



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA
DETERMINACION DE YTRIO, CERIO,
NEODIMIO, PRASEODIMIO CON
REACTIVOS ORGANICOS.**



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
VICTOR MANUEL MARILES TREJO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Con todo cariño a tres personas
que siempre han rodeado mi vida y
que me otorgan su apoyo y comprensión
en todo momento: Silvia, Abraham y
Ernesto

A Patricia, con todo mi amor,
que me ha dado el mejor regalo
que he recibido en la vida:
Victor Manuel Jr.

Deseo agradecer a todas las personas que de alguna manera colaboraron en la elaboración de esta tesis, y en especial al Sr. Quím. Carlos Romo M. y al Sr. Q.M. Hugo Zabre, por toda su cooperación

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:

CARLOS ROMO MEDRANO

VOCAL:

ROBERTO CONTRERAS REYES

SECRETARIO:

RAFAEL MORENO GONZALEZ

PRIMER SUPLENTE:

ENRIQUE FUENTES CACERES

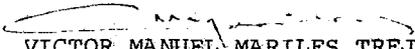
SEGUNDO SUPLENTE:

BENJAMIN ORTIZ MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLO
EL TEMA: _____

MEXICO, D.F.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL SUSTENTANTE:


VICTOR MANUEL MARILES TREJO

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL ASESOR DEL TEMA:


QUIM. CARLOS ROMO MEDRANO

I N D I C E

	Pág.
I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES	2
A. De los elementos	7
B. De los reactivos orgánicos	59
C. De los métodos de análisis	109
III. TECNICAS	121
IV. CONCLUSIONES	138
V. BIBLIOGRAFIA	139

I. INTRODUCCION

El presente estudio está enfocado a la determinación de cuatro de los elementos que constituyen el grupo de las "tierras raras", con reactivos orgánicos. Estos elementos son el cerio, el neodimio, el praseodimio y el ytrio, los cuales fueron escogidos debido a la importancia comercial que han adquirido en los últimos años, destacándose principalmente el cerio. Sin embargo, los restantes tres elementos, también han sobresalido por los diversos usos que tienen actualmente, tanto en forma individual, como en forma de compuestos.

Por tal razón, adquiere relevancia el poder realizar, a nivel laboratorio, pruebas analíticas, tales como los métodos gravimétrico, volumétrico y colorimétrico, para la determinación de los citados elementos.

Si estas determinaciones son llevadas a cabo a nivel laboratorio escolar, pueden servir a su vez para despertar la inquietud de algunos estudiantes para introducirse en un campo, que en México ha sido muy poco estudiado, y que es muy importante para el desarrollo.

II. GENERALIDADES

Antes de comenzar a dar las características generales de los elementos objeto de este estudio, quisiera presentar un pequeño panorama de lo que son las llamadas "tierras raras", lo cual nos permitirá situar en forma más adecuada a los citados elementos.

El nombre de "tierras raras" fue dado originalmente debido a la apariencia de tierras que presentan los óxidos de los elementos que constituyen este grupo y a que se consideraban escasos en la corteza terrestre. Sin embargo, en la actualidad se sabe que estos elementos son metálicos y que algunos de ellos, como el cerio y el neodimio, son más abundantes que el cobre y el níquel juntos.

Existen varios puntos de vista, respecto a los elementos que integran el grupo de las "tierras raras". Uno de ellos indica que, en rigor, este grupo está constituido por los 14 elementos pertenecientes a la serie de los lantánidos, es decir, que incluye desde el cerio, cuyo número atómico es el 58, hasta el lutecio, con número atómico

La otra versión incluye, además de los elementos ya mencionados, al escandio (No. atómico 21), al ytrio (No. atómico 39) y al lantano (No. atómico 57). Esto es debido a que en la naturaleza, los 14 elementos mencionados, generalmente se encuentran en forma conjunta y asociados con los 3 elementos restantes. Además, todos los elementos presentan propiedades químicas y físicas muy semejantes.

En la tabla No. 1 aparecen los elementos de las "tierras raras" con sus símbolos, pesos atómicos y valencias. Estos elementos han sido divididos, a su vez, en dos grupos: "tierras raras ligeras" y "tierras raras pesadas". El término "ligeras" comprende los elementos lantano a samario inclusive, mientras que el término "pesadas", incluye desde el europio hasta el ytrio. Estas agrupaciones también son llamadas a menudo "grupo cerio" y "grupo ytrio", respectivamente. El ytrio, aunque no es un lantánido verdadero, es incluido en el grupo "pesado", debido a que en la naturaleza aparece con este grupo. Los dos grupos citados anteriormente, se encuentran en los minerales, aunque alguno de los dos grupos predomina sobre el otro.

Existe otro grupo llamado "Didimio", que normalmente es -
referido a mezclas de neodimio y praseodimio, aunque tam-
bién se le ha denominado de esta manera a una mezcla de -
tierras raras ligeras, exceptuando al cerio, el cual ha -
sido extraído previamente del mineral. Un análisis de -
óxido de didimio típico, derivado de un mineral llamado -
monacita, muestra la siguiente composición en contenido -
de óxido:

Lantano 42.8%; neodimio 30.6%; praseodimio 8.9%; sama-
rio 5.2%; gadolinio 3.3%; otras y óxido de ytrio 3.2%.

Como ya se mencionó, las tierras raras se encuentran co -
munmente asociadas con otros elementos en diversos minera-
les, así el lantano y los lantánidos se encuentran asocia-
dos con el escandio, ytrio, titanio, zirconio, hafnio y -
torio en minerales y arenas de monacita, alanita, bastnae-
cita, gadolinita, xenoxita, euxenita, lopanita y betafita.
De todos estos, la monacita y la betafita son las dos -
fuentes principales para la obtención de tierras raras, -
aunque también se usa frecuentemente la alanita.

Los minerales de tierras raras ocurren con mayor frecuen-

cia en rocas granfíticas, seguidas por las básicas sedimentarias (laminares o superficiales) y, finalmente, en las calizas, en donde casi ya no existen.

Debido a que los minerales de tierras raras se presentan en la naturaleza íntimamente relacionados con otros elementos actualmente muy conocidos y, por consiguiente, con mayor demanda industrial, se ha ocasionado que las tierras raras sean extraídas como un subproducto. Sin embargo, - en el mercado nacional, dado que los elementos de las tierras raras y sus compuestos son en general poco conocidos, su tecnología para la obtención industrial se encuentra - aún en pleno desarrollo.

T A B L A N ° 1Elementos de las Tierras Raras

<u>Elemento</u>	<u>Número Atómico</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Peso Atómico</u>	<u>Valencia</u>
Lantano	57	La	138.92	3
Cerio	58	Ce	140.13	3,4
Praseodimio	59	Pr	140.92	3,4
Neodimio	60	Nd	144.27	3
Prometio	61	Pm	147.00	3
Samario	62	Sm	150.43	2,3
Europio	63	Eu	152.00	2,3
Gadolinio	64	Gd	156.90	3
Terbio	65	Tb	159.20	3,4
Disprocio	66	Dy	162.46	3
Holmio	67	Ho	164.94	3
Erbio	68	Er	167.20	3
Tulio	69	Tm	169.40	3
Yterbio	70	Yb	173.04	2,3
Lutecio	71	Lu	174.99	3
Ytrio	39	Y	88.905	3

A. De los elementos

1. Cerio

El cerio es el más abundante de los elementos de las tierras raras y está incluido en el Grupo III de la tabla periódica, dentro del cual se encuentran también el escandio, el ytrio y el actinio, los cuales presentan propiedades químicas y físicas muy similares a las del cerio.

Presenta dos valencias: $+3$ y $+4$; los compuestos ceriosos (Ce^{3+}) son afines a los compuestos de otros metales trivalentes de las tierras raras, mientras que los compuestos céricos (Ce^{4+}) son más parecidos a los de titanio, zirconio y torio del Grupo IV.

Los elementos de las tierras raras tienen naturaleza esencialmente básica y así, después del lantano, el cerio trivalente es el elemento más básico del grupo, sin embargo, el cerio cérico y el torio son mucho menos básicos que los demás. Esto se manifiesta por los valores del pH de precipitación de los hidróxidos y del óxido de torio. Así, el Ce^{3+} presenta un pH de 7.56 a 7.76; otras tierras

raras trivalentes tienen un pH de 6.32 a 8.23; el Ce^{4+} un pH de 2.7 y el Th^{4+} un pH de 3.91. Esta propiedad, así como otras que lo distinguen de los metales térreos raros trivalentes, son las que dan al cerio la relativa facilidad con que se separa de las mezclas de tierras raras, ya que es difícil y laborioso separar unos de otros, estos metales trivalentes.

Los compuestos ceriosos son incoloros, y en solución no tienen bandas de absorción en la región visible del espectro. Sin embargo, estas sales minerales muestran absorción intensa en la región ultravioleta.

Debido a que el hidróxido cerioso, $Ce(OH)_3$, es una base relativamente fuerte, las sales ceriosas se hidrolizan poco, tal es el caso del nitrito, sulfato, cloruro, sulfamato, acetato y formiato. Al igual que otros sulfatos de tierras raras, el sulfato cerioso es menos soluble en caliente que en frío. El hidróxido, óxido, ortofosfato, fluoruro, carbonato, oxalato y muchas sales básicas son insolubles en agua. Las sales dobles ceriosas, como el sulfato cerioso sódico, son muy poco solubles, pero son muy solubles los nitratos dobles.

Las sales ceriosas son oxidadas fácilmente y convertidas en sales céricas por fuertes agentes oxidantes. En solución ácida, el persulfato de amonio con un catalizador de plata, el tetróxido de bismuto, el bismutato de sodio y el dióxido de plomo oxidan el cerio cerioso. En lodos básicos se puede efectuar la oxidación con hipocloritos o permanganatos y por medio de oxígeno y aire. La electrólisis de soluciones ceriosas ácidas da soluciones céricas, pero en soluciones neutras se forma hidróxido cérico.

El óxido cerioso (Ce_2O_3) es inestable y en el aire se oxida convirtiéndose en óxido cérico. El hidróxido cerioso recién precipitado es incoloro, pero si se le deja reposar en el aire se vuelve violáceo y luego amarillo, debido a la oxidación progresiva y, finalmente, completa del cerio. Al secarse en el aire el hidróxido cerioso se convierte en óxido cérico hidratado ($CeO_2 \cdot xH_2O$), que es amarillo.

Los compuestos céricos derivan del óxido cérico (CeO_2), base débil, y son hidrolizados en solución. La mayoría de los compuestos céricos tienen color amarillo o anaranjado. No se conocen sales céricas de ácidos débiles, y -

las sales de ácidos fuertes forman fácilmente sales básicas insolubles. El cloruro y el nitrato céricos sólo existen en solución, pero se pueden separar en forma de compuestos de coordinación con ácidos y sales.

En muchos compuestos céricos, el cerio está en un anión coordinado, de suerte que los compuestos son ceriats. Cuando se disuelve sulfato cérico en soluciones de ácido sulfúrico, se forman varios compuestos, según sea la acidez de la solución: ácido tetrasulfato cérico, $H_4\{Ce(SO_4)_4\}$; ácido trisulfatocérico, $H_2\{Ce(SO_4)_3\}$; ácido hidroxitrisulfato cérico, $H_3\{Ce(OH)(SO_4)_3\}$ y ácido trihidroxisulfatocérico, $H\{Ce(OH)_3SO_4\}$, que es un "sulfato cérico básico" insoluble.

Existen algunas sales a las que se les da el nombre de sales dobles, aunque en realidad son ceriats complejos, tales como: hexanitratoceriato de amonio (nitrato cérico amónico), $(NH_4)_2\{Ce(NO_3)_6\}$; hexanitratoceriato de potasio, $K_2\{Ce(NO_3)_6\}$; trisulfatoceriato de amonio (sulfato cérico amónico), $(NH_4)_2\{Ce(SO_4)_3\} \cdot 2H_2O$ y tetrasulfatoceriato de amonio, $(NH_4)_4\{Ce(SO_4)_4\} \cdot 2H_2O$. Estas sales son solubles en agua, pero se hidrolizan fácilmente y

forman sales básicas insolubles, que se disuelven en soluciones ácidas.

El cloruro cérico sólo se conoce en solución como ácido clorocérico, $H_2 (CeCl_6)$. Es inestable en presencia de cloruros, pues el ácido clorhídrico reduce las sales céricas y las convierte en ceriosas con desprendimiento de cloro. Por ejemplo, la solución de óxido cérico hidratado en ácido clorhídrico concentrado, produce primero una solución de color rojo intenso a causa del ácido clorocérico, pero si se hierve o se deja reposar el líquido, el ácido clorocérico de color, se reduce a cloruro cerioso--incolore con liberación de cloro.

Las sales céricas se disuelven en los carbonatos alcalinos y forman carbonatoceriatos coordinados del metal alcalino. No se conoce el carbonato cérico normal.

El óxido cérico se obtiene por calcinación al aire de oxalato, sulfato, nitrato, hidróxido o acetato de cerio. El óxido puro tiene color amarillo o crema. Los indicios de otras tierras raras dan al óxido color moreno. Aunque en circunstancias especiales se puede preparar óxido cérico-

blanco, es dudoso que el óxido sea incoloro y probablemente el color blanco se debe a su estado de subdivisión.

Las sales céricas son reducidas fácilmente por los ácidos de halógenos, sulfuro de hidrógeno, ácido sulfuroso, peróxido de hidrógeno en solución ácida, sales ferrosas, ácido oxálico, etc.

1.1 Estado Natural

La única mena importante de cerio es la arena monacítica. La monacita, ortofosfato de cerio, lantano, neodimio y praseodimio, que a veces contiene torio, forma cristales monoclinicos que tienen dureza de 5 a 5.5 (escala de Mohs) y densidad de 5.0 a 5.5. El mineral suele tener color pardo claro o rojo de jacinto. Se hallan cristales pequeños de monacita en muchas rocas ácidas, como el granito y en los gneises pegmatizados, y cristales mayores en unas cuantas pegmatitas. Es rara la monacita masiva, pero se concentran granos de ella en forma de arena monacítica en algunos placeres de distintas partes del mundo. La arena monacítica obtenida de tales placeres se halla en forma de granos pequeños y redondeados junto a granos

de magnetita, ilmenita, rutilo, circón, granate, epidota, estaurolita, cianita, oro, casiterita, y otros minerales pesados en arenas de cuarzo y feldespato. Los placeres son las únicas fuentes comerciales de monacita.

Casi toda la producción mundial de monacita proviene de los bancos de arena de Travancore, India y del Brasil. Antes de 1909 se extrajo alguna cantidad de arena monacítica de los estados de Carolina del Norte y Carolina del Sur. En 1948 comenzó la explotación de las arenas de Idaho y Florida.

Antes de 1920, el valor de la arena monacítica se debía a su contenido de torio. Hasta entonces se producían las sales de cerio como subproductos de la fabricación del nitrato de torio para manguitos de incandescencia. Desde 1920 se ha beneficiado la monacita principalmente para la extracción de cerio; pero al fundarse la Comisión de Energía Atómica, en 1947, se reglamentó la explotación de monacita y otros minerales de torio por razón de su contenido de torio.

Para la obtención de la monacita se concentran las arenas

de los placeres por medio de mesas u otros artificios de concentración por gravedad. Luego se pasan los concentrados secos por separadores magnéticos. De los minerales magnéticos contenidos en la arena, la monacita es el menos magnético; por consiguiente, se extrae después de separar los demás minerales más magnéticos. Así se obtiene un producto que contiene por lo menos 95% de monacita. En los concentrados de minerales pesados se aíslan como subproductos la ilmenita y el granate.

El análisis medio de la arena refinada de monacita es como sigue; 31% de Ce_2O_3 ; 31% de Di_2O_3 ; 6.5% de ThO_2 ; 29% de P_2O_5 ; 1.5% de SiO_2 . La cantidad de torio que contiene la monacita comercial varía entre 5 y 9% de ThO_2 .

La monacita es radiactiva porque contiene radio, mesotorio, torio y uranio.

Aunque hay más de cincuenta minerales que contienen cerio junto con otros elementos de las tierras raras, la monacita continúa siendo la principal fuente de cerio. Otros minerales de cerio son: cerita, silicato hidratado de tierras del grupo del cerio, hierro y calcio; alanita, - -

$4(\text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \cdot 3(\text{Al}, \text{Ce}, \text{Di}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; esquinita (Ce, Ca, Fe, Th) (Ti, Nb) $_2\text{O}_6$; fluocerita, (Ce, Di)Fe $_3$, y bastnaesita, un fluocarbonato de tierras del grupo del cerio.

1.2 Extracción de cerio de la monacita.

La extracción de cerio de la monacita consta de cuatro operaciones: tratamiento con ácido sulfúrico, separación del torio, separación de tierras raras y operación de separar el cerio de las tierras raras.

1.- Tratamiento con ácido sulfúrico. Se calienta la monacita con ácido sulfúrico en marmitas de hierro colado provistas de cubierta del mismo material y fuerte agitador-- de áncora. La cubierta tiene un tubo de salida de gases-- para extraer y recobrar los vapores de ácido sulfúrico. -- Las marmitas están construidas para ser calentadas por -- fuera. La reacción entre el ácido sulfúrico y la monacita es exotérmica, y es preciso regular muy bien el calor-- para que no sea violenta la reacción. Se obtienen dos -- clases de productos, según sea la cantidad de ácido sulfúrico que se ponga, productos que se diferencian en la solubilidad de los compuestos de torio que contienen. Es --

tos compuestos pueden ser solubles o insolubles cuando se echa en agua el producto de la reacción entre la monacita y el ácido sulfúrico. En todo caso, las tierras raras son convertidas en sulfatos anhidros hidrosolubles. Para obtener un producto en que el torio se halle en forma insoluble, se calientan juntos pesos aproximadamente iguales de monacita y ácido sulfúrico de 98%, al que se añade previamente algo de ácido sulfúrico fumante. Si se desea que el torio esté en forma soluble, se aumenta la proporción de ácido sulfúrico y no se pone nada de ácido fumante. En ambos casos la mezcla de reacción se echa en agua fría para disolver los sulfatos anhidros. El torio se disuelve si se trata la monacita con gran exceso de ácido.

2.- Separación del torio. Puesto que el torio es un producto útil del beneficio de la monacita, el proceso que se use para su separación indica claramente la manera en que se debe cocer la monacita con ácido sulfúrico. Si ésta se cuece de manera que se forme un compuesto insoluble de torio, éste se halla en el residuo de la solución de los sulfatos. Se separa el torio por filtración, y el filtrado se trata para obtener el cerio y otros elementos.

Cuando se trata monacita con gran exceso de ácido sulfúrico, el producto consta de sulfatos anhidros de torio y elementos de las tierras raras, y cuando se añade agua toda la masa entra en solución. Entonces se puede precipitar el torio en forma de pirofosfato impuro mediante la adición de pirofosfato sódico, o bien se añade una base para efectuar la precipitación fraccionada de sales básicas de torio.

3.- Separación de tierras raras. Después de la extracción del torio, se separan de la solución los otros elementos en forma de oxalatos insolubles por adición de ácido oxálico, o en forma de sulfatos dobles de sodio por tratamiento de la solución con sulfato sódico. Con la precipitación de los oxalatos es total la separación de las tierras raras, pero con la precipitación de sulfatos dobles quedan en la solución algo de las tierras del grupo del cerio y la mayor parte de las tierras del ytrio. El precipitado de oxalatos o de sulfatos dobles se separa por filtración. Si se desean los óxidos hidratados, se hierven los precipitados con hidróxido sódico fuerte para convertirlos en hidróxidos granulares, que se lavan y filtran con facilidad. Secando estos hidróxidos se obtienen óxidos hidratados. Si se desean los óxidos anhidros, se-

calcinan los oxalatos o los hidróxidos.

4.- Separación y purificación del cerio. Todos los procedimientos para la separación del cerio se fundan en la oxidación de éste y su conversión al estado tetravalente. La separación de tierras raras trivalentes es una tarea difícil y laboriosa; pero como las propiedades del cerio-tetravalente son del todo distintas de las de las tierras raras trivalentes, se puede hacer una buena separación del cerio en aquel estado. Las diferencias más importantes de las propiedades en lo relativo a la separación del cerio son las de basicidad y solubilidad de los compuestos. Las sales céricas son mucho menos solubles que las correspondientes sales ceriosas y de otras tierras raras. El cerio cérico se precipita con pH de 2.7, y en cambio las sales de los metales térreos raros trivalentes empiezan a precipitarse con pH de 6.3 a 8.2. De los muchos métodos que se han ideado para separar y purificar el cerio, el mejor para operaciones en pequeña escala y trabajo de laboratorio es:

Cristalización de hexanitratoceriato de amonio. El mate-

rial impuro de cerio es convertido en solución de nitrato cérico en ácido nítrico fuerte. Para obtener esta solución, se disuelven en el ácido nítrico los óxidos u óxidos hidratados que contienen el cerio en su máximo estado de oxidación. Se agrega exceso de nitrato de amonio a la solución caliente de nitrato cérico, y después que se enfría la solución, se separan por filtración cristales anaranjados de hexanitratoceriato de amonio. Por concentración del filtrado se obtienen más cristales. Los primeros de éstos suelen tener 99.5% de pureza, y por nuevas cristalizaciones se obtiene el producto en los límites de pureza de precisión analítica. Es necesario hacer la precipitación en soluciones que contengan considerable ácido nítrico libre, pues de lo contrario se precipita nitrato cérico básico insoluble.

1.3 Propiedades del cerio metálico

El metal cerio tiene un aspecto semejante al del acero y es maleable y dúctil. El metal sin labrar es más blando que el estaño o la plata y es posible cortarlo con un cuchillo, sin embargo cuando el metal ha sido labrado, su dureza es mucho mayor, ya que tiene una dureza Brinell de 42.5 (250 Kg., bola de 5 mm.),

Tiene un punto de fusión al que se le han dado los valores de 623°C, 635°C y 815°C; su punto de ebullición es de 1400°C; densidad, 6.7; volumen atómico, 20.70 c.c.; radios iónicos, 1.18 A. para el Ce^{3+} y 1.02 A. para el Ce^{4+} . El metal es bastante buen conductor de la electricidad y del calor, tiene un calor específico de 0.051 cal. y un calor atómico de 7.17 cal.

El cerio metálico es químicamente activo, medianamente estable en el aire seco, pero se oxida lentamente en el aire húmedo; se inflama en el aire a una temperatura de 150 a 180°C. Descompone el agua fría lentamente, sin embargo con el agua caliente reacciona de manera más vigorosa produciendo hidrógeno.

Los ácidos diluidos reaccionan con el metal, sin embargo no es atacado por ácido sulfúrico concentrado. El cerio reacciona con algunos elementos, por ejemplo con el cloro, bromo y yodo lo hacen fuertemente pero a una temperatura mayor de 200°C; con el hidrógeno reacciona a 345°C, formando el hidruro de cerio, que es inestable a altas temperaturas; con el nitrógeno lo hace formando el nitruro de

cerio a una temperatura de 1 000°C.

El cerio es un fuerte agente reductor, reduce el monóxido y el dióxido de carbono y el tetracloruro de carbono, por lo que no pueden usarse para apagar llamas de cerio. Tanto el metal como sus aleaciones que contienen gran proporción de él son fuertemente pirofóricos cuando se sierran o raspan con una lima.

1.4 Preparación de cerio metálico y sus aleaciones.

Se pueden preparar cerio metálico por reducción de cloruro cerioso con sodio o calcio o descomponiendo la amalgama de cerio con calor, mientras que para formar aleaciones o compuestos de cerio se reduce el fluoruro cerioso con calcio o aluminio, o bien el óxido de cerio con magnesio, aluminio, calcio o silicio.

A escala industrial, el cerio metálico y los metales terrestres raros, se preparan mediante la hidrólisis de cloruros fundidos con cloruros de calcio, sodio o potasio. Los cloruros de tierras raras, parcialmente hidratados, se calientan en una marmita de hierro para expulsar el

agua de hidratación, se agrega material fundente compuesto de una mezcla de cloruro alcalino anhidro y cloruros de tierras raras y se continúa el calentamiento hasta que se funde la mezcla. La deshidratación inicial de los cloruros de tierras raras produce algún cloruro básico que ayuda a mantener fundida la mezcla, porque reduce su punto de fusión. El exceso de cloruro básico impide la coalescencia del metal durante la electrólisis. La marmita de hierro sirve de cátodo, y como ánodo se usa una varilla de carbón o hierro. El cerio metálico o el metal térreo raro se deposita en estado de fusión y es vaciado en forma de planchas de más de 60 lbs. cada una. Estas planchas se untan con aceite para evitar la corrosión, se envuelven con papel impermeable y se despachan en cajas de madera. El cloro que se desprende durante la electrólisis es extraído de la cuba por aspiración. Es necesario que los cloruros anhidros no contengan fosfatos ni sulfatos, pues de lo contrario serían inestables los metales y las aleaciones que resultasen.

Para preparar aleaciones que contengan cerio u otros metales térreos raros, se añade el metal térreo al metal de -

aleación en estado de fusión bajo una capa de sales fundidas para impedir la oxidación.

1.5 Aleaciones de cerio

El cerio metálico forma aleación con muchos metales, pero las aleaciones más importantes son las de hierro y de metales raros. Tienen menor importancia las aleaciones con magnesio y aluminio. El metal misch o "metal mixto" es una aleación que contiene 50 a 70% de cerio, y el resto es principalmente didimio y fierro, con indicios de otros elementos. El metal misch comercial contiene generalmente 45 a 50% de cerio, 22 a 25% de lantano, 15 a 17% de neodimio, 8 a 10% de otros metales térreos raros, hasta 5% de fierro, 0.1 a 0.3% de silicio e indicios de calcio, carbono y aluminio. La aleación se funde a 750°C. Se suele preparar con cloruro de tierras raras que contiene los elementos de éstas en la proporción en que se hallan en la monacita. Las aleaciones de hierro y cerio (ferrocerio, metal Auer, etc.) constan de metal misch o cerio con 10 a 65% de fierro e indicios de otros metales, por ejemplo, impurezas o adiciones intencionales.

Las aleaciones pirofóricas de hierro y cerio que se usan como piedras para encendedores contienen entre 18 y 30% de fierro y pequeñas proporciones de zinc, aluminio, magnesio, calcio y silicio, que sirven como materia de relleno. Para usos pirofóricos el hierro aumenta la dureza de la aleación. El kunheim consta de metal misch con 12% de magnesio, 2% de aluminio y 2% de hidrógeno en forma de hidruro.

1.6 Compuestos de cerio

A continuación se describen los compuestos más importantes de cerio y sus métodos de preparación. Por métodos semejantes se preparan compuestos similares de tierras raras.

Acetato de cerio.

El acetato cerioso, $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, se prepara disolviendo carbonato cerioso en ácido acético y cristalizando por evaporación la sal soluble.

Carbonato de cerio.

El único carbonato simple que se conoce es el cerioso, -

$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Se precipita añadiendo carbonato alcalino a una solución ceriosa. La adición rápida del precipitante forma un precipitado lodoso; pero si aquél se agrega lentamente y con agitación continua, se obtiene un producto granular. También se prepara carbonato cerioso hirviendo sales ceriosas con solución de carbonato sódico o potásico.

Haluros de cerio.

Cloruro cerioso, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. Se obtiene evaporando una solución de cloruro cerioso hasta consistencia de jarabe y enfriándola hasta obtener una masa dura del cloruro. También se puede preparar saturando con ácido clorhídrico una solución concentrada de cloruro cerioso. Las soluciones de cloruro cerioso se preparan disolviendo hidróxido-cérico en ácido clorhídrico concentrado; el cerio es reducido al estado cerioso y se desprende cloro.

Comercialmente se prepara cloruro cerioso anhidro que contiene algo de cloruro básico de cerio y algo de humedad, calentando cloruro cerioso hidratado en una caldera de fundición con restricción de aire. La mejor manera de

preparar cloruro cerioso anhidro exento de sal básica e
 calentar el cloruro hidratado en corriente de gas clorhí-
 drico, o bien calentar una mezcla del cloruro hidratado y
 cloruro amónico al vacío. El segundo método es una modi-
 ficación del procedimiento para preparar cloruros anhi-
 dros de metales térreos raros. Estos cloruros anhidros -
 se preparan por métodos similares, salvo que con el méto-
 do del cloruro amónico se puede usar óxido del metal té-
 rreo raro en vez de cloruro hidratado.

Fluoruro de cerio. El único fluoruro simple es el cerio-
 so, $CeF_3 \cdot 4H_2O$, sal insoluble que se prepara por precipi-
 tación de una solución ceriosa con ácido fluorhídrico, o
 bien tratando oxalato cerioso con ácido fluorhídrico.

Nitratos de cerio.

Se conocen el nitrato cerioso y los nitratoceriatos (que
 contienen cerio tetravalente).

Nitrato cerioso, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Se prepara por crista-
 lización en una solución de ácido nítrico y carbonato ce-
 rioso; o bien se disuelve hidróxido de cerio en ácido ní-
 trico, y se añade ácido oxálico o peróxido de hidrógeno -

para reducir el cerio al estado cerioso.

Hexanitratoceriato de amonio (nitrato cérico amónico), $(\text{NH}_4)_2 \{ \text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \}$. Se prepara asimismo por oxidación electrolítica de nitrato cerioso en solución de ácido nítrico. Se obtiene fácilmente la sal en estado muy puro, y se prepara con 100% de pureza para que sirva como patrón en oxidimetría.

Oxalato de cerio.

El único oxalato estable es el cerioso, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Es una sal poco soluble que resulta en forma de precipitado cristalino e incoloro cuando se tratan soluciones de cerio ligeramente ácidas con ácido oxálico o algún oxalato soluble. El precipitado es perceptiblemente soluble en ácidos diluidos, pero insoluble en exceso de ácido oxálico.

Oxidos e hidróxidos de cerio.

Son inestables el óxido cerioso, Ce_2O_3 , y el hidróxido cerioso, $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

óxido cérico (ceria), CeO_2 . Se prepara calcinando el oxalato o el hidróxido en aire. La calcinación prolongada de sales de ácidos volátiles produce también el óxido. El óxido cérico es incoloro o amarillo, según el método de preparación y según su pureza. Los indicios de otros metales térreos raros le dan el color pardo.

Hidróxido cérico (óxido cérico hidratado, "hidrato de cerio"), $CeO_2 \cdot xH_2O$. Añadiendo un álcali a una solución cérica, se forma un precipitado gelatinoso anaranjado de hidróxido cérico; éste al secarse, se convierte en óxido-hidratado amarillo que contiene 85 a 90% de CeO_2 . El hidróxido cérico granular se prepara hirviendo sales insolubles de cerio con hidróxido sódico fuerte y lavando y secando el precipitado. Cuando se tratan con álcali, las sales y soluciones ceriosas forman hidróxido cerioso incoloro, que por oxidación al aire se convierte en hidróxido cérico. El hidróxido cérico que se ha de usar como reactivo se prepara agregando una solución saturada de hexanitratoceriato de amonio en hidróxido amónico en exceso; el precipitado secado al aire es una fuente excelente de soluciones de sulfato cérico para usos analíticos, para lo cual se disuelve en ácido sulfúrico diluido.

Sulfatos de cerio.

Sulfato cerioso, $Ce_2(SO_4)_3$. Existe en varias formas hidratadas que contienen 4, 5, 8, 9 y 12 moléculas de agua. Se preparan en diversas condiciones de evaporación de soluciones de sulfato cerioso. El sulfato cerioso anhidro se prepara calentando la sal hidratada a 350-400°C. El sulfato cerioso puro para reactivo se hace reduciendo con peróxido de hidrógeno el ácido sulfatocérico (sulfato cérico) en solución sulfúrica.

Sulfatos ceriosos dobles. Los del tipo $Ce_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot xH_2O$, en que M es un metal alcalino o amonio y x es 2, 4 u 8, se forman por precipitación en una solución de sulfato cerioso mediante la adición del sulfato alcalino. Estas sales son cristalinas, y se conocen otras variedades que contienen más moléculas de sulfato alcalino por molécula de sulfato cerioso. Los compuestos sódico y potásico son poco solubles en agua, pero es bastante soluble la sal de amonio.

Sulfato cérico, $Ce(SO_4)_2$. Se prepara calentando óxido cérico u óxido cérico hidratado con ácido sulfúrico concentrado. El óxido se convierte en sulfato cérico anaranja-

do, que es insoluble en ácido sulfúrico concentrado. El exceso de ácido se elimina lavando los cristales con ácido acético glacial. El sulfato cérico es soluble en soluciones diluidas de ácido sulfúrico, donde existe en forma de ácidos sulfatocéricos.

Trisulfatoceriato de amonio, $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se prepara por métodos similares a los que se describieron al tratar del hexanitratoceriato de amonio.

1.7 Aspectos Económicos

Todos los compuestos de cerio descritos se fabrican y venden en escala comercial. Desde el punto de vista técnico, los más importantes son el óxido cérico, óxido cérico hidratado (hidrato de cerio), cloruro cerioso y hexanitratoceriato de amonio (nitrato cérico amónico). Gran parte del cerio que se vende en el comercio es una mezcla de metales térreos raros en proporciones muy similares a las de la composición de la monacita. En estos preparados el cerio representa aproximadamente 50% del total de metales térreos raros, y estos productos se venden generalmente como compuestos de "tierras raras".

Los compuestos de cerio de grado técnico contienen como impurezas principales otras tierras raras, fosfatos y sílice. Aproximadamente 2% del contenido de óxido de tierras raras en este grado de materiales consta de metales térreos raros que no son cerio (didimio). Por regla general, el nitrato cérico amónico está relativamente libre de otras tierras raras. Los compuestos de cerio que contienen menos de unas cuantas décimas por ciento de otros metales térreos raros se fabrican comercialmente en escala bastante grande, pero el costo de ellos es mucho mayor que el de los materiales de pureza ordinaria. Es probable que los compuestos de grado técnico contengan más de 5% de fosfato (P_2O_5), aunque la mayoría de los materiales de cerio contienen menos de 1%. En la mayoría de los preparados es de esperar que haya hasta 2% de SiO_2 . Se fabrica cantidad notable de compuestos químicos purificados de cerio para reactivos que se usan en los laboratorios químicos. El nitrato cérico amónico es el más importante de estos materiales, y también se usan como reactivos analíticos el sulfato cérico, hidróxido cérico, nitrato cérico potásico, sulfato, nitrato, perclorato y cloruro cerioso, y ácido perclorotocérico $H_2Ce(ClO_4)_6$ en solución en ácido perclórico.

1.8 Usos del cerio y de sus compuestos.

Aproximadamente una cuarta parte de las tierras raras que se producen comercialmente son usadas en estado metálico o en aleaciones. Las aleaciones pirofóricas de hierro se usan como piedras de chispa para encendedores, etc., lo que constituye el uso principal de las aleaciones de cerio. Se usan aleaciones pirofóricas de cerio en balas trazadoras. En metalurgia, las aleaciones de cerio sirven como agentes de depuración y refinación. En el acero se emplea como desoxidante en muy pequeña cantidad el ferrocerio. Las aleaciones de magnesio se endurecen agregándoles cerio, el cual es útil en algunas aleaciones de aluminio. La adición de 0.3% de metal misch o aluminio secundario, según se dice, mejora sus propiedades físicas para la fabricación de émbolos. Algunas piezas de magnesio para aeroplanos construidas por los alemanes durante la Segunda Guerra Mundial contenían pequeña proporción de metal misch, que mejoraba el forjado y la resistencia contra el calor. Las aleaciones de cerio sirven para fabricar rectificadores electrolíticos y como captadores de gases en tubos de vacío.

Usos de los compuestos de cerio. Una gran proporción de los productos de cerio se utilizan para descolorar el vidrio en combinación con nitrato sódico y descolorantes físicos. El cerio está reemplazando al arsénico en la descoloración del vidrio y sirve como portador de oxígeno para oxidar el hierro a fin de que el vidrio sea estable contra la solarización y el recalentamiento. Se usa el cerio en forma de óxido cérico hidratado en proporción de 1 ó 2 Kg por 1 000 Kg. de arena.. El óxido de manganeso o un permanganato, el carbonato de didimio, las tierras raras hidratadas, el óxido de cobalto y el selenio se usan como descolorantes físicos en combinación con cerio. El vidrio descolorado con cerio y didimio es notablemente claro y no tiene aspecto gris. El cerio se usa en vidrios de fantasía para frontispicios de tiendas y edificios. Junto con titanio, da al vidrio color amarillo debido a la formación de titanato de cerio. Añadiendo al vidrio, el cerio elimina casi totalmente la transmisión de luz ultravioleta.

El óxido cérico tiene aplicación en la industria vidriera para preparar vidrios de señales, lentes oftálmicas y otros vidrios ópticos que tienen propiedades especiales.

Un óxido cérico especialmente preparado es superior al -
colcótar para pulir vidrios ópticos: pule más rápidamente
y es más limpio. Se usan otros grados de óxido cérico pa
ra pulir metales y otras operaciones similares.

Una de las aplicaciones del óxido cérico es como opacador
de esmaltes vítreos. En Europa se emplean grandes canti-
dades de óxido cérico con el nombre comercial de opaline,
como opacador en lugar del óxido de estaño. Aunque aquél
es más caro, se requiere aproximadamente 2% de óxido céri-
co. Otros usos del cerio en cerámica son prometedores pa
ra el futuro, pero el alto costo de los materiales de ce-
rio dificulta su uso general.

Se usan en cantidades bastante grandes cloruro cerioso -
anhidro y cloruros de tierras raras para preparar cerio y
metales térreos raros.

El hexanitratoceriato de amonio y otros compuestos de ce-
rio son bien conocidos como reactivos analíticos en oxidi-
metría. El primero de éstos se usa también como oxidante
de compuestos orgánicos. Se usa como depurador en la fa-
bricación y carga de azidas (como la azida de plomo), que

serven de componentes de cebos para explosivos; el material derramado se vuelve inofensivo en virtud de la oxidación.

Como catalizador, el cerio se usa principalmente en los manguitos de incandescencia de Auer, que constan de 99% de óxido de torio y 1% de óxido de cerio. Este aumenta la brillantez de la luz. Otra aplicación del cerio es como catalizador en la preparación de compuestos orgánicos.

Los materiales comerciales de metales térreos raros contienen aproximadamente 50% de materiales de cerio y son un mercado importante del cerio. Se usan óxidos y fluoruros de metales térreos raros en carbones con núcleo para arco eléctrico en proyectores de luz. La mezcla de tierras raras con otros materiales produce luz parecida a la solar y hace que el arco se quemee uniformemente. Los cloruros y acetatos de tierras raras se usan en productos textiles, como agentes impermeabilizadores y preventivos contra el moho. El oxalato de tierras raras (que se ven-

de con el nombre de "oxalato de cerio, N.F.") se usa en -
Medicina para evitar las náuseas. Los fluoruros sirven -
para proteger la tela contra agentes corrosivos en fil -
tros prensas y bolsas para filtrar gases. Los óxidos se-
usan como pigmento en barnices para las uñas.

2. Neodimio, Praseodimio e Ytrio.

El neodimio y el praseodimio, cuyos números atómicos son - 59 y 60, respectivamente, pertenecen al grupo de "tierras-raras ligeras" o "grupo cerio", en tanto que el ytrio, con número atómico 39, pertenece a las "tierras raras pesadas" o "grupo ytrio", nombre dado en virtud de que éste siempre aparece en la naturaleza con los elementos Europio hasta - Lutecio.

Al igual que los demás elementos de las tierras raras presentan un carácter básico, el cual va disminuyendo conforme el número atómico aumenta, por lo que de los tres elementos el ytrio es el más básico, en tanto que el praseodimio es el menos básico. De la misma forma, la solubilidad de las sales crece, por lo que la más soluble será la del praseodimio, seguida por la del neodimio y la del ytrio.

El praseodimio presenta dos valencias: $+3$ y $+4$ y sus sales son de color verde y negro, respectivamente; el neodimio - presenta una valencia, $+3$ y su sal es de color azul-violeta; en tanto que el ytrio presenta una valencia de $+3$ y su sal es de color blanco.

Cabe señalar que los tres elementos se caracterizan por dar intensas bandas de absorción en el ultravioleta, espectro visible y cercano al infrarrojo, lo que se traduce en los bellos colores pastel que presentan.

El praseodimio y el neodimio ocurren en varios minerales, siendo la monacita (un mineral fosfatado) la más comúnmente usada, seguida de la bastnacita (un fluorocarbonato), mientras que el ytrio ocurre principalmente en un mineral fosfatado llamado Xenocita y de la gadolinita, que es un silicato de berilio y hierro con tierras del ytrio.

Al igual que los demás elementos que integran el "grupo cerio", el neodimio y el praseodimio son lo suficientemente blandos para ser cortados con un cuchillo y son muy maleables principalmente cuando están exentos de óxido, ya que las inclusiones de éste, resultante de refundiciones, reduce su maleabilidad.

Los tres elementos en estudio son metales de brillo gris que se empaña rápidamente en el aire y, son buenos conductores del calor y medianos conductores de la electricidad. El praseodimio existe en dos formas alotrópicas, una hexa-

gonal y otra cúbica de caras centradas, en tanto que el ytrio y el neodimio cristalizan sólo con estructura hexagonal compacta. Los puntos de ebullición y fusión y la densidad de los elementos son 3 127°C; 935°C y 6.77 gr/ml., para el praseodimio; 3 027°C; 1 024°C y 7.00 gr/ml. para el neodimio; y 2 927°C; 1 509°C y 4.47 gr/ml. para el ytrio. Son agentes reductores fuertes y reducen muchos óxidos metálicos. Reaccionan con el agua fría y con la caliente y son solubles en ácidos diluidos, en tanto que con el ácido sulfúrico concentrado no reaccionan con facilidad. Tanto el ytrio como el praseodimio y el neodimio son capaces de formar una gran cantidad de compuestos, por ejemplo, se combinan directamente con los halógenos por encima de los 200°C y con el nitrógeno a temperaturas superiores a los 1 000°C, en tanto que los sulfuros, carburos, silicuros, fosfuros, etc., se forman por síntesis directa mediante calentamiento.

2.1 Análisis

Casi todos los métodos para las tierras raras se basan en la precipitación en estado de oxalatos con solución de ácido oxálico aproximadamente 0.2N, seguida de una noche de re

poso para conseguir la precipitación y sedimentación completas. Con esta precipitación se separan las tierras raras de los elementos comunes, aunque para obtener una separación completa es necesario efectuar dobles precipitaciones. La calcinación de los oxalatos los convierte en óxidos y los análisis se expresan ordinariamente en "óxido de tierras raras". La conversión de este óxido a otras formas de expresión analítica requiere el conocimiento de la composición del óxido, así mientras la sal de praseodimio calcinada al aire da el Pr_6O_{11} , las de Neodimio e ytrio forman compuestos de la forma R_2O_3 .

Se puede hacer la determinación de pequeñas cantidades de tierras raras observando su espectro de absorción en solución clorhídrica con un espectroscopio de visión directa, valiéndose de soluciones patrones para la comparación. -- Cualitativamente, muchas de las tierras raras se identifican por su espectro de absorción en la región visible. En la exploración de minerales de tierras raras, el hallazgo de las características bandas de absorción producidas por el neodimio y el praseodimio al observar el espectro de reflexión con un espectroscopio, es una señal positiva de la

presencia de tierras raras, pues ningún otro elemento muestra esta absorción.

2.2 Extracción

La descomposición de los minerales de monacita con ácido sulfúrico para obtener las tierras raras, sigue la misma marcha que la extracción del cerio a partir del mineral, la cual ya fue planteada anteriormente. Las tierras raras se recuperan de la solución exenta de torio por precipitación con sulfato de sodio para formar sulfatos dobles de sodio-insolubles o por precipitación con oxalatos. Estas sales sirven como material inicial para la preparación de otras sales de tierras raras.

En algunos casos es preferible tratar la monacita con hidróxido de sodio en lugar de ácido sulfúrico. Aunque el procedimiento alcalino es más costoso que el del ácido sulfúrico, tiene la ventaja de que permite preparar compuestos de las tierras raras libres de fosfatos y de torio, siguiendo una técnica más sencilla; pero está en gran parte limitado a los minerales de monacita de alta pureza y a minerales en que la recuperación del torio es de importancia

secundaria. El proceso consiste en tratar el mineral con solución de hidróxido de sodio, usualmente bajo presión, para convertir la monacita en hidróxidos insolubles y fosfato trisódico soluble.

El tratamiento de los minerales de bastnesita es algo diferente del de la monacita, porque no hay cantidad apreciable de torio y la contaminación de las tierras raras con fosfato no es un problema. Sin embargo, el fluoruro presente en la bastnesita obliga a emplear medios para su eliminación y recuperación. Casi todos los minerales de bastnesita se descomponen tratándolos con ácido sulfúrico en caliente. Las calderas van equipadas con dispositivos de recuperación de humos para recoger el ácido fluorhídrico desprendido. Aunque algunos tipos de bastnesita pueden ser tratados directamente con ácido diluido para solubilizar las tierras raras, la eficiencia de la recuperación térrica no es alta a causa de la formación del fluoruro insoluble, que es difícil de manejar y va contaminado por materiales de la "ganga," que es inerte. Con la bastnesita, una vez que las tierras raras están en solución, la marcha del proceso de fabricación sigue el mismo curso que en el tratamiento de la monacita.

2.3 Separación

Cuando se parte de la mezcla de tierras raras obtenidas directamente del mineral, es conveniente realizar una separación de ellas en los grupos del cerio y del ytrio. Para esto se efectúa la precipitación de sulfatos dobles con sulfato de sodio o de potasio. El precipitado contendrá las tierras del cerio con algo de las del ytrio coprecipitadas y en el líquido quedarán las del número atómico alto. Las tierras raras en la fracción soluble final son recuperadas precipitándolas en forma de oxalatos.

El grupo del cerio se convierte en una solución de nitratos y a ésta se agrega nitrato de amonio en cantidad suficiente para formar el nitrato doble de amonio $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Después se lleva a cabo la separación de las tierras raras por cristalización fraccionada de esta sal, a partir de la solución acuosa, de acuerdo a lo que se muestra en el siguiente esquema, resumiéndolo principalmente a los 3 elementos en estudio.

Mezcla de tierras raras sin Ce ni Th

Separación de sulfatos dobles

Grupo del Cerio

Cristalizan como nitratos dobles de amonio

La La-Pr-Nd Nd
La Pr Nd

Nd-Sm-etc.

Cristalizan como nitratos dobles de magnesio

Nd Sm-Gd y tierras raras más pesadas

Grupo del Ytrio

Tierras de Sm-En-Gd-Tb-Dy-Y

Cristalizan como bromatos

Sm-Gd-En

Tb-Dy-Y-Ho

Er-Y-Tm-Lu

Cristalizan como nitratos

Tb Dy

Ho-Y

Precipitación alcalina

Ho Y

Cristalizan como bromatos

Er-Y

Tm-Yb

Yb-Lu

Precipitación alcalina

Er Y

Separación del Praseodimio.- Cuando se continúa el fraccionamiento de las fracciones intermedias de la separación del lantano para eliminarlo en la parte menos soluble y el neodimio en la más soluble, se consigue separar el praseodimio, el cual es obtenido en pequeños lotes con una riqueza de 95% o más.

Separación del Neodimio.- Cuando se siguen fraccionando los líquidos de la separación del lantano para eliminar el praseodimio y el lantano en las fracciones menos solubles y el samario y pequeñas cantidades de tierras de terbio e ytrio en las más solubles, se recupera algo de neodimio en las fracciones intermedias. Una cantidad considerable de neodimio queda en el extremo soluble de la serie en fracciones que no cristaliza fácilmente, junto con el samario y las tierras raras más pesadas; estas fracciones solubles se convierten en nitratos dobles de magnesio, $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, y se continúa la cristalización fraccionada a partir de la solución acuosa de esta sal. Entonces se concentra el neodimio en las fracciones insolubles y con un fraccionamiento suficiente se separará el neodimio del praseodimio, samario y tierras raras más pesadas.

Se fabrican sales de neodimio con pureza de 95 y 99 %.

Separación del Ytrio.- Las aguas madres de la cristalización de bromatos en la separación del grupo del ytrio son ulteriormente cristalizadas para obtener fracciones formadas por el erbio e ytrio, tulio e iterbio y lutecio e iterbio. Estas mezclas binarias se desdoblan después en las tierras raras purificadas.

Igualmente, en la cristalización de nitratos se obtiene una fracción formada por holmio e ytrio, los cuales se separan por medio de una precipitación fraccionada con amoníaco muy diluido o urea en solución caliente o por la descomposición fraccionada de los nitratos. Estos métodos se fundan en que el ytrio es más básico que el holmio y, por lo tanto, éste tiende a concentrarse en las fracciones insolubles. La precipitación fraccionada con bases se lleva a cabo agregando muy lentamente la base a la solución y agitando hasta que precipita aproximadamente la mitad del producto. Se separa el precipitado por filtración y se disuelve en ácido; después, se continúa la precipitación fraccionada con las fracciones filtradas. La descomposición fraccionada de los nitratos se verifica calentando los nitratos a 300-400°C, hasta que se produce una lixivia

ción parcial, lixiviando la masa con agua caliente y recogiendo la parte insoluble por filtración. El filtrado contiene las tierras raras más básicas y el ytrio y se evapora a sequedad.

Las fracciones de bromato de erbio-ytrio se obtienen con relativa facilidad libres de bromato de holmio, puesto que el ytrio se separa entre el erbio y el holmio en la cristalización del bromato. Las fracciones erbio-ytrio son desdobladas en erbio e ytrio por el mismo método empleado para separar el holmio del ytrio; sin embargo, es preferible acudir a los ferrocianuros insolubles para conseguir una precipitación fraccionada más rápida.

Cabe mencionar, que este método de cristalización fraccionada, para separación de las tierras raras, es el que se usa a gran escala industrial, debido principalmente a que es más económico que otros y que además se obtienen productos con una pureza suficiente para el comercio.

2.4 Compuestos

Tanto el ytrio como el neodimio y el praseodimio pueden formar una gran cantidad de compuestos, de los cuales sólo

algunos tienen cierta importancia comercial, la cual será comentada posteriormente.

Acetatos

Los acetatos de neodimio $\left[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \right]$, praseodimio - $\left[\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]$ e ytrio $\left[\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right]$, son solubles en agua y se obtienen por disolución de hidróxidos, óxidos o carbonatos en ácido acético y cristalizando la sal. Son estables y menos solubles en caliente que en frío. Los acetatos de los elementos no poseen aisladamente usos de importancia; pero los acetatos de las mezclas tienen uso en la fabricación de textiles.

Carbonatos

Los carbonatos que existen son los del praseodimio - - - $\left[\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \right]$ y del ytrio $\left[\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]$ y son insolubles en agua y se preparan tratando las soluciones neutras de los elementos de las tierras raras, preferentemente los cloruros, nitratos o sulfatos, con carbonato de sodio o bicarbonato. Los carbonatos tienden a precipitar en forma gelatinosa, pero se puede conseguir una precipitación granu -

lar del producto por un control adecuado de la misma. Con carbonato sódico en exceso, tienden a formar sales dobles-solubles del carbonato con carbonato sódico, tendencia que es mayor en las tierras raras de número atómico elevado. - Los carbonatos son importantes porque sirven para la preparación de otras sales y por calcinación se transforman en óxidos. El carbonato de didimio, que como ya se mencionó, contiene neodimio, praseodimio y óxido de ytrio, y las mezclas de carbonatos de elementos de las tierras raras tienen aplicación en la industria del vidrio como agentes colorantes y también en la fabricación de condensadores cerámicos compensadores de la temperatura.

Haluros

Fluoruros.- El fluoruro de ytrio ($YF_3 \cdot 0.5H_2O$) es insoluble en agua y ácidos diluidos y precipita en forma hidratada gelatinosa cuando las soluciones acidificadas de este elemento se trata con ácido fluorhídrico en exceso. Se obtiene fluoruro anhidro tratando el óxido con fluoruro de hidrógeno. El fluoruro anhidro del comercio se obtiene de secando a $150^\circ C$ el fluoruro precipitado.

La mezcla de fluoruros de varios elementos de las tierras raras, obtenida de la monacita es importante en la manufactura de carbones con núcleo para arco eléctrico.

Otros haluros.- Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles en agua; la solubilidad aumenta con el número atómico. Las sales hidratadas se obtienen fácilmente disolviendo los hidróxidos, carbonatos u óxidos en el hidrácido correspondiente. Los cloruros, bromuros y yoduros anhidros son de difícil preparación, pues se hidrolizan por calentamiento y forman haluros básicos. Pequeñas cantidades de los cloruros y bromuros pueden hacerse calentando las sales hidratadas o los óxidos con cloruro o bromuro amónico y eliminando el exceso de sal amónica por calentamiento al vacío. Los cloruros anhidros pueden también prepararse desecando los cloruros hidratados en corriente de gas clorhídrico anhidro.

Para el neodimio existen el bromuro (NdBr_3), el cloruro (NdCl_3) ó ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el yoduro (NdI_3); para el ytrio, el bromuro (YBr_3), el cloruro (YCl_3) y el yoduro (YI_3); en tanto que para el praseodimio únicamente el cloruro (PrCl_3) ó ($\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y el bromuro (PrBr_3).

Los bromuros y yoduros no tienen aplicaciones importantes; pero los cloruros son de importancia por ser la fuente de obtención de los elementos.

Oxalatos

La adición de ácido oxálico a las soluciones de los elementos precipita oxalatos insolubles de la composición siguiente: $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. - Al principio los oxalatos precipitan en estado amorfo, pero pronto se transforman al estado cristalino. La precipitación de los elementos de las tierras en forma de oxalatos es un medio importante de separación en el análisis de los materiales que contienen tierras raras.

Los oxalatos son ligeramente solubles en ácidos minerales, pero su solubilidad decrece si se adiciona un moderado exceso de ácido oxálico. Las soluciones de ácido nítrico concentrado convierten los oxalatos en nitratos y por acción del ácido sulfúrico concentrado y caliente se originan los sulfatos anhidros.

Oxidos

Oxidos.- Se preparan por calcinación de los hidróxidos, -

carbonatos u oxalatos. Los de praseodimio se oxidan a las formas superiores de oxidación Pr_6O_{11} , los restantes óxidos se transforman en sesquióxidos Nd_2O_3 y Y_2O_3 , por calcinación en presencia del aire. Los óxidos superiores de praseodimio son intensamente coloreados y comunican su coloración a las mezclas de los óxidos de las tierras raras que los contienen; en proporción inferior a 0.1% de estos óxidos, la coloración es apreciable y con frecuencia se acentúa en tal forma que enmascara el elemento principal presente. Los del neodimio se disuelven con facilidad en los ácidos. Los óxidos del ytrio no se disuelven con facilidad en los ácidos debido a su débil carácter básico.

Los óxidos tienen importancia comercial. Sus mezclas se utilizan en la industria del vidrio y en la fabricación de núcleos de los carbones de arco voltaico.

Sulfatos

Los sulfatos anhidridos $\left[\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \right]$; $\left[\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \right]$ y $\left[\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \right]$, se preparan por calentamiento de los sulfatos hidratados a unos 400°C o por calentamiento de las sales -

de los elementos con ácido sulfúrico concentrado, con lo cual aquéllas se convierten en sulfatos y entonces se expulsa el sulfúrico en exceso. Los sulfatos anhidros son fácilmente solubles en agua fría. En caliente son marcadamente menos solubles y precipitan de las soluciones acuosas como sulfatos hidratados difíciles de redisolverse. Estos son generalmente octahidratados.

Los sulfatos de los elementos forman sulfatos dobles poco solubles con los sulfatos de amonio, los alcalinos y el talioso. Su fórmula general corresponde a la del compuesto sódico, $R_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Este y el potásico son los únicos importantes.

Las solubilidades de los sulfatos y de los sulfatos dobles crecen con el número atómico del elemento. Los sulfatos dobles del neodimio y praseodimio son escasamente solubles en el agua y menos aún en ácido sulfúrico o soluciones de sulfatos alcalinos. Los sulfatos dobles del ytrio son bastante solubles. La precipitación de los sulfatos dobles de sodio y tierras raras se usa en la industria para la recuperación de estas últimas en las extracciones de mineral.

Los sulfatos y los sulfatos dobles no poseen otra importancia comercial que la de fuentes de obtención de otras sales. Unos y otros se transforman en hidróxidos por ebullición con álcalis; de los hidróxidos, previo lavado, se obtienen otras sales.

2.5 Compuestos Comerciales

Los principales compuestos de las tierras raras que se expenden en el comercio son los cloruros, fluoruros, óxidos y carbonatos. Se preparan a partir de las tierras raras del grupo del cerio tal como se extraen del mineral, de las tierras raras exentas de cerio (comercialmente denominadas "didimio") y de las sales parcialmente purificadas o muy puras de cerio y neodimio. Las composiciones típicas de las mezclas de tierras raras en sus sales comerciales se dan en la siguiente tabla:

Composición de las sales comerciales de tierras raras

	% de óxidos contenidos en la tierra			
	CeO ₂	<u>rara</u> Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ y otros
Sales de tierras raras de la monacita	48	6	19	0.5
Sales de tierras raras de la bastnesita	48	3.5	10	0.5
Sales céricas (comerciales)	97	3	3	3
Sales céricas (purificadas)	99.9	0.1	0.1	0.1
Sales de didimio de la monacita	1	11	38	1
Sales de didimio de la bastnesita	1	6.5	19	0.5
Sales de lantano (purificadas)	0.001	0.02	-	-
Sales de neodimio (75%)	0.2	15	75	1.8
Sales de neodimio (95%)	-	2.3	95	-

2.6 Usos de los compuestos

Los fluoruros y óxidos se utilizan en los núcleos de los carbones del alumbrado por arco en reflectores, proyecto -

res de películas, etc. Los cloruros o acetatos se usan en la impermeabilización de telas con jabones insolubles de los elementos de las tierras raras; como estos jabones no son fácilmente atacados por los álcalis, son más seguros para este uso que los jabones de aluminio. Los secantes para pinturas formulados con jabones de tierras raras tienen aplicaciones especiales, particularmente para acabados en caliente.

La industria del vidrio es un consumidor de importancia de las sales de tierras raras. Las sales céricas son buenos agentes de oxidación y se utilizan en la descoloración del vidrio, y las tierras coloreadas (neodimio y praseodimio) son buenos descolorantes físicos del hierro oxidado contenido en el vidrio. Los hidróxidos se usan en pequeña cantidad en descoloración y en cantidades considerables como absorbentes de la luz ultravioleta. Esta absorción se debe a las intensas bandas de absorción que presentan los elementos. Las sales de neodimio y praseodimio tienen colores característicos rojo azulado y verde, respectivamente, y se usan en objetos de fantasía y en vidrios de mesa. Aunque su costo es relativamente elevado, producen colores

muy hermosos y presentan dicroísmo. El uso de selenio con óxido de neodimio exalta el color y permite disminuir la proporción del óxido. Como los colores de neodimio y praseodimio son complementarios, deben utilizarse con una pureza no menor de 95% en la coloración de vidrio si se desea que resalten sus colores individuales. Las sales de neodimio se utilizan en colores para porcelana.

Las bandas de absorción de las sales de neodimio y praseodimio en la región amarilla del espectro absorben eficazmente la luz amarilla del sodio. Por esa razón, el óxido de didimio se utiliza en las gafas de los sopladores de vidrio y en ciertas gafas usadas en soldaduras. Con frecuencia se hacen lentes coloreados protectores de la luz solar con una pequeña cantidad de sales de didimio. Las lentes oftálmicas que contienen neodimio (Neofán) acentúan los colores de las señales (rojo, amarillo y verde) y a la vez son eficaces protectores de la luz solar.

Igual que el dióxido de titanio, se usan óxidos de didimio y neodimio, en condensadores de cerámica, que tienen preciosos coeficientes de temperatura de capacitancia.

Los óxidos de los elementos tienen extenso uso en el pulido de vidrios para espejos y en el de lentes de óptica oftálmica. Aunque su costo es considerablemente mayor que el de los pulidores corrientes, como el rojo de joyero, óxido de aluminio o sílice, pulen con mayor rapidez y producen superficies mejor pulidas. La mayor parte de las lentes oftálmicas se pulen en la actualidad por este procedimiento.

Las sales de las tierras raras impiden la coagulación de la sangre. Soluciones diluidas de cloruros de las tierras raras se usan en embalsamamientos. El sulfoisonicotinato de neodimio se utiliza como preventivo de las trombosis.

B. De los Reactivos Orgánicos.

1. Hidroxihidroquinona.- $C_6H_3(OH)_3$

La hidroxihidroquinona, llamada también 1,2,4 - trihidroxibenceno, es un sólido cristalino de color verde azulado a gris que funde a 134-135°C. Tiene un peso molecular de 126.1. Se disuelve rápidamente en agua para formar una solución café. También es soluble en alcohol y éter, pero es casi insoluble en cloroformo, benceno y disulfuro de carbono. El reactivo es sensible a la oxidación.

Preparación.- Añada 150 grs. de quinona a una mezcla de 400-500 grs. de anhídrido acético y 10 mls. de ácido sulfúrico concentrado. Mantenga la temperatura a 40-50°C y cuando toda la quinona esté disuelta, ponga la solución en una gran cantidad de agua. El triacetato precipita como un aceite, el cual se solidifica rápidamente. Hierva 50 grs. de triacetato con 100 mls. de alcohol metílico y 10 mls. de ácido sulfúrico durante una hora. Neutralice el ácido con una cantidad equivalente de carbonato de sodio y evapore el éter y el alcohol metílico en baño maría.

Cristalice el residuo en un secador al vacío.

Usos.- La hidroxihidroquinona es usada para determinar, además del cerio, al cobre, acero, mercurio, plata y vanadio.

2. Floroglucinol.- ($C_6H_6O_3$)

El floroglucinol consiste de cristales blancos o amarillos que se convierten en anhidros a $110^{\circ}C$. Tiene un peso molecular de 126.11. El compuesto se decolora por exposición a la luz, funde, cuando es anhidro a $216-219^{\circ}C$ si es calentado rápidamente y alrededor de $200^{\circ}C$, cuando se calienta lentamente. Es soluble en 100 partes de agua y 10 partes de alcohol. También es soluble en éter.

Preparación.- Añada 210 grs. (180 mls.) de ácido clorhídrico concentrado a 22.5 grs. del ácido 2,4,6, - trinitrobenzónico y posteriormente, 86 grs. de estaño en pequeñas porciones. La mezcla debe colocarse en un matraz equipado con un condensador de reflujo. Después que se añaden unos cuantos gramos de estaño, se inicia la reacción sumergiendo el matraz en agua caliente. El resto del estaño se agrega a través del condensador, a una velocidad tal que

permita que la acción se lleve a cabo con cierta rapidez; Caliente la mezcla en un baño de vapor por una hora para completar la reacción, entonces, elimine el estaño filtrando a través de lana de vidrio, mientras está aún caliente. Diluya el filtrado a exactamente 200 mls. y agregue hidróxido de sodio al 40 %, hasta que se forme un ligero precipitado permanente, añada entonces más hidróxido de sodio, hasta que la mezcla muestre reacción alcalina con el papel tornasol. Añada al filtrado 100 grs. de hielo en pedacitos y suficiente álcali para neutralizar el ácido libre y, enseguida, agregue 80 mls. de hidróxido de sodio al 40 %, diluya alrededor de 600 mls. y hierva a reflujo en atmósfera de dióxido de carbono por alrededor de 20 horas. Filtre, lave profusamente con agua hirviendo y concentre el filtrado por evaporación. Emplee ácido clorhídrico, hasta que el tornasol muestre que la solución se ha acidificado, enfríe a cero grados centígrados y filtre. Disuelva en agua caliente, filtre de nuevo y cristalice a cero grados centígrados.

Usos.- El floroglucinol es usado para la detección de -

cerio y de algunos otros elementos, tales como el acero, oro, cromo, mercurio, paladio y vanadio. Además, se usa en medicina; en la preparación de productos farmacéuticos, colorantes y resinas; y para la conservación de flores cortadas.

3. Pirocatecol.- $C_6H_4(OH)_2$

El pirocatecol, llamado también pirocatequín o catecol, es un sólido cristalino blanco, con peso molecular de 110.11, que se decolora cuando se expone al aire y a la luz. Se funde a 103-104°C y hierve a 240-245°C. Es capaz de sublimarse y se volatiliza con vapor. La composición se disuelve en 2.3 partes de agua y es soluble en alcohol, benceno, cloroformo y éter.

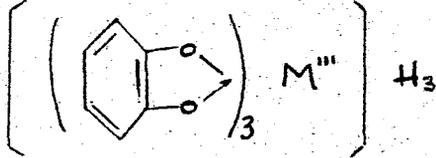
Preparación.- Disuelva 12.2 grs. de salicilaldehído en 100 mls. de solución normal de hidróxido de sodio a la temperatura ambiente y añada 142 grs. de agua oxigenada al 3%. Deje reposar la mezcla por 15-20 horas y añada unas gotas de ácido acético para neutralizar cualquier exceso de álcali, finalmente evapore la solución a una

sequedad completa en un baño de agua, bajo una presión reducida. Triture el sólido a un polvo fino y caliente casi a hervir con 50 mls. de tolueno. Viértalo en un papel filtro que se coloca en un embudo de cola larga, el tallo del cual pasa a través de un tapón dentro del matraz que contiene tolueno. Extraiga el producto calentando el matraz que contiene tolueno, después de un momento, de vuelta al fondo del matraz y deténgalo con un soporte de anillo. Hágase pasar agua fría en el matraz superior que actúa como un condensador y continúe la extracción por 5 horas.

Deje enfriar el tolueno y sáquelo del pirocatecol, el cual se separa como un sólido cristalino. Vuelva a moler la materia insoluble y repita la extracción con tolueno. Purifique destilando el producto crudo a presión reducida, recrystalice el destilado en cinco veces su peso de tolueno.

El pirocatecol, como otros compuestos polihidroxilados, forma compuestos de complejidad interna, en el cual el átomo de hidrógeno por uno del grupo hidroxilo, es reemplazado por el equivalente a uno de metal, que a su vez es -

coordinado al átomo de oxígeno del segundo grupo hidroxilo. Esto lleva a compuestos del tipo:



Usos.- Es empleado para la detección de aluminio, cerio, cobalto, columbio, hierro, molibdeno, nitrato, oxígeno, titanio, tungsteno y vanadio.

Determinación de oro, hierro, oxígeno y vanadio. Es empleado también como antiséptico; en fotografía; en colorantes y en teñido de pieles.

Muchos de los usos analíticos del pirocatecol están basados en la propiedad de estos ácidos de formar sales en soluciones alcalinas.

4. Pirogalol.- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$

El pirogalol, llamado también ácido pirogálico ó 1,2,3, - trihidroxibenceno, tiene un peso molecular de 126.11 y - consiste de cristales blancos inodoros que se vuelven grises en exposición al aire y a la luz, funde a 131-133°C y

hierve a 309°C. Un gramo del sólido se disuelve en 1.7 ml. de agua, 1.3 ml. de alcohol y 1.6 ml. de éter. Es ligeramente soluble en benceno, cloroformo y disulfuro de carbono.

El pirogalol reacciona con el oxígeno para formar un producto de oxidación color café. Por esta razón es necesario preparar las soluciones reactivas poco tiempo antes de su uso y utilizar agua destilada, hervida y libre de aire para este propósito.

El pirogalol utilizado para determinaciones cuantitativas debe ser ensayado por pureza, además de determinar el punto de fusión (131°C), el material debe ser probado por contaminantes inorgánicos. Lo anterior se lleva a cabo quemando un gramo de pirogalol en un crisol, previamente pesado, de platino o de cuarzo; el pirogalol debe sublimarse, sin dejar residuo. Para ensayar por ácido tánico se disuelven 2 gramos de pirogalol en 5 mls. de éter y debe obtenerse una solución clara, lo cual indica que no existe ácido tánico.

Usos.- En la detección de antimonio, bario, calcio, cerio, cobalto, columbio, cobre, oro, yodato, hierro, lantano, molibdeno, neodimio, nitrato, nitrito, osmio, praseodimio, estroncio, tantalio, torio, titanio y vanadio.

En la determinación de aluminio, antimonio, bismuto, ácido bórico, cadmio, monóxido de carbono, cerio, columbio, oro, yodato, hierro, molibdeno, nitrato, nitrito, oxígeno, plata, tantalio y titanio.

Se usa como coloide protector en la preparación de soluciones metálicas coloidales; en fotografía; en colorantes; en medicina (germicidas); y en procesos de grabado.

5. Acido Gálico.- $C_6H_2(OH)_3COOH \cdot H_2O$

El ácido gálico tiene una forma de prismas cristalinos, siendo incoloro o ligeramente amarillo. Es soluble en alcohol y glicerina y ligeramente soluble en agua y éter. Su punto de fusión es de 222-240°C y el de ebullición es de 1 694°C.

El ácido gálico es llamado también ácido 3,4,5 - trihidroxibenzóico, y tiene un peso molecular de 188.13.

Preparación.- El ácido gálico se obtiene fermentando un extracto de agallas, o bien, hirviendo este extracto con ácido sulfúrico diluido. Consiste de cristales blancos o café grisáceo pálidos y se obtiene normalmente como el monohidrato, pero pierde el agua de hidratación a 100-120°C. Funde a 240°C con descomposición. Un gramo del sólido se disuelve en 87 mililitros de agua, 3 mls. de agua hirviendo, 6 mls. de alcohol, 5 mls. de acetona y 100 mls. de éter y es insoluble en benceno y cloroformo.

Usos.- El ácido gálico es empleado para la detección de antimonio, bario, bismuto, calcio, cerio, cobre, disprocio, erbio, lantano, plomo, molibdeno, nitrato, praseodimio, plata, estroncio, talio, torio, titanio, uranio, vanadio e ytrio.

En la determinación de bismuto, cerio, cobre, nitrato, fósforo, plata, torio y titanio.

En fotografía; tintas de escribir; colorantes; en la manufactura de pirogalol; en la manufactura de papel; en farmacia; y en procesos de grabado y litografía.

6. 8-Hidroxiquinoleína.- (C₉H₇NO)

La 8-hidroxiquinoleína es un compuesto blanco cristalino que se oscurece cuando es expuesto a la luz. Funde a 74-76°C y hierve a 267°C. Es casi insoluble en agua y éter, pero es soluble en alcohol, acetona, cloroformo, benceno y soluciones acuosas de ácidos minerales. Tiene un peso molecular de 145.15

Usos.- Detección de aluminio, antimonio, arsénico, berilio, bismuto, cadmio, calcio, cobre, galio, magnesio, molibdeno, renio, torio, tungsteno, uranio, vanadio, zinc y zirconio.

Determinación de aluminio, antimonio, berilio, bismuto, cadmio, cerio, cromo, cobalto, columbio, cobre, galio, germanio, indio, hierro, lantano, plomo, litio, magnesio, molibdeno, níquel, fósforo, tierras raras, rutenio, silicón, torio, titanio, tungsteno, uranio, vanadio, zinc y zirconio.

También es usado en fungicidas.

Preparación.- Acido sulfo-quinolino: Ponga una cantidad

de quinoleína en un matraz y añada 10 tantos de ácido sulfúrico fumante. Caliente por 8 horas en un baño de agua; el final de la reacción es indicado cuando unas cuantas gotas del líquido, después de diluirlo en agua, no se pone turbio con el hidróxido de sodio. Vierta la mezcla de la reacción en una gran cantidad de agua y agregue un exceso de hidróxido de bario. Filtre el líquido amarillo. Hierva el precipitado amarillo con agua y combine el lavado con agua y el filtrado. Concentre la solución por calentamiento, primero sobre una flama libre y después en un baño de agua. Precipite el exceso de hidróxido de bario con ácido carbónico, filtre y evapore el filtrado hasta que esté completamente seco. Disuelva la sal de bario del ácido en agua hirviendo, filtre y evapore hasta que aparezcan cristales.

Para preparar el ácido libre, disuelva la sal de bario en agua o use la solución original de la sal de bario y agregue cuidadosamente ácido sulfúrico hasta que todo el bario se precipite. Filtre y concentre el ácido amarillo; filtre fuertemente en un baño de agua, hasta que los cristales del ácido aparezcan en la superficie del líquido.

Enfríe y recoja los cristales y lave varias veces con agua fría y después disuelva en la menor cantidad posible de agua caliente. El ácido puro se separa por enfriamiento.

8-Hidroxiquinoleína: Agregue el ácido sulfo-quinoleino pulverizado a 2-3 veces el peso del hidróxido de sodio al que se le ha agregado un cuarto de su peso de agua y después caliente cuidadosamente sobre una flama libre, moviendo la mezcla hasta que se funda. Al principio, la masa es verdosa-amarilla, y después el olor de quinoleína se nota. En este punto, interrumpa el calentamiento para prevenir la descomposición ulterior. Disuelva el fundido en ácido clorhídrico y separe con carbonato de sodio y luego vaporice la mezcla. La 8-hidroxiquinoleína es volatilizadada y se condensa en el receptor, como agujas incoloras.

8-Hidroxiquinoleína puede ser preparada por la Síntesis de Skraup.

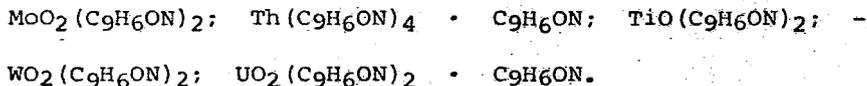
Preparación.- Ponga 5 gramos de o-nitrofenol, 8.3 grs. de o-aminofenol y 18 grs. de glicerol en un matraz de 500

mls. y mezcle perfectamente. Agregue lentamente 8.2 mls. de ácido sulfúrico concentrado. Ajuste el matraz a un condensador de reflujo y hierva el líquido suavemente por 5 horas, calentando en un baño de aceite. Remueva el o-nitrofenol no alterado con arrastre de vapor y añada al líquido que quedó en el matraz 12 grs. de hidróxido de sodio disuelto en agua. Agregue cuidadosamente carbonato de sodio, hasta que el líquido esté alcalino y destile nuevamente con arrastre de vapor. Mantenga el condensador lo suficientemente caliente para que escape vapor, sin condensador, al matraz que está enfriado con agua. continúe la destilación hasta que 500-600 mls. de agua hayan pasado por arriba. Enfríe el destilado, filtre el producto y seque al vacío.

La producción puede ser aumentada un poco más extrayendo el filtrado con éter. Cristalice el producto, a partir de alcohol a la temperatura , agregando cuidadosamente agua, a partir de ligrofna a 70-90°, usando 9 mls. de solvente por cada gramo de sólido.

Reacciones Analíticas de la 8-hidroxiquinoleína. - Fue in-

troducida como reactivo analítico por Hahn y Ber en 1926-1927 y ha probado ser uno de los reactivos analíticos más valiosos descubiertos hasta ahora. Es muy soluble en alcohol y ácido acético con metales de productos insolubles y sales complejas altamente coloreadas. Estos complejos tienen la fórmula general $M^{+n} (C_9H_6ON)_n$, los hidroxiquinolatos de molibdeno, torio, titanio, tungsteno y uranio corresponden a esta fórmula. Las fórmulas para estos complejos son:



Muchos investigadores han estudiado el uso de la 8-hidroxiquinoleína como reactivo analítico y han desarrollado separaciones y determinaciones valiosas. Generalmente, la 8-hidroxiquinoleína precipita los mismos metales que el hidróxido de amonio, éstos incluyen: magnesio, aluminio, hierro, cromo, titanio, zinc, torio, lantano, molibdeno, galio, uranio, berilio, vanadio, tungsteno, indio, columbio, manganeso, cobalto, bismuto, cobre, cadmio y plomo.

A despecho de la no especificidad del reactivo, hay muchas aplicaciones útiles en los procedimientos analíticos; en muchos casos los elementos son completamente precipitados a un pH definido, pero solubles a otros valores de pH así, por un apropiado control de la acidez pueden efectuarse muchas separaciones importantes. Se ha estudiado la importancia de la concentración del ion hidrógeno en la determinación y separación de metales por medio de la 8-hidroxiquinoleína. Este resultado combinado con los de Fleck y Ward, se presentan en la siguiente tabla:

<u>Metal</u>	<u>pH al cual comienza la precipitación</u>	<u>Rango en el cual la precipitación es completa</u>
Aluminio	2.8	4.2-9.8
Antimonio	1.5
Bismuto	3.5	4.5-10.5
Cadmio	4.0	5.4-14.6
Calcio	6.1	9.2-13
Cerio (III)	débilmente básico
Cromo (III)	----	ligeramente básico
Cobalto	2.8	4.2-11.6
Cobre	2.2	5.3-14.6
Galio	entre 6-8
Indio	ácido acético-acetato de sodio
Hierro (III)	2.4	2.8-11.2
Plomo	4.8	8.4-12.3
Magnesio	6.7	9.4-12.7
Manganeso	4.3	5.9-10
Molibdeno	3.6-7.3

<u>Metal</u>	<u>pH al cual comienza la precipitación</u>	<u>Rango en el cual la precipitación es completa</u>
Níquel	2.8	4.3-14.6
Paladio	HCl diluido
Torio	3.7	4.4-8.8
Titanio	3.5	4.8-8.6
Tungsteno	5.0-5.7
Uranio	3.1	4.1-8.8
Vanadio	ácido acético-acetato de sodio
Zinc	2.8	4.6-13.4
Zirconio	ácido acético-acetato de sodio

* A pH de 12-13 los precipitados de aluminio, níquel, manganeso, titanio, uranio, torio y bismuto se redisuelven.

Los metales pueden ser diluidos en tres grupos, dependiendo de sus características de precipitación en soluciones de diferentes rangos de pH. Estos son:

(a) Grupo ácido acético-acetato: variando las cantidades de ácido acético y acetato, el pH de una solución puede ser ajustado a cualquier valor entre 2 y 6. En algunos procedimientos puede tener ventaja reemplazar el acetato de sodio con acetato de amonio.

(b) Grupo del hidróxido de amonio: el pH de una solución puede ser ajustado a cualquier valor entre 6 y 10, utilizando hidróxido de amonio y ácido tartárico o tartrato de sodio.

(c) Grupo del hidróxido de sodio: el hidróxido de sodio es utilizado en lugar del hidróxido de amonio, para obtener valores de pH más altos.

Los metales completamente precipitados en soluciones de ácido acético-acetato son: aluminio, galio, indio, zinc, cadmio, mercurio, cobre, plata, níquel, paladio, cobalto, hierro, molibdeno, tungsteno, uranio, columbio, tántalo, protoactinio, titanio, zirconio, hafnio y torio. Los metales precipitados incompletamente son: escandio, ytrio, lantano, actinio, vanadio, cromo, manganeso, rutenio, rodio, osmio, iridio, oro, talio, estaño y antimonio.

Los metales que son completamente precipitados de soluciones amoniacales son: berilio, magnesio, escandio, ytrio, lantano, actinio, titanio, zirconio, hafnio, sodio, columbio, tántalo, protoactinio, uranio, manganeso, hierro, cobre, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, talio e indio. Aquellos que son incompletamente precipitados son: calcio, estroncio, bario, radio, vanadio, cromo, molibdeno y tungsteno. El cobre, magnesio, zinc y cadmio son completamente precipitados en una solución de hidróxido de sodio,

Métodos de Determinación.- Los metales pueden ser determinados gravimétricamente, volumétricamente o colorimétricamente después de su precipitación con 8-hidroxiquinoleína. Aunque no puede establecerse un método general de precipitación adecuado para todas, si pueden ser dadas varias sugerencias útiles.

1- Es necesario un exceso del reactivo para la completa precipitación. En una solución de ácido acético, el exceso se indica por la aparición de un color amarillo y en una solución alcalina por un color amarillo-naranja. Una desventaja en el uso de la 8-hidroxiquinoleína como precipitante, es su ligera solubilidad en agua y para prevenir precipitación del reactivo, el exceso utilizado debe ser muy pequeño. Por esta razón, es importante observar de cerca el color de la solución durante la precipitación.

La 8-hidroxiquinoleína es soluble en alcohol, acetona y ácido acético y, generalmente, se disuelve en uno de estos solventes cuando es usado como precipitante. Para precipitar metales de soluciones alcalinas, se usa una solución alcohólica al 2-4 % y para soluciones ácidas se

usa una solución de acetato de 8-hidroxiquinoleína. Cuando la precipitación debe llevarse a cabo en una solución neutral, se recomienda una solución de acetona del reactivo.

2- Como regla general, las soluciones se calientan entre 60-70°C por 5 minutos para facilitar la cristalización y coagulación del precipitado.

3- Frecuentemente, el filtrado obtenido durante la filtración del hidroxiquinolato se vuelve turbio; esto es causado generalmente por una baja solubilidad del reactivo en soluciones frías, pero puede ser causado por una insuficiente cantidad de 8-hidroxiquinoleína. Si el filtrado no se aclara al calentarlo, debe ser agregado más reactivo.

4- El precipitado generalmente es lavado en agua caliente, hasta que los lavados son incoloros, pero en algunos casos, es necesario usar soluciones especiales para lavar.

5- El exceso de 8-hidroxiquinoleína es fácilmente removido, añadiendo amoníaco al filtrado y evaporándolo.

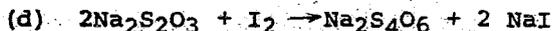
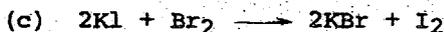
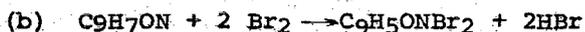
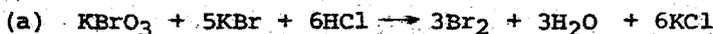
El precipitado del hidroxiquinolato metálico, puede ser tratado en una gran variedad de formas para la determinación final del metal. Han sido usados procedimientos gravimétricos, volumétricos y colorimétricos.

Métodos Gravimétricos.- Generalmente, los hidroxiquinolatos tienen una composición definida y pueden ser pesados directamente después de segar a 105°C. En algunos casos el complejo retiene algo de agua de la hidratación, y si la composición del hidrato no es conocida, o si el compuesto es inestable, el complejo puede ser calentado a 130-140°C y pesado como el compuesto anhidro. Algunas veces es preferible mezclar el precipitado con ácido oxálico y quemarlo a óxido metálico.

Métodos Volumétricos.- Un número de métodos volumétricos para la determinación de metales con 8-hidroxiquinoleína, han sido propuestos. La 8-hidroxiquinoleína reacciona prontamente y cuantitativamente con bromo, para formar 5,7-dibromo-8 hidroxiquinoleína. Esta reacción ha sentado las bases para un método provechoso, para determinación de metales después de la precipitación con 8-hidroxiquino-

leína. El hidroxiquinolato se disuelve en ácido clorhídrico, tratado con bromuro de potasio y un exceso de una solución estándar de bromuro de potasio. Después de añadir yoduro de potasio, el exceso de bromato es determinado volumétricamente con tiosulfato estándar.

Las ecuaciones para las reacciones son:



Del volumen de la solución de bromato usada, la cantidad de metal puede ser calculada. Los metales pueden ser determinados por precipitación con 8-hidroxiquinoleína y determinar en el precipitado la cantidad de 8-hidroxiquinoleína, volumétricamente con una solución estándar de bromato-bromuro.

Otros métodos están basados en la oxidación cuantitativa de la porción orgánica del hidroxiquinolato precipitado con soluciones de permanganato estándar o sal cérica.

Los métodos acidimétricos están basados en el hecho de que cuando un catión bivalente es precipitado con 8-hidroxiquinoleína, 2 moles de ácido son liberadas, o con cationes trivalentes, 3 moles de ácido están formadas. El ácido liberado es medido volumétricamente con bases estándar para dar una medida indirecta de la cantidad de metal precipitado.

Métodos Colorimétricos.- Muchos de los hidroxiquinolatos son solubles en cloroformo, para formar soluciones de color fuerte. Las comparaciones colorimétricas directas son posibles, extrayendo los complejos con cloroformo.

Las soluciones de cloroformo contienen arriba de 20 mgs. de hidroxiquinolatos de hierro, aluminio, bismuto, cobalto, níquel y cobre por litro y muestran poca o ninguna desviación de la Ley de Beer y, de este modo, puede ser usada para comparaciones colorimétricas precisas.

Un número de metales, especialmente aluminio, galio, indio y zinc producen hidroxiquinolatos, los cuales son fuertemente fluorescentes en una solución de cloroformo y

esta propiedad puede ser usada para determinaciones fluorométricas.

Los métodos colorimétricos indirectos han probado ser, generalmente, más provechosos que los métodos directos. Los métodos indirectos son aplicados en una variedad de formas, después que el hidroxiquinolato ha sido recogido por filtración, lavado y libre del exceso del reactivo.

1. La hidroxiquinoleína en la precipitación puede ser unida a un compuesto diazo, para formar un tinte de color intenso. El color del tinte es pues comparado con uno estándar preparado similarmente.

2. La 8-hidroxiquinoleína en una solución básica que reduce los ácidos fosfotungstéico, molibdotungstéico y el fosfotungstenmolibdéico, para formar una solución azul, la cual puede ser comparada con una estándar preparada de manera similar.

3. Un color verde se obtiene cuando cierto hidroxiquinolato precipita y se disuelve en ácido diluido y se trata con una solución de cloruro férrico. Este color es com-

veniente para una comparación colorimétrica. Este procedimiento puede ser modificado convirtiendo el precipitado a un hidroxiquinolato férrico, el cual es filtrado y disuelto en alcohol. El color verde-negro que resulta, puede ser usado para una comparación colorimétrica.

4. Algunos metales como el magnesio pueden ser determinados indirectamente por un método colorimétrico, el cual depende de la ligereza del color de una solución de 8-hidroxiquinoleína, cuando el metal es agregado y precipitado como el hidroxiquinolato. Una parte de 8-hidroxiquinoleína es removida en la formación de hidroxiquinolato, y la cantidad es proporcional a la cantidad de metal presente.

7. Acido Beta-Naftóico.- ($C_{10}H_7-CO_2H$)

El ácido beta-naftóico, llamado también ácido naftalen-2-carboxílico, tiene un peso molecular de 172.17. Con una forma de lámina o agujas, presenta un color blanco. Tiene un punto de fusión de 184-185°C y un punto de ebullición arriba de los 300°C. Es soluble en alcohol y éter y es poco soluble en agua caliente.

Preparación.- Disuelva 184 grs. de hidróxido de sodio en 300 ó 400 mls. de agua en un matraz de 3 lts. de capacidad, y agregue suficiente hielo para tener un volumen total de 1.5 lts. Enfríe la mezcla abajo de cero grados centígrados, por medio de un baño de hielo y pase cloro a la solución, hasta que quede neutra. La mezcla debe mantenerse fría durante la adición del cloruro. Agregar 34 grs. de hidróxido de sodio disuelto en 50 mls. de agua. Calentar la solución a 55°C y agregar 85 grs. de metil-beta-naftilcetona y agitar vigorosamente hasta que empiece la reacción exotérmica y mantener la temperatura en 60 ó 70°C, por medio de un baño de hielo, hasta que la temperatura no tienda a elevarse. Usualmente esto requiere aproximadamente 30 ó 40 minutos. Agitar la solución por un -

tiempo adicional de 30 minutos y agregar 50 grs. de bisulfito de sodio en 200 mls. de agua, para eliminar el exceso de hipoclorito. Transfiera la mezcla a una vaso de 4-litros y acidifíquela con 200 mls. de ácido clorhídrico concentrado. Filtrela a través de un embudo Buchner, lave con agua y remueva toda el agua posible por medio de succión. Seque el producto crudo y recristalice con 600-mls. de alcohol al 95%.

Usos.- El ácido beta-naftóico es empleado para la detección de cerio.

8. Acido Oxálico- ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$).

El ácido oxálico es un sólido cristalino incoloro con un peso molecular de 126.07. Tiene un punto de ebullición de 1 653°C y un punto de fusión de 187°C. Es soluble en agua (1 gr. se disuelve en 2.5 mls. de alcohol frío) y en éter (1 gr. se disuelve en 100 mls.), pero es insoluble en benceno y cloroformo.

Precipitación de los iones metálicos.- El ácido oxálico es frecuentemente usado en Química Analítica como un pre-

cipitante de múltiples cationes y los cuales reaccionan para formar oxalatos insolubles. Cuando el oxalato de amonio es agregado a una solución ligeramente alcalina, conteniendo un pH de 8 aproximadamente y la cual contiene todos los cationes, los que a continuación se mencionan, son completamente precipitados: calcio, estroncio, escandio, ytrio, lantano, las tierras raras, actinio, hierro, oro, bismuto, indio, columbio y tantaló. Los siguientes son precipitados incompletamente: litio, berilio, magnesio, bario, radio, titanio, zirconio, hafnio, torio, manganeso, cobalto, níquel, mercurio y talio. Y los siguientes pueden ser precipitados sólo bajo ciertas condiciones: vanadio, tungsteno, carbón, fósforo, y arsénico.

Agregando oxalato de amonio a una solución que ha sido acidificada hasta azul de timol (pH 3-4), y que contenga todos los elementos, los siguientes son precipitados completamente: calcio, estroncio, escandio, ytrio, lantano, tierras raras, actinio, torio y oro. Y los siguientes, son precipitados incompletamente bajo ciertas condiciones: bario, tantaló, manganeso, cobalto, níquel, cobre, plata, zinc, cadmio, estaño y bismuto.

Usos.- Se emplea para la detección de cerio e ytrio y en la determinación del cerio. Además es usado en colorantes, en el blanqueo de la paja y linternas; en el lavado del carbón, como reactivo analítico; como agente limpiador en la elaboración de cerveza; en fotograbado y litografía; en lavanderías como agente anticloro.

Acido Succínico.- $(\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})$

Es un compuesto cristalino incoloro o blanco con un peso molecular de 118.09. Tiene un punto de fusión de 189-190°C y un punto de ebullición de 235°C. Es soluble en agua (1 gr. del sólido se disuelve en 13 mls. de agua fría o en 1 ml. de agua caliente), en alcohol (1 gr. se disuelve en 18.5 mls. y en 6.3 mls. de alcohol metílico), en acetona y éter (1 gr. se disuelve en 36 mls. y en 113 mls., respectivamente).

Preparación.- El reactivo se prepara por hidrólisis del éster succínico. La pureza del éster es determinada por el hecho de que es destilado en un rango de temperatura de 0.2°C. La hidrólisis es llevada a cabo por ebullición del éster durante 4 horas con agua, conteniendo unas pequeñas gotas de ácido nítrico en un matraz equipado con

condensador de reflujo. La solución resultante es evaporada hasta que aparecen los cristales y el producto es recristalizado con agua destilada y secado en aire a peso constante.

Usos.- Se emplea en la detección del cerio y del ytrio, además, de que ha sido usado para la estandarización de soluciones en alcalimetría. También tiene aplicaciones en Medicina; en la fabricación de lacas y colorantes; y en fotografía.

10. Acido Salicilico.- ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$)

Llamado también ácido o-hidroxibenzoico, se presenta en forma de cristales blancos inodoros, los cuales gradualmente se van decolorando en presencia de la luz solar. El compuesto tiene un punto de fusión de $157-159^\circ\text{C}$ y un punto de sublimación de 76°C . Cuando el ácido es calentado rápidamente a una presión atmosférica ordinaria, se descompone en fenol y bióxido de carbono. Es soluble en agua (1 gr. se disuelve en 460 mls. de agua fría y en 15 mls. de agua caliente), en alcohol (1 gr. se disuelve en 2.7 mls.), en acetona y cloroformo (1 gr. en 3 mls. y en 42 mls.), y en éter y benceno (1 gr. en 3 mls. y 135 mls. respectivamente).

Preparación.- El ácido salicílico es obtenido por tratamiento de una solución caliente de fenato sódico con dióxido de carbono y acidificando la sal sódica formada. Es purificado por sublimación.

Usos.- Se emplea para la detección de cerio. Además, es usado como conservador; en colorantes; en perfumes, en Medicina; para evitar la prevulcanización en compuestos de caucho.

Acido Tánico.- ($C_{76}H_{52}O_{46}$)

El ácido tánico, llamado también tanino o ácido galotánico, es un éster pentadigalóico derivado de la glucosa. - El tanino usado comercialmente contiene aproximadamente un 10% de agua. Se encuentra en la corteza y en los frutos de muchas plantas, especialmente en las especies del roble. El tanino es un polvo amorfo brillante de color amarillo a café, y presenta un olor característico y un sabor astringente. Cuando es expuesto al aire y a la luz, se va oscureciendo gradualmente. Si se calienta a 210-215°C se descompone en pirogalol y en dióxido de carbono. Es soluble en agua y glicerol, muy soluble en alcohol y

acetona y prácticamente insoluble en benceno, cloroformo, éter y tetracloruro de carbono.

Pureza del tanino.- El tanino comercialmente usado, frecuentemente es impuro y no es usado como agente analítico, para asegurar su exactitud en separaciones cuantitativas, es esencial que el reactivo esté sujeto a pruebas de pureza, especialmente para metales, azúcar y dextrina y estas pruebas son las siguientes:

a) Impurezas inorgánicas: Colocar 4 grs. de tanino en un crisol y colocarlo a fuego. El residuo no debe tener un peso mayor de 5 mgs. Disolver el residuo en 2 mls. de ácido acético, diluir 8 mls. de agua y filtrarlo. Agregar al filtrado una solución acuosa saturada de sulfuro de hidrógeno. Si aparece un color más fuerte que el perla, la muestra no sirve para uso analítico.

b) Azúcar y Dextrina: Mezcle 10 mls. de una solución 1-5 de tanino y agua con 10 mls. de alcohol etílico (85% en peso). La mezcla deberá quedar perfectamente clara después de una hora, posteriormente, agregue 5 mls. de éter. No deberá aparecer ninguna turbidez.

c) Contenido de Agua: Cuando el tanino es secado a peso constante a 100°C, la pérdida en peso no deberá exceder de un 12%.

Reacciones Analíticas del Tanino.- El tanino reacciona con un gran número de cationes y aniones para formar productos que son usados en análisis cuantitativo y cualitativo. El reactivo es excelente para la detección de titanio, hierro, columbio, tantaló, plata, oro, uranio, mercurio, molibdatos y fosfatos. En análisis cuantitativo el tanino es muy usado para la separación y determinación de muchos metales, incluyendo el columbio, tantaló, titanio, aluminio, berilio, uranio, molibdeno, tungsteno, galio, germanio. Muchos otros metales como el zirconio, el bismuto, antimonio y estaño son parcialmente precipitados como sólidos blancos, los cuales son muy solubles en ácidos diluidos. Otros metales como el cobre, el magnesio, tierras alcalinas, manganeso, cadmio, zinc, cobre, níquel, platino, cerio, torio y las tierras raras no dan reacción con el tanino o reaccionan solamente con la adición de un álcali.

El uso del tanino en la Química Analítica está basado en el hecho de que una solución de tanino con ácido galotánico

co es esencialmente una suspensión coloidal de partículas cargadas negativamente, las cuales son capaces de flocular las partículas cargadas positivamente de ciertos compuestos inorgánicos.

En una serie de investigaciones del análisis de columbio y tantalio y sus minerales asociados, se han encontrado que ciertos metales pueden ser clasificados en grupos, dependiendo de su precipitación con tanino. En el grupo "A" están incluidos el tantalio, el columbio y el titanio, los cuales son precipitados por el tanino, a partir de una solución débilmente ácida de oxalato, la cual es saturada medianamente con cloruro de amonio. Los metales del segundo grupo, grupo "B", que incluyen el uranio, zirconio, torio, hafnio, aluminio, cromo, galio y hierro, son precipitados por el tanino en una solución neutra de tartrato, conteniendo un acetato alcalino. El manganeso, berilio y las tierras raras, que están dentro del tercer grupo (grupo "C"), son precipitados por tanino, a partir de una solución amoniacal de tartrato.

12. Acido Tartárico.- $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$

Presenta una forma de cristales transparentes incoloros o

blancos y tiene un sabor fuertemente ácido. Tiene un punto de fusión de 169-171°C. Es soluble en agua (1 gr. se disuelve en .75 ml.), en alcohol (1 gr. en 3 mls.), en alcohol metílico (1 gr. en 1.7 mls.) y en éter (1 gr. en 250 mls.), es insoluble en cloroformo.

El ácido tartárico se obtiene a partir de las heces del vino que contienen crémor tártaro y tartrato cálcico, las cuales se tratan con suficiente lechada de cal para convertir al crémor tártaro en tartrato cálcico, el cual es disociado por el ácido sulfúrico; se filtra la solución y se obtiene el ácido tartárico por cristalización.

Usos.- Se emplea en la detección de cerio.

Además, tiene uso en curtidos; bebidas efervescentes, preparaciones de levadura; cerámica; galvanoplastia; preparaciones medicinales efervescentes; industria textil, coloreado de metales.

3. Acido Antranílico.- $H_2N-C_6H_4-CO_2H$

El ácido antranílico, llamado también ácido aminobenzóico es un compuesto cristalino de color blanco o amarillo pá-

lido. Tiene un sabor algo dulce, un punto de fusión de 144-146°C y peso molecular de 137.13. Es escasamente soluble en agua fría, pero es más bien soluble en agua caliente, alcohol y éter. En soluciones de alcohol, éter y particularmente glicerol muestra una fluorescencia violácea.

Preparación.- Disuelva 40 grs. de hidróxido de sodio en 200 mls. de agua, enfríe y congele la mezcla a 50°C, después añada gradualmente y con movimiento 10.6 mls. (32 grs.) de bromo. Mezcle 29.6 grs. de ftalimida con agua para formar una pasta espesa y añádala a la solución de bromo-hidróxido de sodio. Remueva la solución de la mezcla congelada y permita que llegue a una temperatura ambiente. Después, agítelo en 24 grs. de hidróxido de sodio en polvo y caliente a 80°C y filtre. Enfríe el filtrado y añada 110 mls. de ácido clorhídrico concentrado hasta que el líquido sea neutro y precipite el ácido antranílico añadiendo 30 mls. de ácido acético glacial. Filtre, lave el precipitado con agua y seque con un desecador. -- Cristalice con agua caliente, añadiendo un poco de carbón animal.

Usos.- Se emplea en la detección de cerio. Además, se usa en la fabricación de colorantes, drogas, perfumes y productos farmacéuticos.

14. dl-Fenilalanina.- $C_9H_{11}O_2N$

La dl-fenilalanina, llamada también ácido amino-beta-fenilpropiónico, se obtiene como hojas cristalinas a partir de alcohol acuoso. Tiene un punto de fusión de 271-273°C, un peso molecular de 165,19 y se sublima con descomposición parcial. Es moderadamente insoluble en agua fría y soluble muy ligeramente en alcohol hirviendo y es insoluble en éter.

Preparación.- Disuelva 50 grs. de ácido bencilmalónico en 250 grs. de éter anhidro y añada gradualmente 50 grs. de bromo. Deje reposar la mezcla 30 minutos, después de que añada el bromo. Agite la solución de éter con un poco de agua y gradualmente añada ácido sulfúrico hasta que desaparezca el color rojo del bromo. Separe la capa de éter, lave con un poco de agua y evapore cuidadosamente.- Cristalice el residuo sólido con 250 mls. de benceno caliente.

Caliente el ácido bencilbromomalónico en un baño de aceite a 125-130°C por 30-45 minutos. El residuo es un aceite amarillo, el cual no cristaliza, inclusive a baja temperatura. Este consiste esencialmente de ácido fenil- α -bromopropiónico. Lave con agua, disuelva en éter y seque sobre sulfato de sodio anhidro. Destile el éter y disuelva el residuo aceitoso en 5 veces su volumen de amoniacoacuoso al 25%. Deje reposar 3-4 días a la temperatura ambiente o caliente en un tubo sellado por 3 horas a 100°C. Evapore cuidadosamente la solución amoniacal hasta secarla completamente. Hierva el residuo con alcohol absoluto para disolver el bromuro de amonio y cristalice el residuo de dl-fenilalanina, a partir de agua caliente.

La dl-fenilalanina también puede ser preparada calentando ácido fenilpiroracémico con amoniaco concentrado bajo reflujo, para obtener la amida de fenacetilfenilalanina. Este compuesto es hidrolizado con ácido clorhídrico diluido o hidróxido de sodio a fenacetilfenilalanina y éste se convierte a dl-fenilalanina por calentamiento con ácido clorhídrico concentrado en un tubo a 250°C.

Usos.- Se emplea para la detección del cerio.- También

tiene uso bioquímico y en investigación de la nutrición.

15. Anilina.- $C_6H_5-NH_2$

La anilina es un líquido incoloro, al que se le llama también aminobenceno o fenilamina. Es incoloro cuando está recién destilado, pero oscurece cuando se expone a la luz y al aire. Tiene un olor característico y un sabor a quemado. Hierve a $183^{\circ}C$ y tiene un peso específico de 1.022. Es soluble en agua (1 gr. se disuelve en 28.6 mls. de agua fría y 15.7 mls. de agua hirviendo). Es miscible en alcohol, benceno, cloroformo y muchos otros solventes orgánicos. Reacciona en forma neutral, pero muestra propiedades decididamente básicas.

Precipitación de Metales.- La anilina reacciona con soluciones acuosas de varias sales metálicas para producir precipitados de los hidróxidos metálicos. Se reporta que el titanio, el aluminio, el cromo, el zirconio, el cerio, el torio y el hierro férrico son precipitados cuantitativamente con anilina, mientras que el magnesio, calcio, estroncio, manganeso y el ion ferroso no son precipitados.- La anilina ha sido usada para la precipitación de torio,-

cerio, y en métodos usados para la separación de torio, a partir de lantano y de praseodimio y zirconio del lantano.

Usos.- Se emplea en la determinación de cerio. También es usado en colorantes, teñidos, estampados de calicó, como acelerador de la vulcanización, en pinturas y barnices, perfumería y productos farmacéuticos.

16. Bencidina.- ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$)

La bencidina o para-diaminodifenilo es un polvo cristalino blanco o ligeramente rojo, el cual se oscurece al exponerlo al aire y la luz. Su punto de fusión es de $115-120^\circ\text{C}$ si su calentamiento es despacio y de 128°C si se efectúa rápidamente, y su punto de ebullición es de 400°C . Es ligeramente soluble en agua fría, pero muy soluble en agua caliente, alcohol y éter.

Las aplicaciones analíticas de la bencidina dependen de tres características de la molécula de bencidina: su susceptibilidad a la oxidación; su habilidad para formar complejos con sales metálicas; y la calidad de sus sales formadas.

Preparación.- Disuelva 92 grs. de hidrazo benceno en la menor cantidad posible de éter y agregue gota a gota y agitando a 100 mls. de ácido clorhídrico enfriado con hielo, en una proporción de 1 a 1 y agregue 50 mls. de ácido clorhídrico concentrado. Deje reposar la mezcla durante 30 minutos. El hidrocioruro de benceno que precipita, es filtrado mediante succión y lave, primero con ácido clorhídrico 1 a 1 y después con un poco de éter. El producto se purifica disolviéndolo en agua caliente y es recristalizado agregando ácido clorhídrico a la solución ligeramente enfriada.

La base libre se obtiene agregando un pequeño exceso de solución de hidróxido de sodio concentrado a la solución de hidrocioruro de bencidina no muy concentrada en agua tibia que contenga una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y, posteriormente, enfriarla rápidamente a 15-20°C. Filtrar el precipitado mediante succión y realice lavados con agua hasta que quede libre de álcalis.

Usos.- Se emplea para la detección del cerio. Además, tiene aplicaciones en síntesis orgánicas; fabricación de-

colorantes; detección de manchas de sangre; como agente para dar rigidez a los productos de caucho.

17. Bencilamina ($C_6H_5-CH_2-NH_2$)

Es un líquido incoloro que tiene una reacción fuertemente alcalina. Tiene un peso molecular de 107.15; un peso específico de 0.983; y su punto de ebullición es de 184°C. Es soluble en agua, alcohol y éter.

Preparación.- Haga pasar amoniaco anhidro en alcohol absoluto hasta que se obtenga un 15% de solución, después agregue una cantidad de cloruro de bencilo para que la preparación de amoniaco y cloruro de bencilo sea 20 a 1. Deje reposar la mezcla 5 días a temperatura ambiente y caliente suavemente en un baño de agua en un matraz equipado con condensador de reflujo. Filtre el cloruro de amonio, el cual se separa para prevenir explosiones y continúe calentando hasta que sea eliminado todo el amoniaco.- Mezcle el residuo con agua, 2 ó 3 veces su volumen, caliente en un baño de agua y acidifique con ácido clorhídrico diluido. Caliente hasta cerca del punto de ebullición y agregue agua caliente. Filtre el residuo, el cual consis

te de tribencilamina. Filtre y lave con agua caliente. - Evapore el filtrado hasta la mitad de su volumen y déjelo reposar. Filtre los cristales blancos de dibencilamina y lávelos con agua fría, evapore el filtrado hasta cerca de la sequedad, enfríe, agregue hidróxido de sodio concentrado y extraiga la bencilamina con éter. Seque el extracto con una gran cantidad de hidróxido de sodio y destile con éter. El reactivo se recupera en la destilación. El producto es purificado en una segunda destilación.

Usos.- Es empleado para la determinación de cerio, neodimio y praseodimio. Además, es usado en diversas síntesis orgánicas.

18. Dimetilanilina $C_6H_5-N(CH_3)_2$

Es un líquido de color amarillento a café. Su punto de ebullición es de 192-194°C y tiene un peso específico de 0.956. Tiene un peso molecular de 121.18 y es insoluble en agua, pero soluble en alcohol y cloroformo.

Preparación.- Coloque 20 grs. de anilina en una vaso de precipitados y agregue ácido clorhídrico concentrado gota-

a gota, hasta que una gota de la mezcla cambie el papel - de metil violeta a verde. Enfríe rápidamente moviéndolo - y fíltrelo. Coloque 20 grs. de hidrocioruro de anilina - anhidro en un tubo de vidrio de pared delgada y agregue - una mezcla de 15 grs. de anilina y 22 grs. de alcohol metil - lico. Selle el tubo y caliente gradualmente a 150°C du - rante 2 horas y, posteriormente, hasta 180 ó 200°C durante 6 horas más. Deposite el contenido del tubo en un matraz de separación y agregue un exceso de hidróxido de sodio. - Ponga un poco de éter y quite la capa superior. Extraiga la porción acuosa inferior con pequeñas cantidades de é - ter y entonces, deshidrate la solución de éter con hidró - xido de potasio sólido y filtre y elimine el éter en un - baño de agua. Caliente el residuo con 25 grs. de anhídri - do acético durante una hora y, posteriormente, destile. - Recoja la porción correspondiente a los 190-200°C.

Usos.- Se emplea para la determinación de cerio, neodi - mio y praseodimio. También es usado en productos inter - medios de colorantes y en diversas síntesis orgánicas.

19. Difenilamina ($C_6H_5-NH-C_6H_5$)

Llamado también fenilaminilina, tiene un peso molecular de 169.22 y un punto de ebullición de $302^{\circ}C$. Se presenta en forma de cristales sólidos incoloros o blancos que funden a 53 ó $54^{\circ}C$, y que van decolorándose si son expuestos a la luz. Es insoluble en agua, pero soluble en alcohol etílico y propílico (un gramo del sólido se disuelve en 2.2 mls. y 4.5 mls., respectivamente). Es también soluble en benceno, éter, disulfuro de carbono y ácido acético glacial.

Preparación.- Mezcle 10 grs. de acetanilida, 5 grs. de carbonato de potasio anhidro y 20 grs. de bromobenceno con un poco de yoduro cuproso en una solución de nitrobenceno y ponga a reflujo durante 15 horas. Destile el líquido café oscuro hasta que el nitrato de benceno no pase más. El residuo aceitoso color café contenido en el matraz consiste de derivados acetílicos de la definalanina. Disuelva en éter, filtre y seque con cloruro de calcio. Remueva el éter en un baño de agua y recristalice el residuo con alcohol. Disuelva los cristales en 30 mls. de al

cohol e hidrolize con 30 mls. de ácido clorhídrico concentrado durante 2 ó 3 horas. Destile con vapor. El aceite amarillento que pasa solidifica en el condensador.

Usos.- Se emplea en la detección de cerio. Además, es empleado en síntesis orgánicas y colorantes.

20. Etilendiamina.- $(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$

Es un líquido volátil incoloro, alcalino con olor a amoníaco, al cual se le denomina también 1,2-Diaminoetano, cuyo peso molecular es de 60.10. Tiene un peso específico de 0.898 y un punto de ebullición de 116°C. Es soluble en agua y en alcohol, ligeramente soluble en éter e insoluble en benceno.

Preparación.- La etilendiamina se obtiene calentando el dicloruro de etileno y el amoníaco con una subsiguiente destilación. El producto es purificado mediante una recristalización.

Usos.- Se emplea en la detección de cerio. Además, es usado como disolvente de la albumina y la fibrina; en Me

dicina como neutralizante de la acidez de aceites; en la preparación de soluciones de caseína y goma laca; como estabilizador del latex de caucho; en lubricantes textiles- en colorantes; y en la depilación de pieles.

21. Acido Sulfanílico.- ($\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$)

El ácido sulfanílico, al cual se le denomina también ácido aminosulfónico o ácido para-aminobencensulfónico, es un sólido cristalino blanco. Carboniza a $280-300^\circ\text{C}$ sin fundir. Se disuelve ligeramente en agua (90 partes de agua fría o 15 de agua caliente), y también es ligeramente soluble en alcohol, benceno y éter.

Preparación.- Mezcle gradualmente en un matraz y agitando suavemente 100 grs. de ácido sulfúrico concentrado y 31 grs. de anilina. En un baño de aceite calentar la mezcla a $180-190^\circ\text{C}$, durante 4 ó 5 horas. Se deja enfriar la mezcla y se mantiene en reposo en agua fría agitando suavemente. Se filtra por medio de succión, los cristales se lavan con agua y se recristaliza con agua que contenga una pequeña cantidad de carbón animal.

Usos.- Se emplea para la detección del cerio. También es usado en materias colorantes, en Medicina y en síntesis orgánicas.

22. Orto-Tolidina ($C_{14}H_{16}N_2$)

Tiene un peso molecular de 212.28 y un punto de fusión de 129-130°C. La orto-tolidina, a la cual se le llama también 3,3'-dimetilbencidina, se presenta en forma de cristales o polvo cristalino de color blanco a rojizo. Es ligeramente soluble en agua y soluble en alcohol, éter y ácidos diluidos.

Preparación.- La orto-tolidina se prepara a partir del hidrazotolueno, el cual se calienta suavemente con 500 mls. de agua y 120 mls. de ácido clorhídrico concentrado. Se filtra y se le agrega una solución saturada de sulfato de sodio, hasta que el sulfato de tolidina es precipitado completamente. Se vuelve a filtrar y se lava el precipitado con agua tibia, hasta liberar todo el ácido. Caliente el producto húmedo a 50°C con un poco de agua y agregue una solución al 30% de hidróxido de sodio agitando. Filtre la base libre y seque a 50°C. Cristalice con benceno o alcohol,

Usos.- Se emplea en la detección de cerio. Además, es usada en materias colorantes; como agente sensible para el oro y para el cloro libre en agua.

23. Orto-Toluidina.- ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$)

Llamado también 2-Metilanilina o 2-Aminotolueno, es un líquido amarillento que se transforma gradualmente a rojo-café si es expuesto a la luz y al aire. Tiene un punto de ebullición de 199°C y una densidad de 1.008. Es soluble en alcohol, éter y ácidos diluidos, y ligeramente soluble en agua.

Preparación.- Mezcle 500 grs. de orto-nitrotolueno y 80 mls. de agua, caliente hasta ebullición y agregue 16 grs. de ácido clorhídrico. Entonces, agregue lentamente a la solución caliente, 500 grs. de hierro en polvo y caliente a reflujo durante media hora. Se destila y se separa la amina del destilado. Si el compuesto nitro contiene los isómeros orto y para, el aceite obtenido en la destilación consiste de una mezcla de orto y para-toluidina, los cuales pueden ser separados de la siguiente forma:

a) Se separa el aceite del agua y se agregan hielo y sal y se agita. El hidrato de para-toluidina se separa como un compuesto cristalino blanco-amarillo. Se filtra a través de un filtro de hielo y se presionan cuidadosamente los cristales para remover cualquier agregado de otro - toluídina. Esta se separa del filtro por medio de un embudo de separación y dejando la solución en reposo hasta que se separan dos capas. Se agrega sal para ayudar a la separación. La amina se seca sobre hidróxido de sodio sólido y se destila. El compuesto se recristaliza con alcohol.

b) La orto-toluidina pura es preparada disolviendo la mezcla que contiene los isómeros orto y para en ácido clorhídrico hasta que la mezcla esté ligeramente ácida y entonces se agrega agua hasta que la mezcla se sature. Posteriormente, se agrega agitando una solución acuosa saturada de ferrocianuro sódico, para precipitar el hidroferrrocianuro de orto-toluidina. Se filtra, se lava el precipitado con agua y con ácido clorhídrico muy diluido. Se seca y se descompone la sal con hidróxido de sodio. Se extrae con éter, y la solución de éter se seca con carbonato

de potasio. Se remueve el éter por evaporación y se destila. La orto-toluidina destila a 198°C.

Usos.- Se emplea en la determinación de cerio, neodimio y praseodimio. Además, se usa en colorantes; en sacarina; en el estampado de tejidos azul negro y para hacer varios colores fijos a los ácidos; como acelerador de vulcanización; y en síntesis orgánicas.

C. De los Métodos de Análisis

En este inciso se hará referencia a las generalidades de los tres métodos analíticos que serán continuamente citados durante el desarrollo de las técnicas usadas para la determinación de los cuatro elementos de las tierras raras, objeto de este estudio. Estos métodos son los gravimétricos, los colorimétricos y los volumétricos.

1. Métodos Gravimétricos.

Una determinación gravimétrica depende de la medición de pesos o de variaciones de éstos, como base para el cálculo de la cantidad de la sustancia buscada. Existen tres tipos de análisis gravimétricos:

- a) volatilización
- b) precipitación
- c) electrodeposición

a) El primero se basa en la volatilización o desprendimiento de una sustancia, por medio de un tratamiento adecuado de la muestra. Es decir, el método puede aplicarse sencillamente a la expulsión de un material volátil, que no se

recoge, para obtener el constituyente buscado como residuo, ya sea sólido o líquido. Como ejemplo pueden citarse la expulsión de humedad para desecar una muestra, la calcinación de un residuo para eliminar las sales amónicas, la ebullición de una disolución para expulsar el oxígeno disuelto, el bióxido de carbono, etc.

En otros casos, el método implica la recogida del material volátil por absorción del gas o vapor en un absorbente adecuado, a la condensación del vapor al estado líquido o sólido. Algunos ejemplos de este caso serían la purificación del yodo por sublimación, la destilación del cloruro de arsénico (III), para separarlo del antimonio y del estaño y la separación de muchos compuestos orgánicos por destilación fraccionada.

El método general comprende los tratamientos o reactivos para dar lugar a productos volátiles, tales como la descomposición térmica, la cual se basa en la inestabilidad de las sustancias al calor; el desplazamiento de los ácidos volátiles de sus sales, por ejemplo, la siguiente reacción: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; la oxidación de las-

sustancias, por ejemplo, la de un compuesto orgánico ($C_{10}H_8$) a bióxido de carbono, en donde el compuesto quemado en el aire o en oxígeno se convierte cuantitativamente en un producto volátil; y la reducción con hidrógeno, en donde los óxidos de los metales se reducen fácilmente por la acción del hidrógeno.

Las determinaciones fundadas en procedimientos de volatilización, pueden ser de dos tipos:

1. Directos. Implican la recogida de los componentes volátiles para realizar en ellos las medidas que correspondan.

2. Indirectos. Consisten principalmente en métodos en que se mide una pérdida de peso. El constituyente buscado puede formar parte de la materia volátil determinada por diferencia del peso de la muestra antes y después del tratamiento, o también puede ocurrir que el componente buscado quede en el residuo.

b) En el método de precipitación el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble, que se pueda

lavar, secar o calcinar y pesar directamente o que se transforme cuantitativamente en otra sustancia que se pesa.

Existen diversos requisitos y propiedades de la forma de precipitación y de pesada que tienen influencia en el análisis. Idealmente, la forma de precipitación debería cumplir con las siguientes exigencias:

1. El precipitado debe ser tan insoluble, que la parte del constituyente buscado que quede en disolución debe ser inferior al peso más pequeño que pueda detectarse con la balanza analítica (alrededor de 0.1 mg.).

2. Los otros constituyentes presentes en la disolución no deben ser precipitados por el reactivo ni impedir la precipitación del constituyente buscado.

3. La forma de precipitación no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en disolución. Normalmente esta condición no se cumple, sin embargo, debe reducirse al máximo posible la contaminación, utilizando las reglas de la precipitación.

4. En cuanto a la preparación para la pesada, la forma de precipitación debe ser estable y bien definida, fácilmente filtrable y lavable, quedando libre de impurezas so-

En cuanto a la forma de pesada, las condiciones y cualidades deseables son:

1. Debe tener una composición definida y conocida.
2. Debe poderse obtener a partir de la forma de precipitación a temperaturas relativamente bajas y, además, ser estable a temperaturas más elevadas.
3. El residuo seco o calcinado no debe absorber los componentes del aire, ni reaccionar con ellos.
4. El factor gravimétrico del constituyente buscado debe ser pequeño.

Cuando la forma de precipitación es a la vez una forma de pesada adecuada, queda después del lavado, impregnada sólo de agua y de solutos fáciles de volatilizar y puede secarse en una estufa. Con frecuencia es necesaria la calcinación para quemar el papel filtro; en otros casos, puede ser necesaria la calcinación para convertir la forma de precipitación en otra sustancia adecuada para la pesada.

c) La electrogravimetría se basa en la deposición de una-

sustancia sobre un electrodo, causada por el paso de una corriente directa por la solución. La diferencia de pesos del electrodo antes y después de la deposición, está relacionada con la cantidad de sustancia que se determina. Con frecuencia, el depósito es un metal que se sedimenta sobre el cátodo, pero en algunos casos el constituyente deseado se deposita como óxido en el ánodo.

La reacción que tiene lugar en un electrodo durante la electrólisis depende, entre otras cosas, del material del electrodo, de la naturaleza de los iones en disolución, de las concentraciones iónicas y de la densidad de la corriente.

2. Métodos Volumétricos.

En el análisis volumétrico, la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta, midiendo el volumen de una disolución de concentración, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente bus-

cado, se denomina valoración, y el punto final de ésta se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador. Este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la sustancia buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

Para que un proceso sea susceptible de ser aplicado en un método volumétrico debe cumplir con las siguientes exigencias:

1. La reacción entre el constituyente buscado y el reactivo debe ser sencilla, ya que sirve de base a los cálculos.
2. La reacción debe ser estequiométrica.
3. La reacción debe ser rápida, con objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo. Algunas reacciones redox iónicas son lentas, pero pueden convertirse en suficientemente rápidas por catálisis; tal es el caso de la reacción entre el arsenito y el cerio (IV), catalizada por tetróxido de osmio o el monocloruro de yodo.

4. La reacción debe ser completa en el momento que se han añadido cantidades equivalentes (estequiométricas) de las sustancias reaccionantes, lo cual permite que puedan realizarse cálculos.

5. Debe disponerse de una disolución patrón como reactivo valorante.

6. Debe existir un indicador que señale el punto final de la valoración.

7. Deben utilizarse aparatos de medida exactos.

3. Métodos Colorimétricos.

Los métodos colorimétricos se basan en el hecho de que la energía radiante es absorbida por el sistema, en proporción a su contenido de material absorbente.

La colorimetría, en su significado usual, se emplea para designar la medida de la fracción de luz blanca de una lám para incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución, o es reflejada por una superficie sólida. - Así por ejemplo, una disolución que contiene hierro (III)-

y tiocianato tiene color rojo a causa de que el FeCNS^{++} en disolución absorbe las radiaciones de longitudes de onda corta (azul) y transmite las largas (rojo); en tanto que una disolución que contiene $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ es azul a causa de que absorbe las radiaciones de longitud de ondas largas (rojas) y transmite las cortas (azules). Una disolución de permanganato es púrpura porque absorbe las radiaciones de onda intermedia (amarillo y verde) y transmite las cortas (azules) y las largas (rojas). Si las disoluciones contienen sólo trazas, los colores son muy tenues, mientras que si los colores son muy oscuros o intensos es que contiene una gran cantidad de sustancia.

Normalmente, estos métodos tienen gran difusión debido al amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia, así como a la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos. Generalmente, el análisis es muy rápido, una vez que se ha establecido el método, por lo que es muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente. Además, el método es aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyentes-

mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos, por lo que es muy adecuado para el análisis de trazas.

Los métodos de operar en colorimetría se asemejan en que una muestra desconocida se compara con muestras conocidas o patrones. Existen dos métodos, el de compensación y el de series patrón.

En el primero de ellos, la muestra desconocida, que debe contener el reactivo necesario para el desarrollo del color, se coloca en un tubo o cilindro que tiene la base transparente. Una disolución patrón de la misma sustancia y con el color desarrollado de igual modo, se coloca en un segundo tubo. La profundidad de la disolución patrón se fija en un valor conveniente y la profundidad de la disolución desconocida se varía hasta que la luz situada bajo los tubos se observe, mirando desde arriba, con idéntica intensidad.

En el segundo de los métodos, se prepara una serie de disoluciones patrón del constituyente que se analiza; la concentración de una disolución difiere de la concentración -

siguiente en una cantidad adecuada. Se desarrolla el color en la muestra desconocida del mismo modo que en las disoluciones patrón y la desconocida se compara con las patrones. Esta comparación puede efectuarse de dos formas:

a) Directa. Los tubos, de igual diámetro y aforo, que contengan tanto las disoluciones patrón como la desconocida, se colocan en una gradilla, mientras se ilumina por la parte inferior. Así se determina la disolución patrón que es semejante a la desconocida, la cual por tanto tiene la misma cantidad del constituyente que se desea determinar que el patrón al que se asemeja. Este método es muy seguro si los patrones de la serie difieren muy poco en concentración. El inconveniente que presenta, es que está basado en el criterio subjetivo del operador.

b) Indirecta. En este método el color se mide en algún aparato usando algún tipo de fototransformador en lugar del ojo. La medida es la lectura de un medidor o la posición de un registro gráfico en una gráfica. La lectura de las disoluciones patrón se representa en función de la concentración, obteniéndose así una curva de calibración.

La lectura del problema, se convierte así en concentración con ayuda de la gráfica. Con este método se puede obtener una exactitud del orden del 0.5% de error.

III. TECNICAS

A continuación se presentan las técnicas utilizadas para la detección y la determinación de los elementos de las tierras raras, objeto de este estudio, con los reactivos orgánicos presentados en el punto anterior. Sin embargo, hay que aclarar que en varios casos, en la bibliografía no se encuentran reportadas detalladamente dichas técnicas, ya que solamente se presentan algunas características de la reacción que se lleva a cabo entre los reactivos orgánicos y los cuatro elementos estudiados.

De las técnicas señaladas, un gran número son usadas para el cerio, debido a que es el elemento de las tierras raras que más se ha estudiado, sin embargo en cada una se señalará el elemento para el que es utilizada.

1. Detección de Cerio con Pirocatecol.

Cuando se trata una solución de sal cérica con pirocatecol e hidróxido de amonio se forma un precipitado violeta de $\left[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3 \right] (\text{OH})_3$. Este compuesto se oscurece cuando se expone al aire y es completamente soluble en

ácidos y bases fuertes. En presencia de un exceso de hidróxido de amonio se forma la sal $\left[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3 \right] (\text{ONH}_4)_3$ de color violeta. Esta reacción puede ser utilizada para la detección de pequeñas cantidades de cerio. En ausencia de tierras raras puede detectarse una parte por millón de cerio, ya que las tierras raras dan también compuestos coloreados con pirocatecol y es fácilmente detectable una parte de cerio en 400 000 partes de agua.

2. Detección y Determinación de Cerio, Neodimio y Praseodimio con Pirogalol.

Las soluciones de cerio cuando son tratadas con un poco de hidróxido de amonio y 10 mls. de solución de pirogalol al 1%, dan un precipitado coloreado que va de violeta a azul oscuro, dependiendo de la concentración del reactivo. Si se utiliza una concentración alta de hidróxido de amonio y una baja de pirogalol, se obtiene una solución color violeta, la cual puede ser utilizada para la determinación colorimétrica del cerio.

En contraste con el color presentado por los precipitados de las sales de cerio, el pirogalol al reaccionar con so-

luciones amoniacaes de sales de neodimio y praseodimio - da unos precipitados blandos.

3. Determinación de Cerio y Detección de Praseodimio e Ytrio con ácido gálico.

El producto de la reacción entre el cerio, ácido gálico e hidróxido de amonio es una solución violeta clara que cambia a amarillo café en reposo, a una solución similar que cambia a verde en reposo o a una solución incolora, dependiendo de la concentración de los reactivos. La concen - tración recomendada para el cerio es entre 0.0002 y - - 0.00001 moles por ml. Con altas concentraciones el color se aclara, y con 0.002 moles por ml. se separa un precipitado amorfo violeta brillante. El procedimiento recomendado para la determinación es el que sigue.

Procedimiento.- Mezcle perfectamente 2.7 mls. de una solución de ácido gálico al 0.02% con 2.7 mls. de una solución de nitrato de cerio que contenga de 0.03 a 0.07 mgs. de cerio y después agregue 2 mls. de éter, tolueno o aceite mineral. Después introduzca en la capa acuosa 5.3 mls. de un reactivo que se prepara disolviendo 1 gr. de sulfa-

to de sodio cristalino en 100 mls. de una solución de hidróxido de amonio 0.1 M. Mezcle cuidadosamente y diluya hasta 10 mls. de tal manera que la capa protectora esté arriba de la marca. Compare el color que resulte con el preparado similar estandar.

La solución estandar es preparada disolviendo 0.05 grs. - de nitrato cérico, $Ce(NO_3)_4$, en agua y diluyendo hasta un litro. Cada ml. contiene 0.05 mgs. de cerio.

Para la detección de algunas tierras raras, en nuestro caso el praseodimio y el ytrio, se ha estudiado las reacciones de las sales de tierras raras y del ácido gálico en una solución amoniacal. Añadiendo una solución de ácido gálico al 1% en una solución amoniacal se obtiene un precipitado color amarillo para la sal de praseodimio y un precipitado de color amarillo a rosado para la sal del ytrio.

4. Determinación de cerio, neodimio, praseodimio e ytrio con 8-Hidroxiquinoleína.

Las soluciones de sales cérosas que contengan amoniaco y tartrato de sodio dan un precipitado de $Ce(C_9H_6ON)_3$ verde

so-gris, cuando son tratadas con 8-hidroxiquinoleína. Esta reacción es satisfactoria para determinar de 10 a 50 - mgs. de cerio. El siguiente procedimiento da buenos resultados.

Procedimiento.- A 20-40 mls. de una solución neutra que contenga arriba de 0.1 gr. de ion ceroso, agregue 5 mls.- de ácido acético 2N y un ligero exceso de una solución al 3% de 8-hidroxiquinoleína en alcohol etílico. Agregue, - con una pipeta, una solución al 10% de amoníaco, hasta - que el cerio esté precipitado. Al principio el precipita do es de color amarillo-naranja, pero lentamente se torna a un color café-púrpura. El compuesto posterior tiene la composición más definida.

Puede permanecer en reposo, hasta que el cambio en el color sea completo, posteriormente, caliente hasta hervir.- Filtre a través de un crisol. Lave con agua caliente, se que y pese. El precipitado tiene la fórmula $Ce(C_9H_6ON)_4 \cdot 2H_2O$ y contiene 18.73% de cerio.

Se observará que a partir de la fórmula del precipitado,- durante la reacción con 8-hidroxiquinoleína, el cerio tri

valente se oxida a un estado tetravalente. Cualquier ion cérico se reduce primero a un estado ceroso con hidrocloreuro de hidroxilamina, hasta que la solución es incolora. Los resultados obtenidos por el método son excelentes, pero el tiempo que se requiere para la transformación a sal cérica es tan grande, que es más práctico calentar el precipitado y pesarlo como CeO_2 . Este procedimiento también da buenos resultados.

Cuando las sales de torio y cerosa están presentes en la misma solución, el torio puede ser precipitado con 8-hidroxiquinolefina en presencia de ácido acético, como $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_7ON$. Después de que el precipitado sea filtrado y lavado, el cerio puede ser precipitado a partir de filtrado, añadiendo 10 mls. de una solución concentrada de tartrato de sodio, calentando a $60^\circ C$, y después añadiendo más solución de 8-hidroxiquinolefina.

En la determinación de neodimio, praseodimio e ytrio, se ha estudiado que sus metales son precipitados cuantitativamente con 8-hidroxiquinolefina. Estos forman hidroxiquinolatos de composición definida, los cuales pueden ser -

pesados o medidos volumétricamente con bromato de potasio y bromuro de potasio de la manera usual.

5. Determinación de Cerio con Eter Etlíco.

A pesar de que en la literatura se señala el uso del éter para la determinación de cerio, en realidad lo que sucede es que es empleado como una capa protectora en la determinación con ácido gálico. (Véase el punto respectivo)

6. Detección de Cerio con Hidroxihidroquinona y Floro - glucinol.

Para la detección del cerio con estos reactivos, se indica únicamente alguna característica que se da al reaccionar - el elemento con los citados reactivos. Así, los compues - tos céricos con hidroxihidroquinona dan un precipitado de - intenso color rojo, en tanto que al efectuarse la reacción con floroglucinol en una solución ácida, se obtiene un pre cipitado café.

7. Detección de Cerio con Acido Beta-naftóico.

Las soluciones de cerio trivalente reaccionan con naftoato de amonio para formar un precipitado voluminoso de color lila oscuro-negro. Este precipitado es insoluble en ácidos fuertes, pero cuando es tratado con hidróxido de amonio, precipita en forma de hojuelas de color rojizo-café. Algunos investigadores han usado esta reacción para la detección de cerio, sin embargo, no es lo suficientemente sensitiva para ser usada como una prueba de laboratorio. Con las soluciones de cerio trivalente y con las soluciones de praseodimio no ocurre esta reacción.

8. Detección de Ytrio y Determinación de Cerio con Acido Oxálico.

Si se agrega ácido oxálico a una solución concentrada de una sal cérica, se forma un precipitado color naranja, el cual se va transformando gradualmente en un precipitado gelatinoso amarillento si se agrega un exceso de este ácido. El precipitado se disuelve en un gran exceso del ácido, pero la solución se va volviendo gradualmente turbia si se mantiene en reposo, o rápidamente turbia si se calienta, debido a la reducción de la sal cérica a cerosa.

Eventualmente, el cerio es precipitado como oxalato ceroso. Cuando las soluciones diluidas de cerio son precipitadas con ácido oxálico u oxalato de amonio, el precipitado espeso blanco se torna cristalino y puede ser usado para la detección microquímica de cerio. Algunos investigadores no recomiendan el ácido oxálico como un reactivo para el cerio, debido a que produce precipitados que contienen también muchos metales. Algunos otros investigadores recomiendan precipitar el cerio como iodato cérico y eventualmente convertirlo a oxalato de cerio por calentamiento con ácido oxálico. Con este método, se obtienen resultados satisfactorios en la determinación de cerio.

Para la detección del ytrio, puede ser usado un precipitado cristalino, el cual se obtiene mezclando una gota de solución concentrada de ácido oxálico con una gota de solución diluida de sulfato de ytrio. En la bibliografía no se reportan más detalles al respecto.

9. Detección de Cerio con Acido Salicílico.

Cuando se trata una solución de cerio trivalente con salicilato de amonio, se obtiene un precipitado ligeramente -

negro. Este precipitado es insoluble en una solución ácida, pero cuando es tratado con hidróxido de amonio se torna café-gris. Esta reacción, aunque puede ser usada para la detección de cerio, no es lo suficientemente sensitiva para ser usada en laboratorio. Las soluciones de praseodimio y cerio trivalente, no tienen reacción.

10. Detección de Cerio, Ytrio, Praseodimio, Neodimio con Tanino.

El tanino da reacciones coloreadas con ytrio, cerio, praseodimio, neodimio, sin embargo, da una reacción con cerio de color azul-violeta. Esta reacción para el cerio, es considerablemente más sensitiva que la prueba con la bencidina. El procedimiento usado para esta reacción el siguiente:

Procedimiento.- A la solución que será estudiada, se agrega una solución de tanino al 1% en glicerol al 50% 5 gotas de una solución saturada de acetato de sodio en glicerol al 50%. Deje reposar la mezcla por una hora y observe el color de acuerdo al efecto "Tyndal". De acuerdo a este efecto, el ytrio, neodimio y el praseodimio, -

tienen un color gris, mientras que el cerio tiene un color azul violeta.

11. Detección de Cerio con Acido Tartárico.

Si se agregan acetato de sodio y peróxido de hidrógeno a una solución neutra o ácido de una sal cérica, se forma un precipitado color café. Algunos investigadores han nulificado esta reacción usando el tartrato de amonio con el siguiente procedimiento:

Procedimiento.- A una solución neutra, se agregan 5 mls. de una solución de tartrato de amonio al 10% y 5 mls. de hidróxido de amonio diluido y se calienta hasta la ebullición. Si hay sales cerosas presentes, aparece un color de amarillo a amarillo café con concentraciones de sales cerosas mayores de 0.1%, la reacción se efectúa sin calentamiento. Cuando se agrega peróxido de hidrógeno a la mezcla de tartrato ceroso se forma un precipitado de color café, el cual aparece con aproximadamente 0.0002% de CeO_2 .

Algunos investigadores no recomiendan esta reacción como un reactivo para el cerio, debido a que se efectúa una reacción similar a la del zirconio y del torio.

12. Detección de Cerio con Acido Antranílico.

El antranilato de amonio reacciona con soluciones de compuestos céricos para obtener precipitados abundantes de color rojo oscuro, los cuales son insolubles en ácidos, pero que al ser tratados con hidróxido de amonio cambian de color a café. Con las soluciones de cerio trivalente y praseodimio no se obtiene esta reacción. Esta reacción no ha sido lo suficientemente sensitiva para ser usada como prueba de laboratorio.

13. Detección de Cerio con dl-fenilalanina.

La dl-fenilalanina reacciona con soluciones de sales céricas para producir precipitados de color azul-verde oscuro, los cuales son solubles en ácidos y cambian a color café-rojizo, cuando son tratados con hidróxido de amonio. Las sales de praseodimio y cerio trivalente no reaccionan con dl-fenilalanina. Esta reacción no es lo suficientemente sensitiva para ser usada como prueba.

14. Detección de Cerio con Bencidina.

La bencidina puede ser usada como un reactivo para la de-

tección de cerio, ésto se logra agregando a los hidróxi - dos de cerio otros compuestos céricos y cerosos que dan color al reaccionar con bencidina, con excepción del fluo - ruro cérico, del sulfato cérico y del bisulfato cérico. - La reacción más sensitiva se obtiene haciendo la solución de la sal de cerio alcalina, calentando la mezcla, fil - trando una prueba y agregando unas pequeñas gotas de solu - ción de bencidina en ácido acético al papel filtro, arri - ba del cual se retienen los hidróxidos de cerio. Por es - te método pueden ser detectados 0.02 mgs. de cerio en 1 - litro de solución.

El cerio también puede ser usado como reactivo de una so - lución que se prepara disolviendo 0.05 grs. de bencidina - o hidrocloreuro de bencidina en 10 mls. de ácido acético, - diluyendo con agua a 100 mls. y filtrando. El procedi - miento es el siguiente:

Procedimiento.- Colocar una gota de la solución que será estudiada en una tira de papel filtro, agregar una gota - de solución de hidróxido de potasio o de sodio 0.05 N, y - una gota de solución de bencidina. De acuerdo con el con - tenido de cerio, dará una coloración azul intenso.

Las soluciones de manganeso, cobalto, cobre, plata y talio y los cromatos son capaces de convertir la bencidina en un producto de oxidación azul y, por lo tanto, pueden interferir en la prueba para la detección de cerio. Las soluciones débilmente ácidas de sales de hierro también dan una reacción de color similar, mientras que las soluciones alcalinas no la dan. En presencia de estas sustancias que interfieren en la detección, el cerio es precipitado como fluoruro de cerio con ácido fluorhídrico, a partir de una solución neutra o ligeramente ácida para ser examinada y el residuo es entonces tratado con hidróxido de sodio, y la mezcla resultante será examinada con bencidina.

Existe otra prueba para que el cerio pueda ser detectado en presencia de ion férrico, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Procedimiento.- Agregar hidróxido de sodio a una solución que contenga cerio trivalente y hierro, hasta que se forma un precipitado permanente, entonces se agregan unas cuantas gotas de ácido fluorhídrico y se calienta -

la mezcla hasta ebullición. Se filtra y se lava el precipitado con agua. Proteja con un álcali diluido y agregue unas cuantas gotas de una solución de bencidina en ácido acético, con lo cual podrá identificarse el cerio en presencia de 227 mgs. de hierro.

Los metales de las tierras raras no dan una reacción coloreada con bencidina, por lo que el cerio puede ser detectado en presencia de metales de las tierras raras.

15. Determinación de Cerio, Neodimio y Praseodimio con - Bencilamina y Dimetilanilina.

En la bibliografía no se especifica ningún procedimiento para la determinación de las tres tierras raras señaladas con bencilamina, únicamente se indica que algunos investigadores han estudiado el uso de este reactivo como un precipitante de los tres elementos mencionados. Igual si tuación ocurre con la dimetilanilina, la cual al ser tratada con soluciones acuosas de las sales de cerio, neodimio y praseodimio, hace que éstos precipiten en forma de hidróxidos.

16. Detección de Cerio con Difenilamina.

Al igual que lo mencionado en el punto anterior, la bibliografía únicamente reporta el uso de este reactivo para la detección de Cerio.

17. Detección de Cerio con Etilendiamina.

Las soluciones de cerio, al ser tratadas con un poco de hidróxido de amonio en 10 mls. de una solución de pirogalol al 1%, producen precipitados color violeta ligero o azul intenso, sin embargo, algunos investigadores han modificado esta reacción, utilizando etilendiamina en lugar del hidróxido de amonio, obteniendo los mismos resultados.

18. Detección de cerio con Acido Sulfanílico.

Un reactivo preparado con 0.5 grs. de ácido sulfanílico con 5 mls. de ácido sulfúrico en 100 mls. de agua, al reaccionar con sales céricas, producen un precipitado de color rojo intenso. Esta prueba es sensitiva para 20 mgs. de cerio por litro de solución. Algunos autores no recomiendan esta reacción debido a que es similar a la que se produce con el zirconio y el torio.

19. Detección de Cerio, Praseodimio, Neodimio e Ytrio - con Orto-tolidina.

El cerio puede ser detectado con orto-tolidina por medio de una reacción muy similar a la empleada con bencidina.- Una parte de sulfato de amonio cérico en 10 000 partes de solución dan un color azul, al ser tratada con orto-tolidina.

Esta prueba debe ser llevada a cabo en ausencia de manganeso, hierro, cromo y algunos otros iones con los cuales se obtiene una reacción similar. Esta misma reacción llevada a cabo con neodimio, praseodimio e ytrio da como resultado una solución incolora.

20. Determinación de Cerio, Neodimio y Praseodimio con - Orto-toluidina.

En la bibliografía únicamente se reporta que la orto-toluidina puede ser usado como un precipitante del cerio, neodimio y praseodimio, sin que se indique la técnica a seguir para la determinación.

IV. CONCLUSIONES

En el presente estudio monográfico de la determinación de cerio, neodimio, praseodimio e ytrio con reactivos orgánicos, se ha podido observar que la mayoría de los reportes encontrados en la bibliografía están enfocados hacia el cerio, principalmente, aunque no por eso dejan de existir algunos para los tres restantes elementos. Asimismo, de los métodos analíticos señalados durante el desarrollo, se encontró que los más utilizados en las determinaciones son los métodos gravimétricos, principalmente los de precipitación, y los métodos colorimétricos.

Cabe señalar que el campo, no sólo de los cuatro elementos del estudio, sino de todos los integrantes del grupo de las "tierras raras", ha sido muy poco desarrollado en México, por lo que dada la gran cantidad de aplicaciones que tienen se hace necesario una mayor diversificación en su estudio.

V. BIBLIOGRAFIA

- Flaschka, H.A.,
Química Analítica Cuantitativa. Volumen II,
Cía. Editorial Continental. 1975
- Ryabchikov, D.I. and Ryabukhin, V.A.,
Analytical Chemistry of Yttrium and Lanthanide Elements,
Ann Arbor - Humphrey Science Publishers, Ltd. 1970
- Vickery, R.C.,
Chemistry of the Lanthanons,
Academic Press. 1953
- Welcher, F.J.,
Organic Analytical Reagents,
D. Van Nostrand Co., Inc. 1947
- Honing, J.M.,
Literature Review on Properties of
Praseodimium and Cerium Oxides,
Technical Information Agency, Dayton, Ohio. 1958
- Ayres, G.H.,
Análisis Químico Cuantitativo,
New York Harper and Row. 1968
- Kirk - Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology,
2a. edición. Interscience Publishers. 1967
- Healy R. and Kremers, H.,
The Rare Earths,
John Wiley and Sons. 1961
- Handbook of Preparative Inorganic Chemistry,
Vol. 2. Second Edition. Academic Press. N.Y. 1965

- Charlot, G.,
Colorimetric Determinations of Elements,
principles and methods,
Elsevier Publishing, Co. 1964
- Speeding, H.F. and Daane, A.H.,
The Preparation and Properties of Rare Earth Metals,
Prog. Nuclear Energy. 1956
- Heinrich, E.,
Identificación Microscópica de los Minerales,
Ediciones URMO. Bilbao, España. 1970
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis,
Interscience Publishers. 1973
- Reed, B.J.; Hopkins, B.S. and Audrieth, L.F.,
Observations of the Rare Earths,
J. Am. Chem. Soc. 1935
- Scott's Standard Methods of Chemical Analysis,
N.H. Furman Editor,
D. Van Nostrand, Co., Inc. 1962
- Savitskii, Ye. M.,
Rare Metals and Alloys,
Technology House. Tekhniki Moscow. 1959
- Trombe, F.,
Rare Earth Metals, their properties and industrial
applications,
Metal Treatment and Drop. 1957
- Yost, D.M.; Russell, H. and Garner, C.S.
The Rare Earth elements and their compounds,
John Wiley and Sons, Inc. 1947
- Gray, P.,
The production of Pure Cerium Metal by Electrolytic and
Thermal Reduction Processes,
Trans. Int. Mining Met. 1951

- Gschneidener, K.A.,
Rare Earth Alloys,
D. Van Nostrand Co., Inc., 1961

 - Eby, G.N.,
Rare Earths and Yttrium and Scandium Abundances in
Rocks and Minerals Determinated by
Ion Exchange, X-Ray Fluorescence Procedure,
Analytical Chemistry. 1972
-