas y completas poseen una estabilidad especial. Los iones di y tetra positivos más estables se forman por aquellos elementos que, al hacerlo adquieren las configuraciones f⁰, f⁷ o f¹⁴. El caso del Cerio y el Terbio, adquieren la configuración f⁰ y f⁷ cuando pasan al estado de oxidación IV; por lo que corresponde al Europio y el Yterbio, estos poseen configuraciones f⁷ y f¹⁴

en el estado de oxidación II; estos hechos apoyan la idea de que la estabilidad especial de las configuraciones f^0 , f^7 y f^{14} tiene importancia en la determinación de estados de oxidación diferentes de III en los lantánidos. Sin embargo, el Samario y el Tulio forman especies que contienen M^{2+} cuyas configuraciones electrónicas son f^6 y f^{13} ; por lo consiguiente, debe haber otros factores termodinámicos y cinéticos de igual o mayor importancia que la estabilidad especial de las configuraciones f^0 , f^7 y f^{14} para la determinación de estados de oxidación.(12,13)

4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESPECTRALES.

Las propiedades magnéticas y espectrales a las que dan lugar los electrones f desapareados, son interesantes. Al caer los orbitales $4f$ más profundo que los orbitales $5d$ de los elementos de la serie principal de transición, son muy poco afectados por los ligandos circundantes. El momento orbital angular no está impedido y los momentos magnéticos de la mayoría de los compuestos lantánidos (III) coinciden con los valores calculados en base a las contribuciones combinadas del spin y del orbital ($L=0$, $S=1/2$), y su momento magnético corresponde sólo al del spin que es de 7.94β (El magnetón de Bohr β es la unidad del momento magnético y es igual a $eh/4\pi me=9.27 \times 10^{-24} JT^{-1}$); los valores experimentales de los compuestos del gadolinio (III) se acercan mucho a este valor.(13)

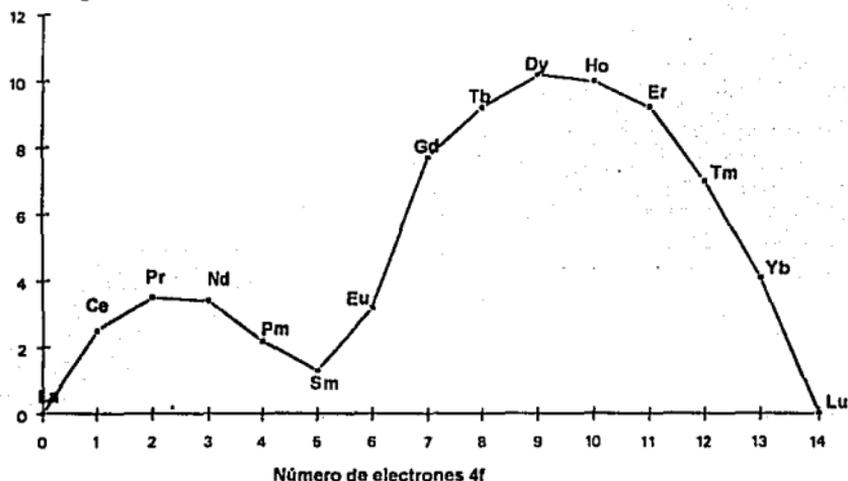
En las configuraciones f , diferentes a $4f^7$, sí existe la contribución orbital. Con menos de siete electrones f , los componentes spin y orbital se contraponen, en cambio con más de siete, éstos se refuerzan.(12,13)

Por lo anterior, los lantánidos se pueden separar en dos series: la que va del Cerio (III) al Europio (III) ($4f^1-4f^6$), y la que va del Terbio (III) al Iterbio (III) ($4f^8-4f^{13}$). En la segunda, los momentos magnéticos, sin excepción, son marcadamente grandes (gráfica 2). Para la configuración $4f^6$, se tiene una situación más que interesante en la que $S=3$ y

$L=3$; se espera que los componentes spin y orbital se anulen completamente. El motivo por el cual esto no se ha advertido experimentalmente es, en parte, a causa del efecto

Zeeaman de segundo orden.

Momento magnético



Gráfica 2. Momentos magnéticos de los lantánidos a 300°K.

***La variación de μ al pasar de un compuesto a otro es muy pequeña. (13)**

Los colores de los compuestos de los lantánidos son tenues y se deben a las transiciones electrónicas de la capa f. El mínimo grado en que los compuestos de los lantánidos son afectados por el campo cristalino se debe a la protección que proporcionan los electrones más externos de los orbitales 4f, de los pares de electrones donadores de los ligandos. Por lo tanto al pasar de una esfera de coordinación a otra, virtualmente no existe cambio de coloración. Además, los orbitales 4f son casi inmunes a las vibraciones del enlace metal-ligando y, por tal razón, esto da lugar a la absorción f-f, que asigna las bandas agudas. Los compuestos del Gadolinio (III) son incoloros (tienen el nivel 4f ocupado a la mitad, las transiciones son formalmente de spin prohibido), en cambio los

demás lantánidos (III) con el nivel 4f parcialmente lleno, son ligeramente coloridos (tabla 2).

Ion.	Estado fundamental.	Color.	Ion.	Estado fundamental.
La	$1S_0$	Incoloro	Lu	$1S_0$
Ce	$2F_{5/2}$	Incoloro	Yb	$2F_{7/2}$
Pr	$3H_4$	Verde	Tm	$3H_6$
Nd	$4I_{9/2}$	Lila	Er	$4I_{15/2}$
Pm	$5I_4$	Rosa-amarillo	Ho	$5I_R$
Sm	$6H_{5/2}$	Amarillo	Dy	$6H_{15/2}$
Eu	$7F_0$	Rosa pálido	Tb	$7F_6$
Gd	$8S_{7/2}$	Incoloro	Gd	$8S_{7/2}$

Tabla 2. Colores y estados electrónicos fundamentales de los iones M^{3+} . (12)

4.3 NÚMERO DE COORDINACIÓN Y ESTEREOQUÍMICA.

Tanto en los cristales iónicos como en los complejos, los números de coordinación mayores de 6 son más bien la regla general y no la excepción. En realidad, el número de compuestos de lantánidos en los que se ha establecido de manera inequívoca el número de coordinación 6, es pequeño; muchos complejos que se podrían formular así, se sabe que tienen moléculas de solvente unidas al metal, conduciendo a los números de coordinación comunes 7, 8 y 9. Comparados con los elementos de transición del bloque d, los iones lantánidos forman pocos complejos con otros ligantes que no sea el oxígeno, y aun los formados con ligantes de nitrógeno no son a menudo fácilmente hidrolizables. Aunque existe alguna química de compuestos organometálicos, no es tan extensa como sucede con los elementos del bloque d; además los compuestos con CO o NO son en general

inestables sin embargo, ya que los enlaces π tienen una función poco importante. Estas diferencias se deben en parte a la falta de disponibilidad de los orbitales f para la formación de orbitales híbridos, que podrían producir fuertes enlaces covalentes y parte porque los iones lantánidos son más grandes comparados con los de los elementos de transición, lo que disminuye las fuerzas de atracción electrostáticas.(14)

4.4 ESTADO NATURAL Y SEPARACIÓN.

Los elementos lantánidos se conocían originalmente como tierras raras debido a su presencia en las mezclas de óxidos. No son elementos raros, y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta.

Existen depósitos cuantiosos en Escandinavia, India, la Unión Soviética y los Estados Unidos de Norteamérica; los muchos depósitos de menor tamaño están distribuidos en muchos otros lugares. Dichos depósitos están constituidos por muchos minerales, siendo la monazita uno de los más importantes, y se presenta casi siempre como una arena pesada y oscura, de composición variable. La monazita es en esencia un ortofosfato de lantánidos, pero se encuentran cantidades significativas de Torio, arriba de 30% en la mayoría de las arenas de monazitas. La distribución individual de los lantánidos en los minerales es tal, que generalmente el La, Ce, Pr y Nd constituyen aproximadamente el 90%, estando el resto formado por el Itrio junto con los elementos más pesados. La monazita y otros minerales que contienen lantánidos en el estado oxidación +3 son por lo general pobres en Eu, el que, debido a su tendencia relativamente fuerte de dar el estado +2, se concentra con más frecuencia en los minerales del grupo del calcio.(22)

En México, la minería está apenas en la etapa de exploración de materia de tierras raras, aunque se han podido obtener algunos óxidos en pequeña escala. Para México las tierras raras podrían ser un recurso importante, pues las fosforitas de Baja California se

están explotando y procesando en gran escala. Otra fuente principal de tierras raras son las sienitas de nefelina, cuando se procesan para la extracción de alúmina. El contenido promedio de elementos de tierras raras en este tipo de rocas es del orden de 1600 partes por millón (ppm), proporción importante si se consideran los tonelajes procesados y la posible recuperación de potasio como subproducto. Las carbonatitas pueden contener más de 2000 partes por millón. En el noroeste de México, se encontraron una serie de vetas con espesores hasta de 9m y con un contenido promedio de 1.1 % de tierras raras.(22)

En la apatita asociada con magnetita-hematita el contenido de tierras raras varía entre 1 y 11%. En el Cerro del Mercado, en Durango, existe apatita con porcentajes de 1.3 a 2.12 % de óxidos de tierras raras asociados con martita. Otros yacimientos de hierro con apatita se encuentran en Hércules, Coahuila.(22)

Por el momento, las transacciones comerciales de tierras raras en México no son considerables. Sin embargo, las tendencias de las importaciones y las exportaciones presentan un panorama interesante para la planeación

Los lantánidos se separan de la mayoría de los otros elementos por precipitación de oxalatos o fluoruros de soluciones de ácido nítrico. Los elementos se separan entre sí por intercambio de iones, el cual para fines comerciales se efectúa en gran escala.

La separación que puede obtenerse debido a las diferencias existentes en las preferencias de los cationes hidratados de los lantánidos por la resina de intercambio, puede aumentarse en forma significativa, empleando agentes complejantes y un adecuado valor de pH.

Los productos de la elución se tratan con ion oxalato, y los oxalatos insolubles se calcinan hasta llegar a los óxidos. Los nitratos trivalentes de lantánidos también se pueden extraer en condiciones apropiadas, usando diversos ésteres de fosfatos o ácidos. La facilidad de extracción en determinadas condiciones se incrementa con el aumento en el número atómico; es mayor en ácidos fuertes o en altas concentraciones de nitratos.

4.5 USOS Y APLICACIONES DE LOS LANTÁNIDOS.

El uso de las tierras raras ha evolucionado mucho. Se inició con las piedras pirofóricas y el empleo del óxido de cerio en procesos de pulido, hasta llegar a los fenómenos de luminiscencia y de magnetismo, a los cristales con efecto láser, a los aditivos para catalizadores y, últimamente, a los nuevos superconductores de alta temperatura.(22)

Los lantánidos se usan muy poco como metales puros, pero sus aleaciones, (conocidas como mischmetal) se emplean como agentes reductores en metalurgia. Un típico mischmetal que contiene alrededor de 50% de Ce, 25% de La, 18% de Nd, 5% de Pr y 2% de Sm. Las aleaciones de Circonio-Magnesio, que contienen cerca del 3% de mischmetal se utilizan para fabricar partes de motores de jets. Una mezcla de 70% de mischmetal y 30% de hierro pirofóra se emplea para hacer pedernales para encendedores de cigarrillos.(24)

En metalurgia, las tierras raras se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades de aleaciones y aceros, como en el proceso de fabricación de hierro dulce. Pueden facilitar la plasticidad de los aceros, ya que aumentan substancialmente la posibilidad de laminarlos. Asimismo, pueden permitir una mayor resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades de impacto a bajas y altas temperaturas. Se utilizan también en los metales no ferrosos (magnesio y aluminio) y en las fundiciones. El tiempo de vida de las aleaciones de Ni-Cr y el Fe-Cr-Al aumenta notablemente (más de diez veces en algunos casos) al agregarles pequeñas porciones de tierras raras.(22)

En la industria vidriera el CeO_2 es usado en el pulido y decoloración del vidrio. El color del cristal de ventanas y vasos es producido a menudo por uno o más de los óxidos coloridos de las Tierras raras, disueltos en el vidrio.

El vidrio que contiene iones de Nd, Pr, La y Ce se utiliza para fabricar gafas de sopladores debido a que éstos sirven como filtro de luz.

En geoquímica se utilizan para clasificar algunas rocas en función de su génesis y de su material de origen. Se ha encontrado que las tierras raras son de mucha utilidad para solucionar problemas de petrogénesis de rocas volcánicas.

Las aplicaciones de las tierras raras en la industria nuclear son múltiples. Por ejemplo, elementos como el samario, el europio y el gadolinio, que tienen gran capacidad de captura, se utilizan en las barras de control de los reactores nucleares.(24)

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

Algunos lantánidos son capaces de absorber neutrones y son empleados en reactores nucleares para controlar la velocidad de fisión. Grandes barras hechas a base de una aleación de acero inoxidable y lantánidos son insertadas en el núcleo del reactor antes de adicionar el combustible. Después de agregar el combustible son retiradas algunas barras, a mayor cantidad de barras removidas, es mayor la velocidad de fisión. El Gadolinio tiene la mayor sección eficaz de captura electrónica, seguido por el Samario, Europio y Disproseo.

También encuentran uso en moderadores como diluyentes de combustible nuclear, en materiales de recipientes para almacenar combustible y en separadores de productos indeseables de la fisión.(24)

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

En la década de los años sesenta se produjo la primera explotación comercial de la luminiscencia de las tierras raras, con el uso del europio en la televisión en color. Desde entonces, la luminiscencia de las tierras raras se desarrolló en gran escala, y actualmente constituye uno de los sectores industriales de mayor importancia financiera para dichos elementos. Las aplicaciones ópticas de estos elementos son su uso como activadores de fósforo y la mayor aplicación es como soporte para los iones activos ópticamente. El activador más importante es el Eu^{3+} usado en la televisión a color. El color rojo emitido por el fósforo activado con Europio es cuatro veces más brillante que el producido con otros activadores. Entre los soportes más importantes se encuentran el óxido de Lantano, el óxido de Gadolinio y el óxido de Lutecio. Dentro de las áreas más importantes, se pueden mencionar la radioluminiscencia, la cátodoluminiscencia, la televisión en color, los láseres, etcétera(22)

Otros campos de aplicación de las tierras raras son la fabricación de cerámicas, la biología, la medicina, la electrónica, el almacenamiento de hidrógeno y los catalizadores. Uno de los sectores más prometedores es la fabricación de materiales de alto valor tecnológico: los superconductores de alta temperatura.

El fenómeno de superconductividad se presenta en una amplia clase de sustancias (metales, aleaciones, compuestos intermetálicos) cuya resistencia eléctrica, al enfriarlas por debajo de una temperatura determinada (no igual a cero, llamada temperatura crítica), descende a salto hasta cero, fue descubierto experimentalmente por primera vez en el Mercurio por el científico holandés Kamerlingh-Onnes en 1911.(22)

México es el quinto país en el mundo que ha logrado la fabricación de un material cerámico superconductor, recientemente en los laboratorios del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM en marzo de 1986.(22)

V. 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL COMO REACTIVO CROMOGÉNICO.

5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS CROMOGENICOS.

Las propiedades de selectividad y sensibilidad de los reactivos cromogénicos dependen íntimamente de su estructura. Por tanto, consideraremos la siguiente clasificación enfatizando particularmente las características del PAR que es el agente cromogénico que nos ocupa en este trabajo.

-Derivados del Trifenilmetano.

El naranja de xilenol (figura 1), el azul de metiltilmol y el cromo azurol S no son selectivos, por lo que para su uso como reactivos cromogénicos en la determinación de tierras raras se requiere de una separación previa del elemento a determinar.

En este grupo, es frecuente el uso de agentes surfactantes como el bromuro de cetilpiridinio, el bromuro de tridodecil amonio, el cloruro de poli (vinilbenciltrifenil fosonio), el bromuro de hexadeciltrimetil amonio, etc. Esto proporciona métodos más sensibles y origina un desplazamiento batocrómico de 50nm y el pH es más básico comparado con los sistemas en ausencia de agentes surfactantes.(21)

El naranja de xilenol determina Lantano a λ 576nm a pH de 6.1 en un intervalo de concentración de 0.8 a 4 ppm; mientras que el naranja de xilenol con bromuro de cetilpiridinio como surfactante permite determinar Lantano a una λ de 625nm y a un pH de 7.5 en un intervalo de concentración de 0.08 a 0.8 ppm.

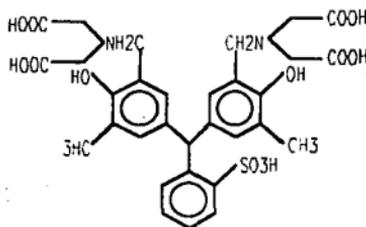


Figura 1. NARANJA DE XILENOL.

-Derivados del ácido cromotrópico.

Este grupo es el más numeroso, en el predominan los métodos de espectrofotometría directa, donde se utiliza un pH de 1 a 5 generalmente.

El para-nitro arsenazo no permite una determinación selectiva del La, Pr, Sm, Gd, Er y Lu, puesto que las diferencias en los valores de pH óptimos no son suficientes para permitir detectar un elemento de tierra rara en presencia de otro.(21)

El arsenazo III (figura 2), permite una amplia sensibilidad y selectividad para el lantano en un intervalo de pH de 3 a 5. "Sarvvin y colaboradores, así como Ni Zhaoi y colaboradores reportan que el empleo de derivados arsenazo YNB logran aumentar la sensibilidad y selectividad del método".(21)

La sensibilidad de estos reactivos cromogénicos varía de fracciones de ppm a decenas de ppm, siendo el agente cromogénico más sensible de este grupo el diantipiridilazo; no obstante, el SPANDS, teniendo un cuidadoso control del pH, puede ser un reactivo selectivo.

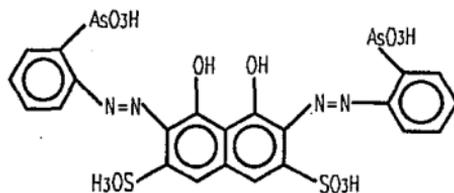


Figura 2. ARSENAZO III.

-Derivados del piridilazo.

En este grupo no se utilizan agentes surfactantes, utilizándose métodos de espectrofotometría directa y métodos de extracción espectrofotométrica. Los reactivos más comunes de este grupo son el PAR, PAN y el 5-Br-PADAP.(22)

Este tipo de reactivos son sensibles, más no selectivos para la determinación de tierras raras. El PAR (figura 3) permite una detección directa sensible pero poco selectiva de los elementos de las tierras raras. El elemento a determinar debe ser previamente separado.

El PAN es insoluble en agua; esto le confiere una gran ventaja sobre el PAR ya que de esta manera se pueden eliminar muchas interferencias. Esto hace también necesario el empleo del método de extracción espectrofotométrica.

El PAR forma complejos mixtos con tierras raras que son extraíbles fácilmente a fases orgánicas polares como el nitrobenzono permitiendo esto que las posibles interferencias que se encuentran en la fase acuosa sean eliminadas.

En 1957, Wehber recomendó el uso de 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) en titulaciones complejométricas, pretendiendo que este fuera superior al PAN debido a la solubilidad en agua de este colorante y sus quelatos. El PAR fue usado en titulaciones directas con EDTA para una gran variedad de metales, siendo superior al PAN de acuerdo a las observaciones de Wehber, obteniéndose una buena detección del punto final. Pollard, Hanson y Geary usaron este como un reactivo espectrofotométrico para Cobalto (II), Uranio (VI) y Plomo (II). Con este método no fueron requeridos solventes de extracción y el PAR fue encontrado como el reactivo más sensible para Cobalto (II), el reactivo soluble en agua más sensible para Uranio (VI) y el primer reactivo soluble en agua para Plomo (II). El PAR puede ahora ser usado en análisis de aproximadamente 40 metales.(23)

Estos reactivos pueden ser preparados a partir de un amplio rango de sustancias fenólicas, y pueden ser usadas como potenciales indicadores metalocrómicos. En suma a esto, los colorantes azo de 8-hidroxiquinoleína pueden ser sintetizados para usarse en titulaciones con EDTA y encontrar el punto final con un cambio brusco de coloración en el punto final.

Colorantes con una estructura quelante tipo PAN actúan como ligandos tridentados complejándose con muchos metales por medio del grupo orto-hidroxi, el nitrógeno azo más cerca al anillo fenólico y el átomo de nitrógeno heterocíclico, dan dos quelatos estables de anillos de 5 miembros. Ellos forman complejos con iones de tamaño pequeño con una carga positiva, tal como el grupo del Titanio y con iones de metales pesados y elementos de transición con orbitales d casi llenos (como otros agentes quelantes donadores de Nitrógeno). Estos colorantes azo heterocíclicos se complejarán muy bien con metales y pueden ser considerados como la razón por la que ha sido posible encontrar usos analíticos para ellos con una gran variedad de estos.(23,15)

Los colorantes más importantes de esta clase son 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) y 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) y se han publicado alrededor de 200 artículos con las aplicaciones concernientes a estos 2 colorantes sólo en análisis.

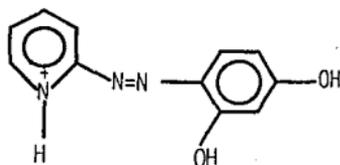


Figura 3. PAR.

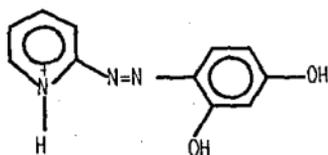
5.2 PROPIEDADES GENERALES DEL 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL (PAR).(3,15,8)

El PAR fue preparado por primera vez por Chichibabin, por copulación del resorcinol con 2-pyridyldiazonato de sodio. Las sales de sodio son más solubles en agua que las mismas libres de colorante, y en análisis son usados preferentemente por esta razón. Las soluciones acuosas son color naranja. Los colorantes como las sales de sodio

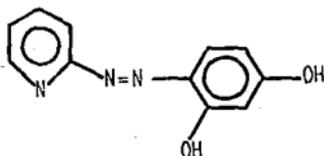
son solubles en ácido y en soluciones alcalinas y para bajo contenido de alcohol. La sal disódica es insoluble en éter.(3)

Geary, Nickless y Pollard hicieron una investigación completa del espectro visible del colorante en función del pH en soluciones acuosas de dioxano al 50%; ellos fueron capaces de identificar cuatro especies cromogénicas (figura 4). (16)

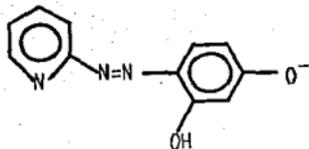
Se cree que el grupo p-hidroxi se ioniza primero, como el protón o-hidroxi que está enlazado al grupo azo por enlace hidrógeno; los picos de las longitudes de onda de las cuatro formas fueron encontrados como se muestra en la tabla 3.



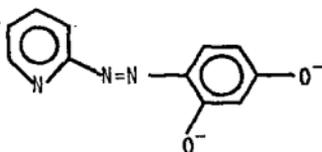
I $\text{pH} < 2.5$



II $3.0 < \text{pH} < 5.5$



III $6.0 < \text{pH} < 12.5$



IV $\text{pH} > 12.5$

Figura 4. Estructuras del PAR a diferentes valores de pH.(15,16)

ESPECIE	COLOR	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ L)	pH
H ₃ L ⁺	Amarillo	395	15,500	< 2.5
H ₂ L	Amarillo	383	15,700	3-5.5
HL ⁻	Anaranjado	415	25,900	6-12.5
L ²⁻	Rojo	485	17,300	> 12.5

Tabla 3. Características de las diferentes especies del PAR.(3)

Hnilicková y Sommer (15) llevaron a cabo un estudio espectrofotométrico del colorante y establecieron la existencia de seis formas cromogénicas del PAR. En adición a lo anterior ellos encontraron H₅R³⁺ ($\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ =433nm) y H₄R²⁺ ($\lambda_{\text{m\acute{a}x.}}$ =390nm) en 90 y 50% de ácido sulfúrico. Se piensa que los protones extra se unen al grupo hidroxilo y al grupo azo.(3)

De forma similar al PAN, el PAR no muestra señales de asociación intermolecular bajo la mayoría de las condiciones normales encontradas en el análisis. La pureza de este reactivo puede probarse usando cromatografía de capa fina.

El PAR reacciona con los metales para dar complejos rojos o color violeta. El complejo con el Paladio es verde en soluciones ácidas y rojo en soluciones neutras. El PAR no reacciona con los metales alcalinos, ni con Cromo (VI), Antimonio (III), Molibdeno (VI), Tungsteno (VI) y Arsénico (III) o (V). La formación de estos compuestos es muy dependiente del pH.

Hnilickova y Sommer han investigado la formación y estequiometría de algunos complejos metal-PAR como función del pH y han demostrado que en soluciones ácidas se ha formado M₂PARH y en soluciones alcalinas M(PAR)₂. Geary, Nickless y Pollard midieron las constantes de estabilidad de algunos quelatos metálicos para los siguientes compuestos: PAR, bencenazo-resorcinol (I), saliciden 2-aminopiridina (II) y 2-piridileno-aminofenol (III).

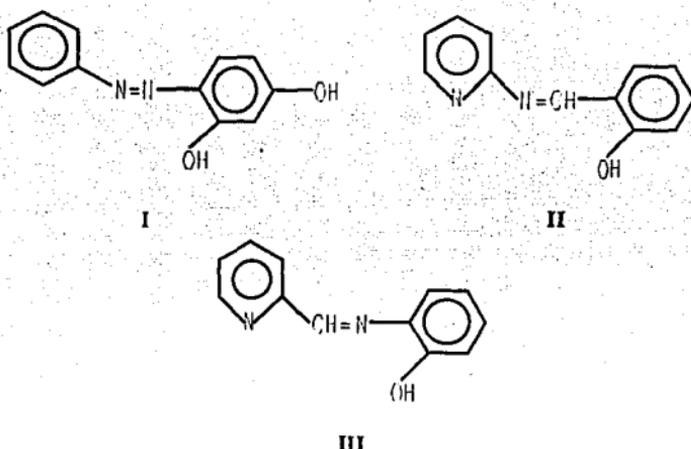


Figura 5. Estructuras de: benzenazo-resorcinol (I), saliciden 2-aminopiridina (II) y 2-piridilen-o-aminofenol (III).

El análisis de estos resultados y los publicados por Klotz y Ming en los quelatos de 4-(2-pyridylazo)-dimetilaniлина, demostraron que solamente las constantes de estabilidad para III fueron del mismo orden de las del PAR. Los otros ligandos formaron complejos menos estables. De esto fue concluido que los quelatos del PAR con metales son establecidos a través del átomo de nitrógeno de la piridina, el átomo de nitrógeno azo más lejano del anillo heterocíclico y el grupo orto hidroxilo. Por esto el PAR actúa como un ligando tridentado formando dos quelatos estables de anillos de cinco miembros, y los quelatos comunes son de $M(\text{PAR})$ y $M(\text{PAR})_2$. Otros tipos son raros, pero $\text{Th}(\text{PAR})_4$ y $\text{Ga}(\text{PAR})_5$ han sido reportados.(15)

Un punto interesante e importante para remarcar la quelación del PAR concierne a la ionización de los dos grupos hidróxido. Normalmente el grupo p-hidroxilo se ioniza primero debido al enlace de hidrógeno interno en la molécula. Sin embargo, durante la quelación que frecuentemente ocurre a valores de pH menores que el pK_b , y los protones son removidos preferentemente de grupo o-oxidrilo. Esto significa que, teóricamente los

quelatos del PAR en la forma desfavorecida termodinámicamente para la cual la constante de disociación no es conocida. Corsini, Mai-Ling Yih, Fernando y Freiser consideraron este problema en el cálculo de las constantes de estabilidad de los quelatos para el PAR y PAN y señalaron que el pK_b (orto) fue casi la misma para el PAR y PAN. Por consiguiente consideraron seguro suponer que la ionización del grupo (para hidroxilo) no tenía efecto sobre el pK_b orto. El efecto de la quelación sobre el pK_b para también ha sido estudiado por Corsini, Fernando y Freiser. Aunque los valores dados por Geary, Nickless y Pollard pueden causar dudas considerables, siguiendo los valores dados por Corsini, Fernando y Freiser; el método general en ninguna forma es invalidado. Más evidencias de los resultados cristalográficos sobre la estructura de Cu-(bencen-azo- β -naphthol) demostraron que el metal está coordinado a través del átomo de nitrógeno α al anillo de naftaleno.(3)

5.3 APLICACIONES DEL PAR COMO INDICADOR COMPLEJOMÉTRICO.

Wehber fue el primero en sugerir al PAR como una alternativa de PAN en titulaciones complejométricas. La ventaja inmediata de PAR sobre PAN es que este reactivo y sus complejos son solubles en agua. Así que no es necesario adicionar solventes orgánicos a la solución a ser valorada. Además en muchos casos el punto final es brusco, el color cambia empezando de naranja-rojo a amarillo.(23)

5.4 APLICACIONES DEL PAR COMO UN REACTIVO ESPECTOFOTOMÉTRICO.

Otra ventaja inmediata de PAR sobre PAN en estas técnicas es la solubilidad en agua de éste y sus quelatos. La sensibilidad del PAR para metales es mayor que la del PAN; en la primera aplicación a análisis espectrofotométrico, éste fue reportado como el

reactivo más sensible para Cobalto. y el reactivo soluble en agua más sensible para Uranio, 30% más sensible que el PAN.(1)

Excepto en la determinación de Paladio, todas las absorbancias son medidas a longitudes de onda entre 494 y 550nm. Con PAN, un amplio rango de longitudes de onda fue usado, lo cual lleva a grandes posibilidades de escoger una parte del espectro mínima. Esto incrementa de sensibilidad de PAN y hace posible ciertas determinaciones simultáneas. Tales métodos no son posibles con PAR. Además, el uso de solventes de extracción selectivos no es aplicable. Este factor demuestra que PAR es un reactivo menos selectivo que PAN, y más complicada la forma de separación siendo el enmascaramiento de iones necesario.(23,21)

VI. ESPECTROFOTOMETRÍA COMO MÉTODO DE ESTUDIO.

La espectrofotometría UV-Visible es un método analítico relativamente económico y de uso general; su dominio y aplicación son bastante amplios. ya que si se trata de analizar una sustancia poco absorbente como es el caso de las tierras raras, la adición de un agente cromogénico permite la formación de una nueva especie más absorbente.

La sensibilidad de este método es muy variable; ya que puede ser desde centenas de p.p.m., hasta alcanzar fracciones de p.p.m. utilizando agentes cromogénicos adecuados ya sea en medio acuoso u otros solventes. En cuanto a la selectividad del método puede mejorarse cuando el agente cromogénico es capaz de formar un complejo extraíble a una fase orgánica a partir de una fase generalmente acuosa.(17,21)

Además, la espectrofotometría presenta una ventaja singular sobre otros métodos de análisis químicos como lo es su capacidad de "observar" varias especies en solución, mediante la elección de longitudes de onda apropiadas, sin alterar el sistema bajo estudio.

En base a todo lo anterior podemos decir que esta técnica presenta una versatilidad sui generis para la investigación de equilibrios químicos.

6.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS.

Los estudios espectrofotométricos pueden dividirse en dos tipos:

-Métodos espectrofotométricos directos, que se subdividen en:

a)Métodos basados en la absorción directa de los iones de tierras raras en solución.

b)Métodos basados en la formación de sustancias más absorbentes con los diversos reactivos cromogénicos.

-Métodos de extracción espectrofotométrica, basados en la extracción previa a la determinación analítica del complejo Tierra rara-reactivo cromogénico en una fase orgánica adecuada.(21).

6.2 DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIERRAS RARAS.

Los espectros de absorción en el ultravioleta y el visible de los iones de tierras raras se caracterizan por tener bandas estrechas y líneas que permiten la determinación de una longitud de onda óptima para su determinación. Por lo general sus coeficientes de absorptividad molar están en el orden de 0.1 y $10 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, llegándose a determinar en los mejores casos concentraciones de 1 mg/mL .

Sin embargo, el uso de agentes cromogénicos aumenta de manera considerable la sensibilidad del método obteniéndose en estos casos espectros con bandas anchas y de gran intensidad. El inconveniente de estos reactivos cromogénicos es su baja selectividad, obteniéndose espectros casi idénticos para distintas tierras raras, lo que nos lleva a determinar las tierras raras por grupo. Los coeficientes de absorptividad molar que se obtienen en estos casos son del orden de $7 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ o aún mayores, lo que permite determinar concentraciones del orden de $\mu\text{g/mL}$.(1,2)

La determinación de muchos metales a nivel de trazas y aún en concentraciones relativamente altas por método espectrofotométrico han tenido gran aceptación debido a su alta sensibilidad. La gran difusión de este método es consecuencia del amplio intervalo de longitudes de onda, sus diferentes modos de interacción con la materia y la existencia en el mercado de instrumentos de medición cada vez más precisos.(1,2)

La principal desventaja que presenta el estudio de Tierras raras por métodos espectrofotométricos es la baja selectividad. Por lo que generalmente se determinan lantánidos en grupo. En el caso de requerir de una análisis más preciso es necesario un método previo de separación que elimine las interferencias o hacer uso de agentes enmascarantes.

Cuando se hacen determinaciones a nivel de trazas, la desviación permisible es mayor que cuando se determinan concentraciones altas.(21)

Para la determinación de la relación existente entre la absorbancia y la concentración de la especie a determinar, se efectúa la medición de absorbancia a la longitud de onda óptima para una serie de soluciones con concentración de la especie a determinar variable, manteniendo todos los demás componentes constantes; se traza una gráfica de absorbancias en función de las concentraciones de la especie a determinar para obtener la curva de calibración.

Cuando se obtiene una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, se dice que se cumple la Ley de Beer que está dada por:

$$A = \log I_0/I = \epsilon bc$$

A=absorbancia.

I_0 =intensidad de la radiación incidente.

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

ϵ =absortividad de la(s) especie(s) en cuestión.

b=longitud del paso de la luz a través de la solución, en cm.

c=concentración de la(s) especie(s) absorbente(s). Cuando c es expresada en mol por litro, ϵ se convierte en la absortividad molar, cuyas unidades son $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La ley de Beer establece la relación entre la concentración de la especie a determinar y la absorbancia, cuando permanecen constantes la longitud del paso óptico y la longitud de onda.

Si los elementos a determinar dependen de la formación de especies más coloridas, se deben considerar los errores producidos por la cuantitatividad de la reacción de formación de estas especies que depende de varios factores, como son: pH, concentración del reactivo cromogénico, la velocidad de reacción, etc.(17)

6.3 DEFINICIÓN DE UN ESTADO ESTACIONARIO DEL SISTEMA A PARTIR DE UN ESTUDIO CINÉTICO. (20)

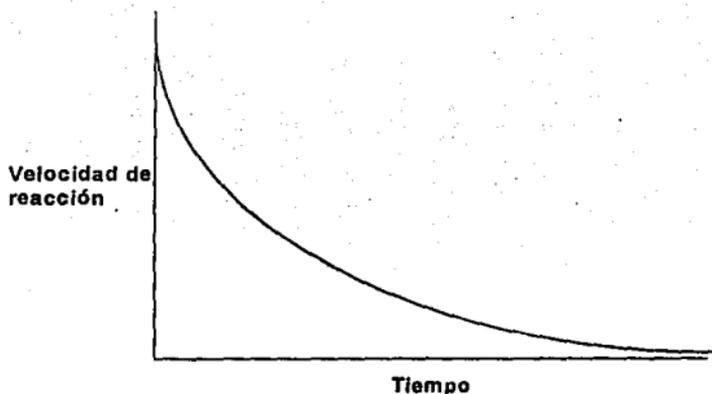
Algunas reacciones químicas tienen lugar casi instantáneamente; otras transcurren a velocidades muy pequeñas. Para el estudio de dichas reacciones, es necesario el conocimiento de los factores que influyen en la velocidad. La cinética química es aquella parte de la ciencia química que estudia la velocidad de las reacciones químicas así como la influencia sobre ella de factores tales como: concentración de las sustancias, temperatura, presencia de catalizador, etc.

Generalmente se expresa la velocidad de reacción como el cambio de concentración de un reaccionante o producto por unidad de tiempo. La variación de la velocidad de reacción con respecto al tiempo para una reacción de orden n , está dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^n$$

donde c es la concentración del reactivo, t es el tiempo, k es la constante de proporcionalidad llamada constante velocidad de reacción y n es el orden de reacción. La representación gráfica de dicha ecuación, se muestra en la gráfica 3. Como se observa, la velocidad de reacción disminuye en forma asintótica en función del tiempo.

Si se estudia la reacción a tiempos pequeños, el sistema presenta un comportamiento irreversible y la velocidad de reacción es muy grande. Para poder aproximarnos a condiciones de equilibrio se requiere que la velocidad de reacción tienda a cero.



Gráfica 3. Velocidad en función del tiempo

El orden de reacción es el número de moléculas o átomos cuyas concentraciones determinan la velocidad, o cinética del proceso.

Uno de los métodos para la determinación del orden de reacción es el método de integración, que consiste en determinar la variación de la concentración en función del tiempo y sustituir los resultados experimentales en las ecuaciones para reacciones de primero, segundo y tercer orden. La ecuación que dé el valor más constante para la velocidad específica a diferentes tiempos será la correspondiente al orden correcto de la reacción.

En el curso de una reacción química las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando así las condiciones del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo, tales como la absorbancia, conductividad, presión, etc.

Si el sistema es inestable, la velocidad de reacción es muy grande y por el contrario, si el sistema es estable la velocidad de reacción tiende a cero. Por lo tanto, mediante un estudio cinético del sistema, podemos determinar su estabilidad a partir de un método inverso. Este método consiste en determinar las condiciones a las cuales la

cinética del sistema es la más desfavorecida, es decir, cuando la velocidad de reacción tienda a cero.

En muchas ocasiones, después de cierto intervalo de tiempo, las variaciones de concentración de las especies es muy pequeña; es decir, la velocidad de formación de productos es casi igual a la velocidad de desaparición de éstos; se dice entonces, que el sistema se encuentra en un estado estacionario. En el límite, cuando estas velocidades se igualan, se dice que el sistema está en equilibrio químico y es posible determinar las constantes de formación de los equilibrios representativos del sistema

La tabla 4 resume las ecuaciones cinéticas correspondientes a cada orden de reacción.

Reacciones irreversibles.	Orden de reacción (n).	Velocidad (v)	Constante de velocidad (K).
$A \rightarrow P$	0	$v = K$	$K = \frac{x}{t}$
$A \rightarrow P$	1	$v = K[A]$	$K = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{a}{a-x} \right]$
$A + B \rightarrow P$ [A] = [B]	2	$v = K[A]^2$	$K = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{a}{a(a-x)} \right]$
$A + B \rightarrow P$ [A] \neq [B]	2	$v = [A][B]$	$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$
$A + B + C + \dots + N \rightarrow P$ [A] = [B] = [C] = \dots = [N]	n	$v = K[A]^n$	$K = \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{t(n-1)a^{n-1}(a-x)^{n-1}}$

Tabla 4. Ecuaciones cinéticas para la determinación de la velocidad y constante de velocidad a diferentes ordenes de reacción.

**VII. MÉTODOS DE
DETERMINACIÓN DE CONSTANTES
DE FORMACIÓN.**

La determinación experimental de constantes de equilibrio se realiza por diferentes métodos analíticos que principalmente requieren de datos potenciométricos y espectrofotométricos. Dentro de éstos, la espectrofotometría ultravioleta-visible es uno de los más empleados.

La forma de procesar los datos espectrofotométricos va a depender de la complejidad química que presente el sistema. En el caso de sistemas sencillos el procesamiento de los datos puede simplificarse aplicando los métodos gráficos tradicionales¹; pero en el caso de sistemas más complicados el tratamiento de los datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

La determinación de constantes requiere que el sistema se encuentre en equilibrio o al menos en estado estacionario, el cumplimiento de las leyes ideales de la absorción (ley de Beer y ley de aditividad) y una estequiometría simple.(18)

Por otra parte, cuando existe más de un solo equilibrio representativo la determinación de constantes por métodos tradicionales se complica ya que la cuantitatividad involucrada puede ser no suficientemente grande. En este caso se hace necesario evaluar la viabilidad de su aplicación analizando el comportamiento lineal de la función en cuestión en los puntos extremos de la gráfica. Por estas razones el uso de estos métodos es poco aplicado al estudio de sistemas más complicados.

Como otra opción, pueden considerarse los métodos gráficos que involucran funciones lineales desarrolladas a partir de parámetros fisicoquímicos tales como el coeficiente de absorción molar y la constante de equilibrio (18). Otra alternativa es el uso de métodos numéricos que permiten el procesamiento de los datos experimentales para sistemas multirreaccionantes y multicomponentes con un determinado algoritmo matemático.(19)

¹1. Para este trabajo se consideran métodos gráficos tradicionales los métodos de variaciones continuas y relaciones molares.

Entre los métodos gráficos tradicionales más usados se encuentran el método de relaciones molares y el método de variaciones continuas.

7.1 MÉTODOS GRÁFICOS TRADICIONALES.

7.1.1 MÉTODO DE RELACIONES MOLARES:(18)

Considerando la siguiente reacción:

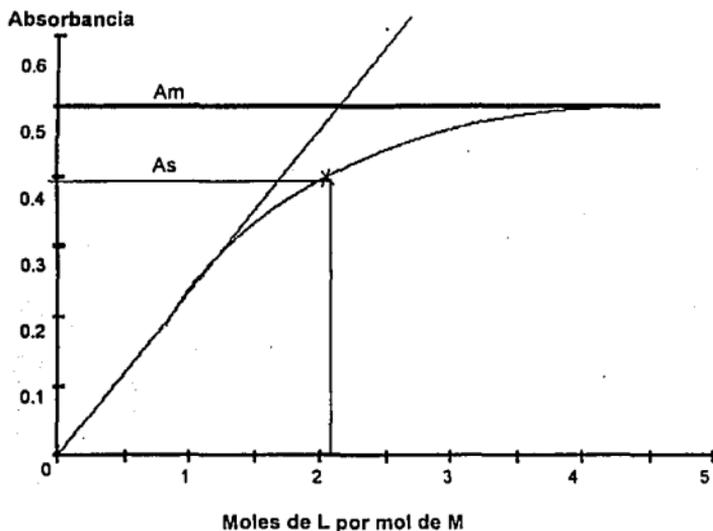


en la que el complejo ML_n es coloreado, M y L son incoloros, o al menos no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo. Las disoluciones de M y L están preparadas a la misma concentración; Yoe y colaboradores demostraron que si el complejo está muy poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar L/M , en series de disoluciones en las que $[M]$ permanece constante y $[L]$ varía, da lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante para la relación molar L/M del complejo. De manera similar se puede mantener $[L]$ constante y variar $[M]$; en este caso, el punto de cambio de pendiente indica la relación M/L . Cuando el complejo está disociado de manera apreciable no se observa un cambio brusco de pendiente, sino una curvatura en el entorno de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. Cuando se presenta este caso, la extrapolación de los puntos iniciales y finales de la curva al punto de intersección pueden definir la relación de composiciones en la reacción.

La curvatura de la línea obtenida por el método de relaciones molares puede aprovecharse para determinar la constante de formación del complejo. Considerando que el complejo formado por la siguiente reacción:



está apreciablemente disociado y que tiene la fórmula ML_2 ; la línea experimental observada sería la que se muestra en la gráfica 4. Si es muy estable la línea debería consistir en dos rectas que se interceptan en el punto A_m (ordenada) y 2 (abscisa). La curvatura de la línea indica el grado de disociación del complejo y la absorbancia experimental de los alrededores puede utilizarse para calcular la constante de formación del complejo.



Gráfica 4. Absorbancia en función de relación molar.

Si C_M es la concentración analítica de M y si se ha efectuado una transformación completa a ML_2 ; entonces $[ML_2] = C_M$. La absorbancia A_m representará la

concentración de ML_2 . En cualquier punto donde la formación del complejo es incompleta tendremos:

$$[ML_2] = C_M \times \frac{A_s}{A_m}$$

donde A_s es la absorbancia medida en una disolución de concentración conocida con respecto a las C_M y C_L utilizadas para prepararla. Se tendrá:

$$[M] = C_M - [ML_2]$$

$$[L] = C_L - 2[ML_2]$$

y la constante de formación del complejo es:

$$K_f = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

Se pueden hacer cálculos más precisos de K_f a partir de datos sobre la composición estequiométrica del complejo, pero también pueden utilizarse datos en otro punto distinto.

Este método está limitado a los casos en los que A_s vale 0.7-0.9 A_m . Si el valor de A_s está muy cerca de A_m se tiene incertidumbre en los valores de $[M]$ y $[L]$. Pero si A_s es menor de 0.7 A_m , la curvatura de la línea es tan pronunciada que la composición estequiométrica del complejo no puede determinarse con certeza.

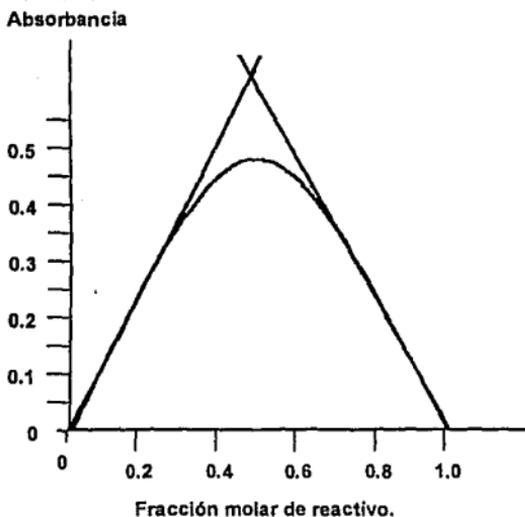
7.1.2 MÉTODO DE VARIACIONES CONTINUAS: (18)

Considerando la siguiente reacción:



en donde el complejo ML_n es coloreado y, M y L son incoloros o bien no presentan una absorbancia significativa en la longitud de onda donde absorbe el complejo. Las soluciones de M y L se preparan a una misma concentración y a partir de estas se prepara una serie en la que la concentración total ($[M] + [L]$) es constante, pero la relación de

concentraciones es variable. Se mide la absorbancia de cada uno de los sistemas de la serie a la longitud de onda óptima de absorción del complejo ML_n y se representan estos valores de absorbancia frente a la fracción molar de L ($[L]/[M]+[L]$). La gráfica obtenida presentará un máximo en la fracción correspondiente a la composición del complejo formado.



Gráfica 5. Absorbancia en función de fracción mol.

Este método fue ideado por Job (1928), quien supuso que solo resultaba el método en relaciones molares 1:1 entre los reactivos; posteriormente (1941) Vosburgh y Cooper demostraron que el método era aplicable a complejos de relación molar superior. Cuando se forma más de un complejo, y cada uno de ellos presenta un espectro de absorción que indique la presencia de una longitud óptima de absorbancia diferente para cada uno de ellos, entonces se podrá determinar la estequiometría de los dos complejos a su longitud de onda óptima para cada caso.

En el caso de que la formación del complejo ML_n no sea cuantitativa (que el complejo se encuentre disociado), la representación de absorbancia frente a fracción molar no da un máximo agudo, sino achatado; siendo el achatamiento una indicación del grado de disociación del complejo. En este caso, se procede a hacer una extrapolación de los tramos finales de la curva que es donde la disociación del complejo ML_n se ha suprimido debido al exceso de uno de los reactivos.

La deducción exacta de la estequiometría del complejo ML_n por este método no es precisa cuando la relación $L:M$ es mayor de 4:1 (fracción molar de $L=0.80$), pues los datos no son suficientemente exactos como para distinguir esta composición de la 5:1 (fracción molar de $L=0.83$).

Este método puede utilizarse para la determinación del valor de la constante de formación condicional del complejo ML_n de la misma forma que en el caso del método de relaciones molares; teniendo este método la ventaja de poder determinar constantes de formación de complejos más débiles, debido a que la primera parte de la curva (exceso de M) y en la última parte (exceso de L), son aproximadamente lineales ya que se elimina la disociación del complejo con lo que obtenemos un ángulo más agudo que el que corresponde a la representación de las relaciones molares, y por lo tanto es más fácil conseguir una intersección por extrapolación.

Se han desarrollado diversos modelos algebraicos expresados en función de los coeficientes de absorptividad de las diferentes especies involucradas y la constante de equilibrio cuya complejidad depende de las incógnitas del sistema. Estos métodos permiten la determinación indirecta de estas incógnitas a partir de ecuaciones lineales que en forma directa sería imposible conocer. Si el modelo llegase a ser demasiado complicado, es preciso el uso de un programa computacional que mediante tanteos sucesivos facilite el cálculo de dichos parámetros.

Los métodos gráficos presentan ciertas limitaciones como son la existencia de un sólo equilibrio representativo del sistema estudiado, que la reacción sea cuantitativa y que la estequiometría de la reacción no sea muy complicada.

7.2 MÉTODOS COMPUTACIONALES.

Actualmente es posible contar con métodos computacionales que permiten superar las limitaciones de los métodos gráficos. Estos métodos realizan el refinamiento de constantes de equilibrio en sistemas multirreaccionantes y multicomponentes complicados.

La calidad de los resultados obtenidos puede ser evaluada, en principio, mediante parámetros estadísticos tales como la desviación estándar y la suma de cuadrados.

En el presente trabajo se utilizó el programa computacional SQUAD para el refinamiento de las constantes de equilibrio. Para alimentar este programa es necesario conocer el número de especies químicas que absorben radiación electromagnética ; proponer el número de equilibrios químicos independientes en el sistema así como los valores de los coeficientes de absorción molar y los valores de las constantes de equilibrio a refinar. Previamente a la aplicación de SQUAD, puede ser utilizado el programa computacional TRIANG que determina el número de especies absorbentes.(19)

7.2.1 PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG:(19)

Este es un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN que estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en un sistema, a partir de datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda y diferente composición química del sistema, considerando un error en la transmitancia (ΔT).

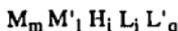
TRIANG establece la existencia de una especie química que absorbe radiación electromagnética comparando entre valores de absorbancia y los errores asociados a las

mismas; esto lo hace suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la ley de aditividad.

7.2.2 PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.(19)

Es un programa computacional creado por Legget, escrito en lenguaje FORTRAN, diseñado para refinar constantes de equilibrio a partir de un modelo químico propuesto (puede ser o no dependiente del pH), utilizando para esto datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferentes composiciones químicas del sistema.

El modelo químico propuesto considera especies del tipo:



donde: $m, l, j, i, q \geq 0$

El refinamiento de las constantes se hace por medio de una minimización de la suma de residuos de absorbancia cuadráticos por mínimos cuadrados no lineales empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2$$

donde:

I=todas las soluciones.

NW=todas las longitudes de onda.

$A_{i,k}^T$ =absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A_{i,k}^E$ =absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

La resolución requiere del cálculo de las absorbancias de la k-ésima longitud de onda a la i-ésima solución. Para conocer estos valores, SQUAD resuelve la ecuación de

Beer proponiendo valores de coeficientes de absorptividad molar por especie, y determina la concentración de cada una por el algoritmo de Newton Raphson.

El programa converge si la diferencia en la minimización entre dos ciclos iterativos es menor a 0.001.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD son: el parámetro de correlación; la desviación estándar sobre los datos de absorbancia, sobre las constantes, sobre los espectros y sobre los coeficientes.

La correlación es una medida de independencia de las variables, determina la asociación entre ellas y su valor va de cero a uno. La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), indica la validez del modelo químico propuesto y su valor debe encontrarse entre ± 0.0001 a ± 0.0004 . De acuerdo con Braibanti y Bruschi, el valor de la desviación estándar sobre las constantes (σ_{const}), es aceptable si es del 1%. Por último, las desviaciones estándar sobre los espectros y los coeficientes dependerán de las desviaciones estándar de los datos de absorbancia y de las constantes.

Los resultados del estudio estadístico que presenta SQUAD dependen en gran medida de la precisión del espectrofotómetro empleado, de la complejidad del sistema y de la cantidad de datos alimentados.

VIII. PARTE EXPERIMENTAL.

8.1 EQUIPO.

Espectrofotómetro Beckman DU-65.

pH-metro Corning modelo 250.

Balanza analítica Mettler H 72

8.2 REACTIVOS.

LaCl₃ anhidro higroscopico 99.9% Aldrich.

4-(2-pyridylazo) resorcinol monosódico hidratado 99.8% Aldrich

NaCl 99.5% Baker

NaOH 98.5% Baker

8.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las soluciones de Lantano utilizadas fueron valoradas con EDTA utilizando como indicador Naranja de Xilenol.

8.3.1 ESTUDIO CINÉTICO.

Se colocan 3mL de solución de PAR de concentración $10^{-3}M$ y se le agrega suficiente agua destilada, se ajusta el pH deseado con NaOH 1M y se agrega 1mL de solución de La³⁺ de concentración $3.4 \times 10^{-4}M$, se ajusta nuevamente el pH, se afora la solución con agua destilada en un matraz volumétrico de 10mL. Se determina el valor de absorbancia del sistema a $\lambda=513nm$ (λ de máxima absorción del complejo), contra blanco agua, obteniendo los valores cada 5 segundos durante 20 minutos. El intervalo de pH trabajado fue 8.0-10.6.

8.3.2 DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Se preparan sistemas con concentración de PAR de $4.5 \times 10^{-4} \text{M}$ al cual se le adiciona una cantidad variable de La^{3+} de concentración $0.98 \times 10^{-4} \text{M}$; se ajusta el pH a 8.9, se deja reposar durante 10 minutos y se obtiene la lectura de absorbancia a una $\lambda = 513 \text{nm}$.

8.3.3 OBTENCIÓN DE DATOS PARA TRIANG Y SQUAD.

Se adicionan 2mL de solución de La^{3+} de concentración $1.532 \times 10^{-2} \text{M}$ en un matraz volumétrico de 25mL; se adicionan 1.25mL de NaCl de concentración 2M más 2mL de solución de PAR de concentración $2.752 \times 10^{-4} \text{M}$. Se afora a 25mL con agua desionizada. Se agrega la cantidad necesaria de solución de NaOH de concentración 1M para ajustar el pH deseado sin exceder de 100 μL ; ajustar el volumen final a 25.1mL. Se coloca la solución en baño de agua para ajustar la temperatura a 25°C, después de 15 minutos se obtiene el espectro de absorción del sistema utilizando como blanco agua en un intervalo de 400 a 700 nm.

IX. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

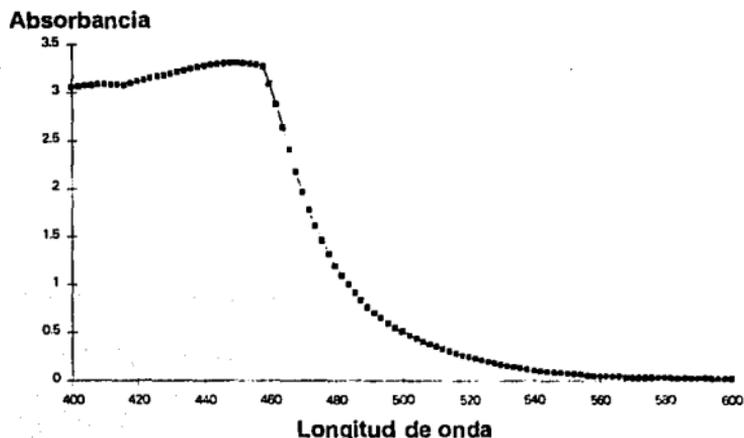
9.1 ESTUDIO DEL 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL.

9.1.1 CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES DEL PAR.

En primera instancia, analizaremos el comportamiento químico del 4-(2-pyridilazo) Resorcinol (PAR) que fungirá como blanco reactivo en la obtención de la curva de calibración para la determinación de Lantano.

El PAR es un reactivo cromogénico que presenta un color anaranjado en solución acuosa en medios alcalinos.

La gráfica 6 muestra el espectro de absorción del PAR a una concentración de $4.5 \times 10^{-4} \text{M}$. Su longitud de onda de máxima absorción se encuentra en 450nm.

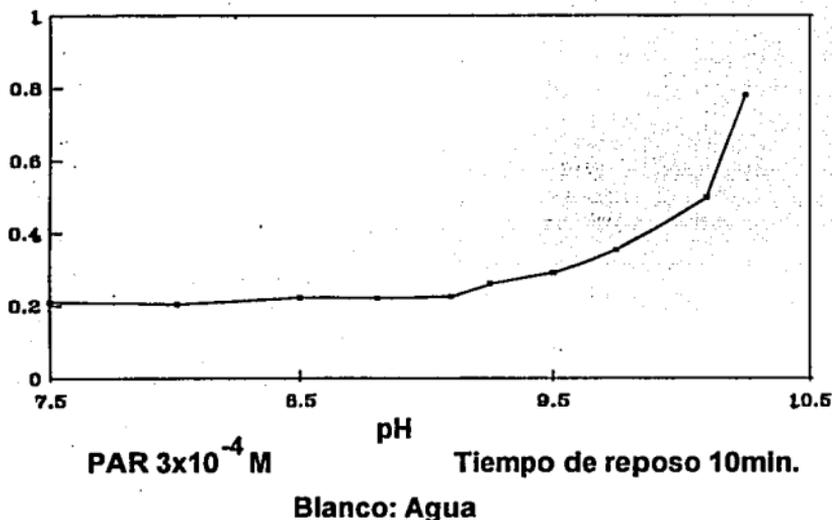


Gráfica 6. Espectro de absorción para el blanco reactivo a un pH=8.9.

9.1.2 EFECTO DEL pH.

La absorbancia de este reactivo es independiente del tiempo; sin embargo, si depende del pH como se muestra en la gráfica 7.

Absorbancia ($\lambda=513\text{nm}$)



Gráfica 7. Absorbancia del PAR en función del pH

Dentro del intervalo de pH estudiado, la especie predominante del PAR es HL^- , responsable de la absorbancia del sistema. Esta absorbancia permanece constante hasta un valor de pH alrededor de 9.2 y a valores mayores aumenta drásticamente. Este comportamiento no puede ser explicado por la aparición de la especie L^{2-} , más básica del PAR ya que ésta empezaría a predominar a partir de valores de pH mayores de 12.5 (ver Tabla 3) y con un coeficiente de absorptividad menor con respecto a HL^- . Dicho comportamiento es más bien debido a que a valores de pH más básicos, la resonancia en la molécula HL^- se acentúa con la consiguiente deslocalización de carga, lo cual da lugar a un aumento en la absorbancia del sistema. El híbrido de resonancia para esta sustancia, se observa en la figura 6, donde la carga negativa está deslocalizada por resonancia a través de toda la molécula.

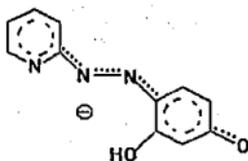


Figura 6. Híbrido de resonancia del PAR.

9.2 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS LANTANO-PAR.

9.2.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO CINÉTICO.

Dado que el sistema Lantano-PAR presenta un comportamiento inestable, se realizó un estudio cinético en función del pH, mediante el cual se determinaron las condiciones experimentales para definir un estado estacionario. Este estado estacionario corresponderá a la zona de pH donde los valores de las constantes de velocidad aparentes presenten un valor mínimo.

Dado que el comportamiento cinético del sistema evoluciona a través de diferentes etapas limitantes difíciles de definir, hablaremos de parámetros cinéticos aparentes; es decir de un orden de reacción aparente y constantes de velocidad aparentes.

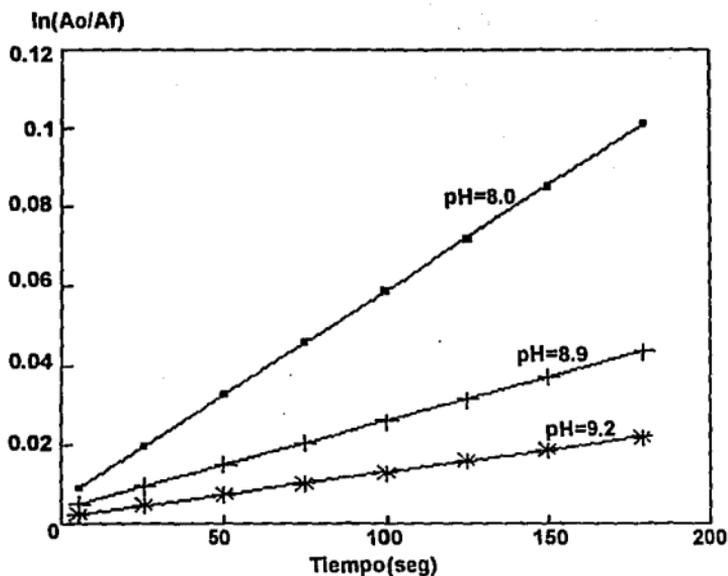
A) ORDEN DE REACCIÓN APARENTE.

El orden de reacción aparente se determinó por el método de integración; es decir, se sustituyeron los valores experimentales de absorbancia en las ecuaciones de primero, segundo y tercer orden; hasta que el valor obtenido para la constante de velocidad a diferentes tiempos fuera invariable.

Bajo estas condiciones experimentales, el orden de reacción aparente determinado fue de 1, para los diferentes valores de pH de trabajo, obedeciendo el sistema a la ecuación cinética correspondiente a este orden. En la gráfica 8 se observan los datos experimentales alimentados a la siguiente ecuación cinética:

$$\ln\left(\frac{A_o}{A_f}\right) = kt + \ln A_o$$

donde t es el tiempo, A_o es la absorbancia inicial y A_f es la absorbancia al tiempo al cual se determina k.



Gráfica 8. Determinación del orden de reacción.

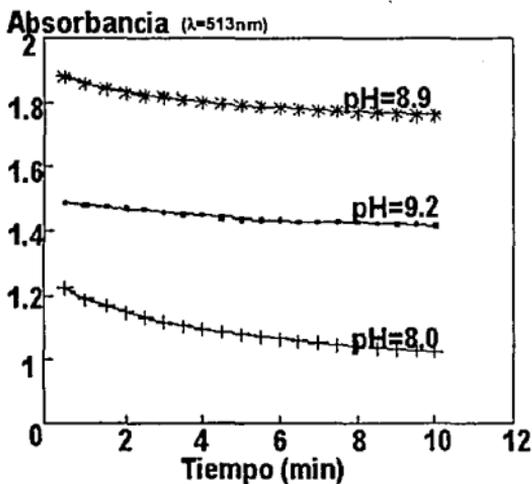
B) CONSTANTES DE VELOCIDAD APARENTES.

Una vez encontrado el orden de reacción aparente del sistema, se procede a determinar las constantes de velocidad aparentes a los diferentes valores de pH trabajados. En la tabla 5 se resumen los valores de constantes de velocidad aparentes para cada valor de pH.

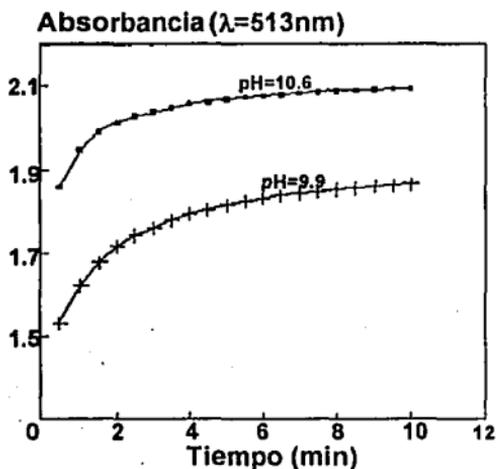
pH	$k \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
8.0	7.056
8.2	5.610
8.6	5.645
8.8	4.185
8.9	3.370
9.1	3.360
9.2	1.775
9.9	-10.310
10.1	-12.880
10.6	-11.530

Tabla 5. Constantes de velocidad aparentes a diferentes valores de pH.

En esta tabla se observa que el valor mínimo de la constante de velocidad aparente corresponde a un pH de 9.2. Por otra parte, la gráfica 9 de absorbancia en función del tiempo para diferentes valores de pH muestra que la absorbancia del sistema es máxima a un pH de 8.9. De aquí que éste haya sido el valor de pH elegido para establecer la curva de calibración.



Gráfica 9. Absorbancia del sistema La-PAR en función del tiempo a diferentes valores de pH.

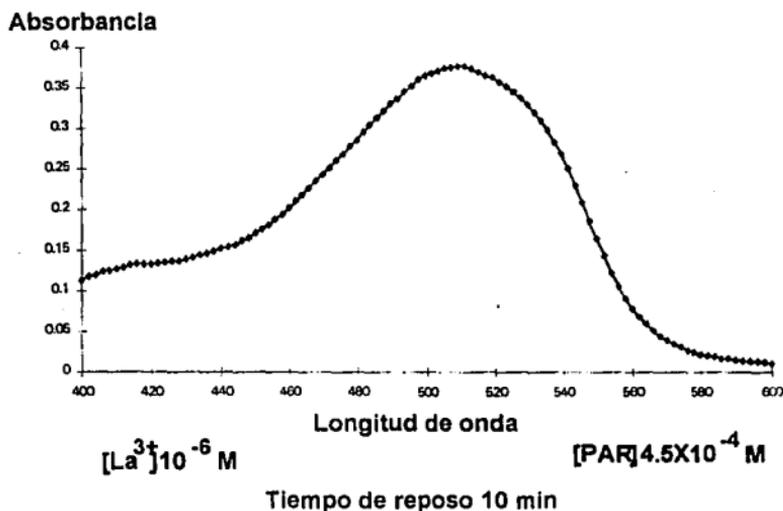


Gráfica 10. Absorbancia del sistema La-PAR en función del tiempo a diferentes valores de pH.

A valores de pH básicos ($\text{pH} > 9.2$), como se observa en la gráfica 10, el signo de la constante de velocidad se vuelve negativo y la variación de la absorbancia en función del tiempo aumenta, lo cual indica que la cinética química del sistema es complicada y en estos valores de pH cambia la etapa limitante.

C) CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES DEL SISTEMA LANTANO-PAR,

La gráfica 11 muestra el espectro de absorción del sistema Lantano-PAR con exceso de PAR, en la cual se observa una longitud de onda de máxima absorbancia para el complejo a 513nm.



Gráfica 11. Espectro de absorción del sistema Lantano-PAR con exceso de PAR.

9.2.2 CURVA DE CALIBRACIÓN.

La curva de calibración se obtuvo bajo las condiciones óptimas encontradas experimentalmente, las cuales se resumen en la tabla 6. La curva se realizó por cuadruplicado.

Concentración de PAR	4.5X10 ⁻⁴ M
Intervalo de concentración de La	0.34-3.06 µg/mL
pH	8.9
Tiempo de reposo	10 minutos
Longitud de onda	513nm

Tabla 6. Condiciones óptimas para la obtención de la curva de calibración.

La tabla 7 muestra las lecturas de absorbancia obtenidos para cada concentración en las diferentes valoraciones.

Concentración de La E-6 M	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Absorbancia 4
2.45	0.079	0.081	0.077	0.081
4.9	0.158	0.161	0.159	0.158
7.35	0.235	0.226	0.236	0.250
9.8	0.348	0.371	0.359	0.348
12.3	0.417	0.426	0.418	0.416
14.7	0.516	0.508	0.512	0.508
17.2	0.601	0.581	0.572	0.581
19.6	0.663	0.692	0.678	0.663
22.1	0.793	0.833	0.836	0.763

Lecturas contra blanco reactivo; $\lambda = 513\text{nm}$.

Tabla 7. Valores de absorbancia obtenidos para cada concentración de la curva estándar de calibración.

A) REPETIBILIDAD.(9,10,11)

Con los valores obtenidos de absorbancia se realizó el análisis de varianza correspondiente, los resultados de este análisis se muestran en la tabla de ANDEVA¹ (tabla 8) la cual permite establecer que no existe diferencia entre las determinaciones realizadas y los datos presentan repetibilidad en las diferentes curvas de calibración.

Fuente de variación	g.l	SC	MC	Fc
Concentración	3	0.000753	0.000251	0.004257
Error	32	1.88788	0.058996	
Total	35			

$$F_{0.95,3,32}=2.92$$

Tabla 8. ANDEVA para determinar la repetibilidad del sistema de cuantificación.

B) LINEALIDAD.(9,10,11)

Debido a que se demostró la repetibilidad de los datos, se determinó un valor promedio de absorbancia para cada concentración, con el fin de obtener la curva de calibración estándar para la determinación de Lantano (tabla 9), así mismo se determinó el valor del coeficiente de variación correspondiente a cada medida, el cual nos indica que para cada grupo de mediciones es menor al cinco por ciento, además, cabe mencionar que con excepción del tercer, cuarto y noveno datos, este parámetro es menor al límite establecido para métodos espectrofotométricos ($C.V \leq 3.0\%$).

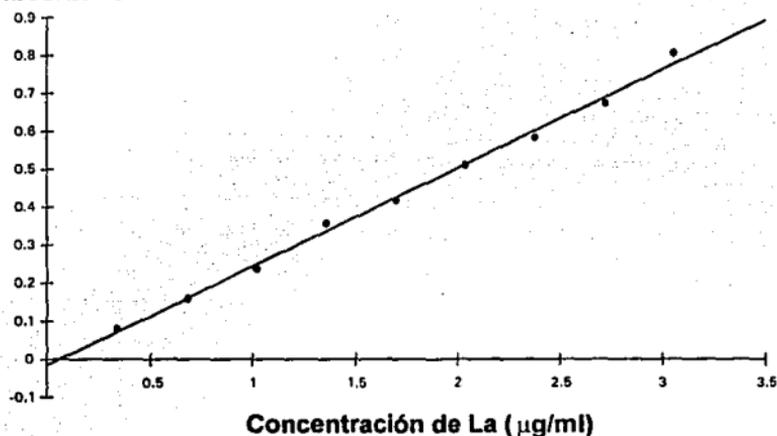
La gráfica 12 nos muestra la relación de absorbancia en función de la concentración de Lantano, los valores de absorbancia promedio y la curva de regresión lineal obtenida; en la tabla 10 se presentan los datos estadísticos de dicha curva, este análisis estadístico nos permite considerar que existe una relación lineal entre la

¹Ver apéndice 2.

concentración de Lantano y la absorbancia en el intervalo de concentraciones de 0.34 y 3.06 $\mu\text{g/mL}$. Por otro lado, se tiene que el intervalo de confianza para el intercepto comprende el valor de cero, por tanto no se rechaza la hipótesis de que el intercepto sea igual a cero.

Concentración de La ($\mu\text{g/mL}$)	Absorbancia Promedio	C.V.
0.34	0.0795	1.20
0.681	0.159	0.89
1.02	0.237	4.21
1.36	0.357	3.10
1.70	0.419	1.09
2.04	0.511	0.75
2.38	0.584	2.11
2.72	0.674	2.08
3.06	0.807	4.24

Tabla 9. Datos de absorbancia promedio para la curva de calibración estándar.

Absorbancia

Gráfica 12. Curva estándar de calibración para Lantano.

DATOS	VALOR
Pendiente	0.259984
LIIC	0.239704
LSIC	0.280274
Intercepto	-0.01673
LIIC	-0.05554
LSIC	0.022079
Coefficiente de correlación (r)	0.997836

LIIC (Límite inferior del intervalo de confianza)

LSIC (Límite superior del intervalo de confianza)

Tabla 10. Datos estadísticos de la curva de regresión lineal para la curva estándar de calibración.

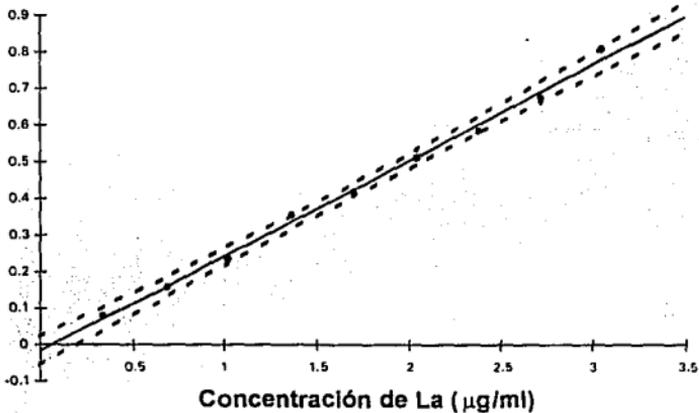
Se realizó el análisis de varianza correspondiente, cuyos resultados se muestran en la tabla 11, mediante dicho análisis se rechaza la hipótesis de que las variables no están relacionadas linealmente, lo que permite corroborar que la curva de calibración presenta una linealidad adecuada.

Fuente de variación.	g.l.	SC	MC	Fcal.
Regresión lineal	1	0.37673	0.37673	16.67994
Residual	7	0.158101	0.022586	
Total	8	0.534831		

$F_{0.95,1,7}=5.59$

Tabla 11. ANDEVA para linealidad del sistema de cuantificación.

Absorbancia



— Intervalos de confianza

— Regresión lineal

• Experimentales

Gráfica 13. Intervalos de confianza para la curva de regresión lineal.

C) PARÁMETROS DE CUANTIFICACIÓN.

Con base en lo anterior y considerando que además la técnica analítica propuesta en este trabajo presenta una buena sensibilidad, lo cual se confirma a través de la tabla 12, se considera que dicha técnica es adecuada y conveniente para la cuantificación de Lantano.

Intervalo que cumple la ley de Lambert-Beer	0.34-3.06 $\mu\text{g/mL}$
Coefficiente de Absortividad Molar.	$3.6 \times 10^4 \text{ L/mol cm}$
Coefficiente de Sensibilidad de Sandell.	0.00386 mg/cm^2
Límite de Detección	0.327 $\mu\text{g/mL}$

Tabla 12. Datos sobre la técnica de cuantificación de Lantano.

9.2.3 ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DEL SISTEMA LANTANO-PAR.

En el estudio de la especiación de sistemas Metal-Ligando por métodos espectrofotométricos, es conocido que la absorptividad del metal es nula o muy baja, de tal forma que la absorbancia del complejo es definida por el ligando que funge como reactivo cromogénico.

Para la determinación espectrofotométrica de la estequiometría y constantes de equilibrio de complejos del tipo $M-L_n$, en principio, se consideran en la literatura condiciones experimentales tales que el metal esté en exceso con respecto al ligando. Este hecho permite, por una parte, prever la formación de complejos de estequiometría $M:L=1:1$ y por otra, minimizar el número de especies absorbentes presentes en el

sistema, lo que a su vez conduce a una simplificación de los equilibrios químicos a considerar.

Cabe mencionar, que si el metal se encuentra en exceso en relación al ligando existe la posibilidad de la formación de especies polinucleares del tipo M_nL_m y se favorece la hidrólisis del metal lo cual complicaría el estudio del sistema y requeriría de un análisis más profundo del mismo

Para poder lograr la especiación completa del sistema, es necesario estudiarlo bajo diferentes condiciones de amortiguamiento; es decir, M en exceso con respecto a L, L en exceso con respecto a M, diferentes valores de pH, etc.

En este trabajo, se considera la especiación del sistema sólo en presencia de un exceso de M con respecto a L, lo cual no excluye la posible existencia de especies polinucleares (ver apéndice 1). Por lo tanto, los resultados presentados en esta tesis, pretenden contribuir a la caracterización del sistema bajo condiciones de estado estacionario y amortiguamiento definidos.

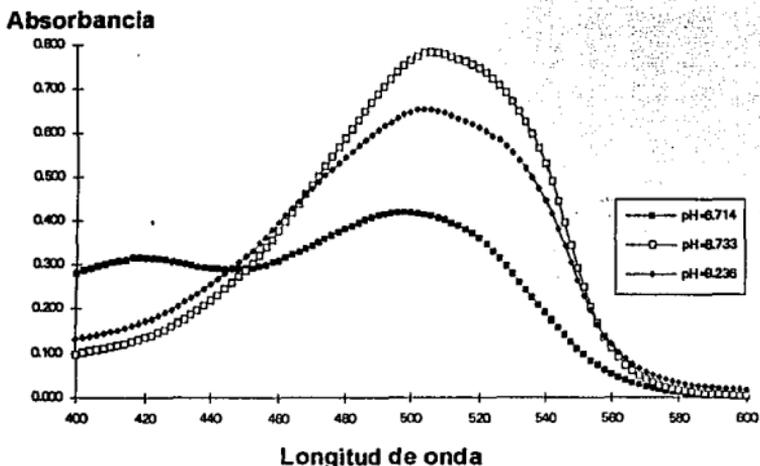
A) CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES DEL SISTEMA LANTANO-PAR.

El PAR forma complejos con el Lantano cuya naturaleza depende de las condiciones de amortiguamiento presentes en el sistema. En particular, en medios alcalinos, su complejidad radica en la dificultad que existe para establecer condiciones de amortiguamiento tales que favorezcan el predominio de un solo equilibrio; ya que por una parte el Lantano puede presentar fenómenos de polinucleación, formación de complejos mixtos, etc. Y por otra parte, el PAR puede presentar fenómenos de tautomería, cuya naturaleza depende del pH. Todo lo anterior nos da idea de la complejidad de sistemas de esta naturaleza.

EFEECTO DEL pH.

Uno de los parámetros más importantes a considerar en la naturaleza de los complejos Lantano-PAR es el pH, dado que el PAR también presenta propiedades ácido-base.

En la gráfica 14 se muestran los espectros de absorción para el sistema La-PAR a diferentes valores de pH en presencia de exceso de Lantano ($[La]/[PAR]=56$).



Gráfica 14. Espectros de absorción del sistema La-PAR con exceso de lantano a diferentes valores de pH.

Como se puede observar en la gráfica anterior, los espectros de absorción muestran tres diferentes tipos de comportamiento, con 2 longitudes de onda de máxima absorción ($\lambda = 418 \text{ nm}$ y $\lambda = 506 \text{ nm}$) y un hombro a $\lambda \approx 528 \text{ nm}$, lo cual indica la existencia de hasta tres complejos distintos que absorben luz visible, cuya naturaleza depende del pH.

B) MÉTODOS NUMÉRICOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN DEL SISTEMA LANTANO-PAR.

RESULTADOS DEL PROGRAMA TRIANG.

Como se estableció anteriormente, TRIANG es un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN que estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en un sistema, a partir de datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda y diferente composición química del sistema, considerando un error en la transmitancia preestablecido (ΔT).

Particularmente, en este estudio se obtuvo la evolución de las curvas de absorbancia en función de longitud de onda a diferentes valores de pH.

Para un intervalo de pH de 6.714-9.236 con exceso de Lantano, los resultados de TRIANG se muestran en la tabla 13.

ΔT	No de especies
0.003	4
0.004	3
0.005	3
0.006	3
0.007	3
0.008	3
0.009	3
0.010	3

Tabla 13. Resultados del programa TRIANG para el sistema La-PAR en un intervalo de pH de 6.714-9.236

Generalmente se considera como el número correcto de especies que absorben radiación electromagnética, el correspondiente a un error estimado en la transmitancia de 0.006 que considera tanto el error del espectrofotómetro (0.003) como el error volumétrico.

En la gráfica 14, se pueden observar tres comportamientos diferentes en el sistema en un intervalo de pH de 6.714-9.236. Por otra parte, los resultados obtenidos de TRIANG indican la existencia de tres especies absorbentes en el mismo intervalo de pH con un intervalo de error de 0.004-0.01. Por consiguiente podemos establecer la existencia de tres complejos Lantano-PAR de con diferente estequiometría.

RESULTADOS DEL PROGRAMA SQUAD.

Este programa está diseñado para refinar constantes de equilibrio a partir de un modelo químico propuesto dependiente o no del pH, el cual utiliza datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferentes composiciones químicas del sistema. En este estudio se alimentaron valores de absorbancia en función de la longitud de onda a diferentes valores de pH en el intervalo de 6.714-9.236.

Con base en los resultados del programa TRIANG sobre el número de especies que absorben radiación electromagnética se proponen algunos modelos químicos para el sistema en cuestión. En la bibliografía se han reportado complejos Lantano-PAR del tipo La-PAR y La-PAR-H (6). Por otra parte, de acuerdo al diagrama de zonas de predominio de Lantano en solución acuosa (apéndice 1), las especies predominantes a la concentración de Lantano empleada, pueden ser La^{3+} y LaOH^{2+} . Así, el modelo alimentado al programa SQUAD consideró los complejos La-PAR, La-PAR-H, y La-PAR-OH. Aunque este último no ha sido reportado hasta ahora, fue propuesto por la aparición del hombro a $\lambda \approx 528\text{nm}$ para valores de $\text{pH} > 8.686$.

Las mejores convergencias obtenidas para este modelo se muestran en la tabla

14.

Especies alimentadas	$\log\beta$ alimentada	$\log\beta$ refinada	σ datos	U (Suma de cuadrados)
La(1)PAR(1)	9.2000	*	0.015205	0.060572
La(1)PAR(1)H(1)	12.0000	16.8306 (0.0283)		
La(1)PAR(1)OH(1)	-2.3000	-0.4066 (0.0333)		
La(1)PAR(1)	9.2018	9.2023 (0.0372)	0.015205	0.060572
La(1)PAR(1)H(1)	16.8306	16.8320 (0.0375)		
La(1)PAR(1)OH(1)	-0.4066	*		
La(3)PAR(2)	68.7293	*	0.015477	0.062737
La(3)PAR(2)OH(1)	61.0000	61.0774 (0.0319)		
La(5)PAR(3)OH(3)	87.0000	88.5606 (0.0610)		
La(3)PAR(2)	68.7295	68.7306 (0.0405)	0.015477	0.062758
La(3)PAR(2)OH(1)	61.0774	61.0783 (0.0427)		
La(5)PAR(3)OH(3)	88.5645	*		

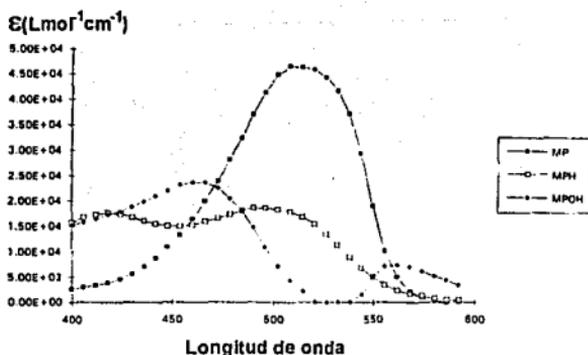
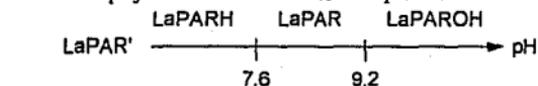
* Esta constante se mantuvo fija en el refinamiento para poder tener convergencia del programa. Los valores entre paréntesis corresponden a las desviaciones estándar de las constantes refinadas. Los valores de las constantes están balanceados con protón.

Tabla 14. Mejores convergencias obtenidas del programa SQUAD para el refinamiento de las constantes del sistema Lantano-PAR.

El valor de la constante refinada para el complejo La-PAR ($\log\beta=9.2023$) concuerda con lo reportado por Sommer (4) cuyo $\log\beta$ obtenido es 9.2. Así mismo, Sommer obtiene un punto isobéptico a 455nm. En nuestro caso, al graficar los coeficientes de absortividad obtenidos del programa SQUAD para las diferentes especies propuestas, observamos la existencia de un punto isobéptico alrededor de este

mismo valor, aproximadamente 458nm (gráfica 15) lo cual puede explicar el equilibrio existente entre los complejos La-PAR-H y La-PAR. Es interesante señalar que también se obtuvieron convergencias con SQUAD para modelos con especies polinucleares de La-PAR (trímeros y pentámero), aunque el valor de la suma de cuadrados es un poco más grande. Esto refuerza la idea de realizar un estudio más profundo para confirmar o rechazar la presencia de especies polinucleares para el cociente La/PAR con valor de 56. Por otra parte, el valor de pKa para La-PAR-H calculado en este trabajo es 7.63 el cual no concuerda con lo reportado por Ohyoshi (6) que es de 6.57. El valor límite del intervalo de pH de trabajo de Ohyoshi (5.65-6.57) es el mismo que el de la constante obtenida, por lo que dicho valor es dudoso. El valor correspondiente al segundo valor de pKa refinado por SQUAD es 9.6 el cual no ha sido reportado hasta ahora.

De acuerdo a los resultados obtenidos por SQUAD, el diagrama de zonas de predominio de los complejos La-PAR en función del pH es:



Gráfica 15. Coeficientes de absorptividad molar de los diferentes complejos La-PAR obtenidos por SQUAD para el segundo refinamiento en la tabla 14.

C) ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS La-PAR PROPUESTA.

Con el fin de predecir las propiedades complejantes del PAR se establecieron las densidades electrónicas de cada uno de sus átomos en su configuración más estable, que es la *trans* (figura 7). El estudio anterior se realizó en una estación de trabajo Silicon Graphics con el programa PIMS, el cual utiliza el método de Hückel para el cálculo de orbitales moleculares.

De acuerdo a este estudio, se establecen como sitios más probables de complejación el nitrógeno de la piridina, el nitrógeno del grupo azo y el oxígeno del grupo hidróxido de la posición orto. Otros autores, (25) han probado por el Método de Orbitales Moleculares por Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (OM-CLOA, MO-LCAO) en el caso de La-PAR, que la coordinación del grupo azo y el metal sólo se lleva a cabo por uno sólo de los átomos de nitrógeno y no por ambos. Así mismo, cálculos realizados por el mismo método, (26) demuestran que este nitrógeno es el que se encuentra más próximo al heterociclo, lo que concuerda con los valores de densidad electrónica del PAR (figura 7).

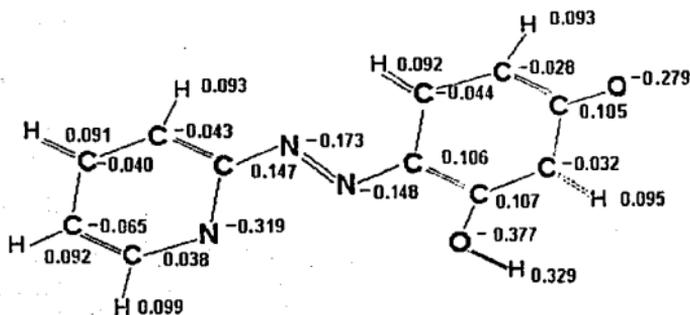


Figura 7. Densidades electrónicas en la molécula del PAR.

X. CONCLUSIONES.

El presente estudio nos permitió vislumbrar que el sistema Lantano-PAR en medio básico, presenta una naturaleza química compleja debido tanto al comportamiento cinético como termodinámico del mismo. Por lo tanto, es necesaria la definición de condiciones de amortiguamiento muy precisas a fin de poder establecer el predominio de un equilibrio representativo.

En consecuencia, el 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) como reactivo analítico, resulta adecuado para la determinación espectrofotométrica de Lantano en medio básico, siempre y cuando se establezcan cuidadosamente las condiciones óptimas para la obtención de la curva de calibración.

Los resultados experimentales muestran que el orden de reacción aparente del sistema es uno en el intervalo de pH 8.0-10.6; sin embargo, el cambio en el signo de la constante de velocidad aparente demuestra que el mecanismo de la reacción debe darse en más de una etapa.

El estudio del sistema mediante el método computacional TRIANG permite concluir que a las condiciones de trabajo estudiadas existen tres diferentes complejos La-PAR, cuya naturaleza depende del pH.

De acuerdo a los resultados obtenidos por medio del programa computacional SQUAD se propone la formación de tres diferentes complejos con la siguiente estequiometría: La-PAR-H, La-PAR y La-PAR-OH. Así mismo los valores de las constantes de formación ($\log\beta$) refinados para estos complejos fueron: 16.8, 9.2, -0.4 (balanceadas con protones) respectivamente. De estos valores, el correspondiente al complejo La-PAR fue congruente con lo reportado por Sommer (4).

Cabe señalar que el programa SQUAD converge también satisfactoriamente para trímeros y pentámeros tales como: La_3PAR_2 , $\text{La}_3\text{PAR}_2\text{OH}$ y $\text{La}_5\text{PAR}_3\text{OH}_3$. Esto hace necesario el planteamiento de un estudio más profundo para confirmar o rechazar la presencia de especies polinucleares bajo las condiciones experimentales trabajadas.

XI. APÉNDICE 1.

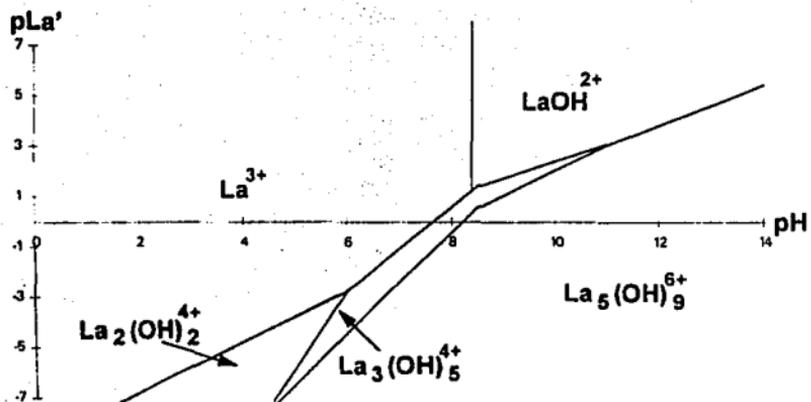


Diagrama de zonas de predominio para La(III) en función del pH (7,23)

XII. APÉNDICE 2.

ASPECTOS ESTADÍSTICOS.(9.10.11)

I. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA DETERMINAR REPETIBILIDAD.

Fuente de variación.	g.l.	SC	CM	F
Tratamientos	p-1	SCT	CMT	Fcal.
Error	n-p	SCE	CME	
Total	n-1			

GRADOS DE LIBERTAD.

p=número de tratamientos

n=número total de datos.

En la tabla ANDEVA se muestran la fórmula para determinar los grados de libertad en cada caso.

SUMA DE CUADRADOS (SC)

SCT=Suma de cuadrados total.

$$SCT = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

SCI=Suma de cuadrados inexplicada.

$$SCI = \sum (y_i - y_c)^2$$

SCE=Suma de cuadrados explicada.

$$SCE = \sum (y_c - \bar{y})^2$$

MEDIA CUADRÁTICA.

MCT=Media cuadrática total.

$$MCT = SCT / (p-1)$$

MCE=Media cuadrática explicada.

$$MCE = SCE / (n-p)$$

F CALCULADA.

$$F = CMT / CME$$

CRITERIO

-Si

$$F_{cal} < F_{0.95, 3, 32}$$

no existen diferencias significativas entre los tratamientos.

II. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LINEALIDAD.

Fuente de variación	g.l.	S.C	M.C	Fcal.
Regresión lineal	1	SCE	MCE	Fcal
Residual	n-2	SCI	MCI	
Total	n-1	SCT		

GRADOS DE LIBERTAD.

Para la regresión lineal, son iguales al número de constantes de la ecuación de regresión menos uno. Dado que en la regresión lineal simple se tienen dos constantes, a y b, los grados de libertad son 2-1.

-Para el residual: g.l.=n-2

-Totales: g.l.=n-1

n=Total de datos.

MEDIA CUADRÁTICA.

$$MCE = SCE/1$$

$$MCI = SCI/(N-2)$$

F CALCULADA.

$$Fcal = MCE/MCI$$

CRITERIO.

-Si

$$Fcal > F(0.95, 1, (n-2))$$

se rechaza la hipótesis de que no existe relación lineal entre las variables.

III. ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL POR MÍNIMOS CUADRADOS.

PENDIENTE (b).

$$b = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

INTERCEPTO (a).

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n}$$

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN.

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

INTERVALOS DE CONFIANZA.

Cálculos previos:

$$S_{y/x} = \left(\frac{n-1}{n-2} (S_y^2 - b^2 S_x^2) \right)^{1/2}$$

i) Pendiente:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2}}$$

$$b \pm t \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) S_b$$

ii) Intercepto:

$$S_a = S_{y/x} \left(\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} \right)^{1/2}$$

$$a \pm t \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) S_a$$

iii) Para cada valor estimado en la recta de regresión:

$$y \pm t(1 - \frac{\alpha}{2}) S_{y/x} \sqrt{1 + n^{-1} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

iv) Límite de detección.

$$\text{LDD} = a + 3S_{y/x}$$

XIII. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Kailash N. Munshi and Arun K. Dey. *Analytical Chemistry*, 10, [36], (1964), 2003.
- (2) Hiroshi Onishi and Charles V. Banks. *Talanta*, 10, (1963), 399.
- (3) Cheng K. L., Keihei Ueno and Toshiaki Imamura. "Handbook of organic analytical reagents". C.R.S., Florida, (1990).
- (4) Sommer L. and H. Novotná. *Talanta*, 14, (1967), 457.
- (5) Gladilovich D. B., V. Kubáň and L. Sommer. *Talanta*, 35, (1988), 259.
- (6) Emiko Ohyoshi. *Analytical Chemistry*, 55, (1983), 2404.
- (7) Rojas Hernández Alberto, Ma. Teresa Ramírez Silva and Ignacio González. *Analytica Chimica Acta*, 259, (1992), 95.
- (8) *The Merck Index*, 9ed., Merck & Co., Inc., U:S:A., (1976).
- (9) Daniel W.W., "Bioestadística", Limusa, México, (1989).
- (10) Kreyszing E., "Estadística matemática", Limusa, México, (1981).
- (11) Mendenhall y Wadsworth. "Introducción a la probabilidad y la estadística". 5ed., Iberoamericana, California, (1979).
- (12) Huheey, James E. "Química inorgánica". 2ed. Harla, México, (1981).
- (13) Cotton F. Albert y Geoffrey Wilkinson. "Química inorgánica avanzada". Limusa, México, (1988).
- (14) Duffy, J. A. "Química inorgánica general". Continental, Madrid, (1974).

- (15) Anderson R. G. and G. Nickless. *The Analyst*, 92 [1093], (1967), 207.
- (16) Geary J, G.B. Nickless and F. H. Pollard. *Analytica Chimica Acta*. 26, (1962), 575.
- (17) Laitinen y W. E. Harris. "*Análisis químico*". Reverté, México, (1982).
- (18) Ramette, R. W. "*Equilibrio y análisis químico*". Fondo Educativo Interamericano, México, (1983).
- (19) Morales Pérez Adriana. Tesis de maestría: "*Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*". FES-Cuautitlán, UNAM, México, (1993).
- (20) Glasstone, Samuel. "*Tratado de química física*". Madrid, (1976).
- (21) Pérez Caballero G., Cassir Khouri M. y Laufer. *Sociedad química de México*, 30, (1986), 26.
- (22) Gómez Moliné R. M. y Cassir Khouri, M. *Ciencia y desarrollo*, 76, (1987), 27.
- (23) Baes, Charles F. and Robert E. Mesmer. "*The hydrolysis of cations*". Robert E. Krieger Publishing, Malabar, (1986).
- (24) LeRoy, Eyring, "*Progress in the science and technology of rare earths*", Pergamon Press, Great Britain, (1964).
- (25) S. B. Savvin, L. A. Gribov, V. L. Lebedev, and E. A. Likhonina. *Zh. Analiticheskoi Khim*, 26, 2108 (1971).
- (26) A. T. Pilipenko and L. I. Savranskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 195, 604 (1970).