

52
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA.

UNA APLICACIÓN DEL MISCH-METAL EN QUÍMICA EXPERIMENTAL Y APLIC.

SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE LANTANO.

TESIS.

ANGEL VIVAS ORTIZ

QUÍMICO

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNA APLICACION DEL NISCH-METAL, EN QUÍMICA EXPERIMENTAL Y APLIC.
SEPARACIÓN Y PURIFICACION DE LANTANO.

—TABLA DE CONTENIDOS—

— INTRODUCCION. —

PRESENTACION DEL TRABAJO: OBJETIVOS.

I.-GENERALIDADES DE LAS TIERRAS RARAS (T.R.).

- I.1) BREVE INTRODUCCION AL DESCUBRIMIENTO DE LAS TIERRAS RARAS.
- I.2) APLICACIONES Y USOS DE LAS TIERRAS RARAS .
 - A) NISCH-METAL.
 - B) CERIO.
 - C) LANTANO.
 - D) DIDIMIO.
- I.3) MINERALES QUE CONTIENEN TIERRAS RARAS EN MEXICO.
 - A) LOCALIZACION EN EL ESTADO DE OAXACA.

II.-METODOS ANALITICOS DE SEPARACION Y DETERMINACION DE LAS T.R.

(COMO GRUPO).

- II.1) MINERALES DE T.R.
- II.2) SEPARACION Y DETERMINACION DE LAS T.R. COMO GRUPO.
 - A) PRECIPITACION POR OXALATOS.
 - B) PRECIPITACION POR FLUORUROS.
 - C) PRECIPITACION POR HIDROXIDOS.
 - D) DETERMINACION VOLUMETRICA POR COMPLEJACION.
- II.3) IDENTIFICACION Y ESTIMACION DE LAS T.R., POR METODOS

COLORIMÉTRICOS.

III.-MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINACIÓN DE LAS T.R. INDIVIDUALES.

- INTRODUCCIÓN.

- III.1) ESPECTROFOTOMETRÍA.
- III.2) ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN.
- III.3) FLUOROFOTOMETRÍA.
- III.4) ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.
- III.5) ESPECTROSCOPIA FLUORESCENTE DE RAYOS-X.

IV.- LANTANO .

- IV.1) INTRODUCCIÓN Y PARTICULARIDADES DEL LANTANO.
- IV.2) PRINCIPALES MÉTODOS PARA DETERMINACIÓN DEL LANTANO.
 - a) FLUORESCENCIA DE RAYOS -X.
 - b) ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN .
 - c) ABSORCIÓN ATÓMICA.
 - d) FLUOROFOTOMETRÍA.

V.-DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE T.R. TOTALES ,EN PIEDRAS PARA ENCENDEDOR (NISCH-METAL).

- V.1) INTRODUCCIÓN .
- V.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.
- V.3) DETERMINACIÓN DE CERIO, COMO Ce(IV).
 - a) DIGESTIÓN DE OXALATOS.
 - b) OXIDACIÓN DEL CERIO, POR EL MÉTODO DEL PERSULFATO
 - c) TITULACIÓN DEL CERIO (IV).
 - 1) CÁLCULO DE CERIO (IV) COMO CeO₂.
- V.4) CÁLCULO DEL % DE T.R. TOTALES, NAS ÓXIDO DE TORIO.
 - a) CORRECCIÓN DE LOS DATOS POR PRESENCIA DE Ce(IV)
 - b) CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO (M_n).

- C) CONVERSIÓN DEL PESO MILIMOLECULAR PROMEDIO (Ln_2O_3), A PESO MILIATÓMICO PROMEDIO (Ln).
- D) CÁLCULO DEL % DE METALES DE T.R., HAS ÓXIDO DE TORIO.

VI.- SEPARACIÓN DE LANTANO, DEL MISCH-METAL, POR PRECIPITACIÓN.
-(INTENTO DE SEPARACIÓN DE PRASEODIMIO, POR "SEPARACIÓN DE FINOS")

- VI.1) INTRODUCCIÓN.
- VI.2) PRIMERA FASE DE SEPARACIÓN (OBTENCIÓN DE ÓXIDOS).
- VI.3) SEGUNDA FASE DE SEPARACIÓN (PRECIPITACIÓN DEL LANTANO)

VII.-PURIFICACIÓN DEL LANTANO POR CROMATOGRAFÍA DE I. I.

- VII.1) PREPARACIÓN DE LA RESINA A LA FORMA H^+ .
- VII.2) DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA.
- VII.3) TERCERA FASE DE SEPARACIÓN (PURIFICACIÓN DEL LANTANO).

- A) PREPARACIÓN DE LA RESINA EN LA COLUMNA.
- B) PREPARACIÓN DEL ELUANTE.
- C) PREPARACIÓN Y ELUCIÓN DE LA MUESTRA (ÓXIDOS DE LANTANO).

i) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

ii) RENDIMIENTO.

VIII.-PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE CERIO (IV), A PARTIR DE MISCH-METAL (PIEDRAS PARA ENCENDEDOR).

- VIII.1) INTRODUCCIÓN.
- VIII.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
 - A) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CERIO (IV).

B) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE FIERRO (III).

VIII.3) TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE Ce (IV) CON Fe (III).

A) OBSERVACIONES.

VIII.4) CÁLCULO DE LA NORMALIDAD DE LA SOLUCIÓN DE CERIO.

IX .-OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES.

A) COMENTARIOS AL TRABAJO Y AL PROCESO INVOLUCRADO

B) OBSERVACIONES A LA ECUACIÓN DE HARRIS, R. E. Y
WISKI, N. B.

C) OBSERVACIONES A LA DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE
TIERRAS Raras.

D) OBSERVACIONES A LA PRECIPITACIÓN FRACCIONADA
DE LOS HIDRÓXIDOS DE TIERRAS Raras.

E) OBSERVACIONES A LA PURIFICACIÓN DEL LANTANO.

UNA APLICACION DEL MISCH-METAL EN QUÍMICA EXPERIMENTAL Y APLIC.

SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL LANTANO.

INTRODUCCION.

OBJETIVOS DEL TRABAJO :

Una parte importante del desarrollo de este trabajo, es mostrar como las tierras raras han ido adquiriendo un lugar cada vez más relevante, tanto del desarrollo científico de la química como del desarrollo industrial de ellas, en múltiples aplicaciones.

Gracias al esfuerzo desarrollado por muchos investigadores de las tierras raras, nos es posible comprender, hoy en día, como este conjunto de elementos presenta demasiadas similitudes químicas entre ellos. Y sin embargo gracias a la comprensión de sus semejanzas y diferencias en sus propiedades químicas, es posible dar paso a la realización de este trabajo; el cual nos muestra como separar uno de los mayores integrantes de las tierras raras, el óxido de lantano, con cierta pureza. Además nos permite darle una aplicación más al misch-metal, al intentar usarlo como reactivo de titulación en cerimetricia. Y también podemos decir que este trabajo, está encaminado a difundir, en una forma más, los conocimientos de las tierras raras.

Actualmente estamos viviendo una era de cambios, en todos los ámbitos,

tanto humanísticos como científicos. Y en lo que a las tierras raras concierne, podemos decir que se encuentran dentro de una verdadera "revolución" de la química de estas. Múltiples aplicaciones han adquirido los diversos compuestos sintetizados a partir de ellas, y se presagia últimamente, que a raíz de los descubrimientos de superconductividad, no solo han logrado una nueva aplicación de las tierras raras sino que se están convirtiendo en materias estratégicas de desarrollo industrial de un país.

A grandes rasgos podemos decir que el desarrollo evolutivo, en lo que respecta a sus aplicaciones, parte desde el impregnado de los manguitos, con tierras raras, para las lámparas de alumbrado con gas; piedras para encendedor; el empleo del óxido de cerio en procesos de pulido, y tantos otros más, hasta llegar a los fenómenos de luminiscencia y de magnetismo, a los cristales con efecto láser, a los aditivos para catalizadores y, últimamente, como ya se ha comentado, a los nuevos conductores de "alta temperatura" (35).

Es obvio que este desarrollo, principalmente, ha sido logrado por los países altamente industrializados, sin embargo actualmente países en vías de desarrollo como La India, China o Brasil se han dado cuenta de la importancia de las tierras raras, y presentan un mayor interés, tanto en la búsqueda de nuevos yacimientos como en la mejor explotación de los ya existentes.

En México, país que cuenta con reservas significativas en algunos lugares de la república, tales como: Chacaca, San Luis Potosí, Durango, Coahuila, y al sur de la Península de Baja California, en los que aún la exploración y la explotación están en vías de desarrollo, actualmente

existen posibilidades reales de producción. Pero también se requiere de una infraestructura humana, para el desarrollo de nuevas técnicas, como para la adaptación de las ya existentes a las condiciones de los yacimientos del país.

De lo anterior se deduce la importancia de promover, aun más, el interés de los estudiantes a nivel licenciatura por el estudio de las tierras raras dentro de la Facultad de Química.

Por lo tanto este trabajo ha sido encaminado principalmente a mostrar un proceso de obtención de uno de los elementos principales de las tierras raras : EL LANTANO . A partir de una fuente económica y muy accesible de las tierras raras : Las piedritas para encendedor.

Con el propósito de que el estudiante se de cuenta ,que los tan nombrados elementos de las tierras raras, han dejado de ser como su nombre lo dice : R A R O S. Se considera conveniente ampliar el propósito de este trabajo y se propone, a nuestros muy estimados profesores, que la información aquí descrita, además de servir como un trabajo de tesis sirva como guía a preparar una o más prácticas para implementarse en el laboratorio correspondiente de ellos.

A manera de una opinión considerense las siguientes :

- 1) "SEPARACIÓN DEL ÓXIDO DE LANTANO POR PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS".
- 2) "PURIFICACIÓN DEL LANTANO POR CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO"
- 3) "USO DEL BISCH-METAL EN CERMETRIA: PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE CERIO (IV)"

Las técnicas están dadas en el interior de este trabajo, solo restaría

adecuarlas proplamente a una práctica.

Si esto llega a realizarse, podemos decir que habremos cumplido con una buena parte del cometido, lo cual originalmente nos habíamos planteado en esta tesis, y que sin embargo por falta de tiempo no fue posible realizar. Pero creemos fielmente que esto ha de continuarse algún día, en algún laboratorio, por alguna gran persona de nuestra facultad.

UNA APLICACIÓN DEL MISCH-METAL EN QUÍMICA EXPERIMENTAL Y APLIC.

SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL LANTANO.

I.-GENERALIDADES DE LAS TIERRAS RARAS.

I.1- BREVE INTRODUCCIÓN AL DESCUBRIMIENTO DE LAS TIERRAS RARAS :

Comencemos aclarando el porque de tal denominación : <<tierras raras>> (1).Según se dice, en aquel tiempo cuando la química apenas y comenzaba a convertirse en ciencia, se tenía dentro de su escaso acervo, la denominación genérica de la palabra tierras .Con la que denominaban a todas aquellas sustancias que presentaban propiedades alcalinas, o sea, no se fundían al calentarse ni cambiaban de aspecto exterior, no se disolvían en agua y al entrar en contacto con ciertas sustancias conocidas como "ácidos", no desprendían burbujas de gas.Y a causa de que estos minerales se les encontraba muy raramente ,se les quedó el nombre de TIERRAS RARAS.

Sin embargo cabe mencionar que aunque la denominación no es la correcta, debido a que no son de ninguna manera raros, ahora nos conviene más, conservar un nombre viejo que inventar otro nuevo .

Sin embargo,podemos decir que en conjunto,la cantidad de los elementos de las tierras raras (2) es de:

2	veces mayor que la de estaño
10	" " " " " plomo
1600	" " " " " plata
2500	" " " " " mercurio
3200	" " " " " oro

Por lo tanto observamos que son más abundantes que los metales tan comunes como el plomo, la plata o el mercurio. Además, la cantidad de minerales de tierras raras conocidos es mayor de 250. Y hablando en función de todos los elementos que se encuentran en la tierra, estos ocupan una sexta parte.

Por otra parte, se considera conveniente esclarecer, definiendo, la terminología a usar en esta exposición:

<<Son tierras raras los óxidos de Itrio, escandio, Lantano y de los catorce elementos que siguen a este último. Los metales que corresponden a estos óxidos, o sea elementos en forma libre, son elementos de las tierras raras.>>

Ahora si entremos proliamente la historia de los descubrimientos:

Se dice sin que pueda demostrarse que existió un poblado con el nombre de Ytterby, en donde el teniente sueco Arrhenius teniendo como distracción a la mineralogía, descubrió para su colección, dentro de una cantera abandonada, un mineral desconocido. Un mineral pesado y negro semejante al asfalto o al carbón. Arrhenius le llamo Iterbita, haciendo referencia al pueblo de Ytterby, esto durante el verano de 1787. Sin embargo esto no pasó a mayores, solo para aquellos que en un futuro podrían apreciar este hecho circunstancial para las tierras raras.

De alguna manera, tiempo después, esta muestra llegó a manos de

J. GADOLIN, quien logró separar una nueva tierra. Posteriormente se le dió el nombre de tierra itrica. Con el tiempo se determinó, que el profesor Gadolin, no había descubierto un nuevo elemento químico, sino una mezcla compleja de elementos de tierras raras. Sin embargo se está de acuerdo por tradición, que el año de 1794 es la fecha del descubrimiento del ITRIO. Fecha en que efectuó su separación J. Gadolin .

Los científicos que efectuaban análisis de la gadolinita (nombre al cual pasó la Iterbita) siempre encontraban diferentes cantidades de Itrio, aún usando los mismos métodos. Esto sugirió que debía existir algo más, que difícilmente se separaba, algo hasta la fecha desconocido.

Por otro lado el Químico Berzelius, junto con su maestro W. Hisinger , intentaron resolver dicho problema, pero lo que son las cosas, uno busca una cosa y encuentra otra, o sea que en 1803 el mundo se enteró por parte de Berzelius y Hisinger acerca de una nueva sustancia, la cual tiene dos tipos de óxidos y produce dos tipos de sales : coloridas e incoloras. A esta sustancia le llamaron CERIO, en honor al asteroide Ceres. Berzelius con la perseverancia de siempre y a pesar de que el problema había sido dejado por otros científicos, logró descubrir nuevos minerales de tierras raras. Así mismo, nuestro investigador, contaba con varios discípulos, los que mostraban cierto interés por las tierras raras, entre ellos podemos mencionar a C. Mosander, quien en 1826 propuso , que la «tierra cerica» era impura. Significando esto, que contenía algo más que Cerio. Sin embargo para demostrarlo, esto le tomaría 13 años más para justificar que tenía razón . Debido a que Mosander callaba todo hasta que no tenía la certeza del 100% , por poco le ganan el descubrimiento, en el año de 1839 (3), de un nuevo elemento denominado por Berzelius como : L A N T A N O

.-QUE EN GRIEGO SIGNIFICA OCULTO.

Sin embargo seguía ocurriendo el mismo fenómeno. Obteniendo Lantano por los distintos procedimientos se encontraba una diferencia, aunque apenas perceptible, pero existía. Trabajo le costo, pero Mossander pudo demostrar que aún el óxido de Lantano era impuro, pues contenía impurezas de otra <<tierra desconocida>>. Cabe mencionar que el método utilizado, conocido hasta aquel tiempo, fue una recristalización múltiple de sus sales. Aún más, Mossander, tomó en sus manos el problema del Itrio y ya en 1843 logró desintegrarlo en tres componentes : el propio Itrio (Y), el Erblio (Er) y el Terbio (Tb).

Sin embargo nadie podía estar seguro que tales elementos no representasen una mezcla; casi cuarenta años, los quílicos de aquel tiempo, vivieron tales circunstancias. Esto ocasionado por falta de métodos fiables para controlar los procesos de dicha separación .

Y es que la similitud en sus propiedades químicas de las tierras raras es bastante, y por lo tanto, esto ocasionaba una separación extraordinariamente complicada .

Sin embargo, a raíz de descubrir un mineral (los que en aquel tiempo no llegaban a diez), llamado samarskita, empezaron nuevamente los descubrimientos de supuestos nuevos elementos. En el año 1878, se anunció, el descubrimiento de cinco nuevas tierras raras, pero todos estos tenían error en el experimento. Sin embargo solo hubo un buen descubrimiento, el del Quím. J. Marignac, quien demostró haber encontrado como impureza del Erblio, el ITERBIO .-derivado de la ya famosa población .Y aún más, al año siguiente se logró desintegrar el Iterbio de Marignac y esto tocó al sueco L. Nilson , quien descubriera el ESCANDIO .-derivado de

Escandinavia .Pero siguiendo la secuencia de descubrimientos, P.Cleave,químico de gran fama, decidió poner a estricta prueba de resistencia,al Erbio que quedó;después de separar al Iterbio y al Escandio,encontro que el Erbio formaba parte de una terna de dos elementos más :el HCLMIO.-en honor de Holmia,antigua denominación de Estocolmo,y el TULIO.-segun el autor,el obtener Tulio era una labor tan ardua como la de alcanzar a Thule (alto sobre la existencia en el lejano y muy remoto norte, del legendario pais Thule).

El 16 de julio de 1879 el Químico francés Lecoq de Boisbaudraun habiendo analizado didimio a partir de samarskita anunció el descubrimiento de un nuevo elemento de las tierras raras,el SAMARIO -su nombre proviene del mismo mineral .

Un hecho de cierta importancia,el cual ayudo generando busquedas de nuevos yacimientos de tierras raras, fue que en 1884 el Químico austriaco Auer Von Welsbach encontrase la manera de mejorar la intensidad y el tiempo de vida de las lámparas de gas,que en aquella época tenían gran uso .Esto fue posible debido a que Auer V.W.impregnaba el bulbo de incandescencia (el tejido del manguito),con una composición especial que contenia tierras raras.Esto provoco,que se diese a la busqueda de nuevos yacimientos y por tanto a la investigación de las tierras raras. Consumando su investigación Auer V.W.,el 16 de julio de 1885 declara ante la academia de ciencias de Viena,haber desintegrado el didimio en dos elementos.Los cuales fueron , el PRASEODIMIO .-el que quiere decir gemelo verde y el NEODIMIO.-nuevo gemelo.

Al proximo año, Marignac separa del Holmio el DISPROSIO.Y Lecoq de B.separa al GADOLINIO del Samario. Sus significados respectivos son,en

cuanto al DISPROSIO significa -de difícil alcance- y no es difícil de entender esto, ya que el investigador realizaba una labor titánica. En cuanto al significado del GADOLINIO es más fácil de entender que fue en honor del Químico J. Gadolin.

Transcurrió el tiempo y métodos como la cristalización fraccionada no eran ya suficientes ni absolutamente confiables. Entonces la física trata y ofrece métodos de apoyo un tanto más confiables. Esto se refiere al apoyo que brindó el método del análisis espectral. Sin embargo resultó ser un arma de dos filos, pues los espectros ópticos de los elementos de las tierras raras son bastantes complejos debido a que constan de un gran número de líneas espectrales. Y aunque esto contribuyó a un gran número de errores, también debe de admitirse que contribuyó al esclarecimiento de elementos tales como Holmio, Gadolinio y Disprosio.

Para darse una idea de como eran las cosas por aquel entonces, menciona Trifonov (op cit) «durante 35 años llegaron a enunciarse en revistas científicas el descubrimiento de cien nuevos elementos de tierras raras, cuando menos; de 1878 hasta 1913. Sin embargo hasta esa fecha trece eran los reales. Además de los mencionados debe contarse con el descubrimiento del EUROPIO -en honor a Europa; Y el del LUTECIO -antiguo nombre de París. El primero de estos se efectuó en el año de 1901, por el espectroscopista francés E. Demarcay y el segundo en 1907 por G. Urbain.

Hasta esas fechas nadie podía contestar cuantos elementos de tierras raras serían en total.

El elemento 71 ya era conocido bajo el nombre de Lutecio, sin embargo el 72 faltaba por descubrirse. Y por lo tanto sus propiedades podían ser las de un elemento más de las tierras raras como dar fin a estas.

resultando ser análogo al Circonio(Zr):

Sc															
Y														Zr	
La	Ce	Pr	Nd	$\frac{?}{61}$	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Ta	Yb	Lu	$\frac{?}{72}$
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72

Y por fin a principios de 1923, el radioquímico húngaro, G.Hevesy y el espectroscopista danés, D.Coster encontraron en una muestra de Circon de Noruega al elemento esperado, el número 72. Sus propiedades se asemejan mucho a las del Circonio y en consecuencia no podía pertenecer a las tierras raras (4). Por lo tanto después de grandes discusiones ya se tenía delimitado al grupo de las tierras raras que tantos y tan grandes esfuerzos costó a la actividad científica de esos tiempos. Sin embargo todavía faltaba un elemento más, el 51.

Para que esto sucediera debieron incrementarse los conocimientos de la naturaleza de éstos, las técnicas sufrieron nuevos cambios y se elaboraron nuevos métodos de separación (por ejemplo el de cromatografía de Intercambio Iónico).

Nuevamente surgían las preguntas y las posibles explicaciones, generándose diversas versiones, tratando de justificar la inexistencia de tal elemento. Una de tantas y diferentes versiones fue la siguiente :

Versión radiactiva.-El Ilinio no existe en la naturaleza. Digamos que fue un elemento fuertemente radiactivo con vida media corta y, para nuestra época, desapareció, transformándose en elementos vecinos estables. Lo más asombroso era que precisamente esta versión resultó ser verdadera, y no fue sino hasta tres años después de iniciado el proyecto de

Manhattan (año de 1942), en donde el objetivo final era crear el arma atómica; los químicos norteamericanos : J. Marinsky, L. Glendenin y Ch. Coryell realizaron una separación extraordinariamente minuciosa de la mezcla de isótopos de los elementos de las tierras raras (productos de fisión del uranio) en una columna cromatográfica de I. I. . Consiguieron separar de esta mezcla, trazas de el elemento 61. Los descubridores propusieron el nombre de PROMETIO. -En honor a Prometeo, héroe mitológico.

Sin embargo veinte años después se logró descubrir cantidades ínfimas de Prometio en minerales terrestres (en la pechblenda).

I.2- APLICACIONES Y USOS DE LAS TIERRAS RARAS (MISCH-METAL).

Un primer uso o aplicación de los metales de las tierras raras . lo dió el famoso Quím. Auer Von Welsback, como ya se ha mencionado (véase historia de las tierras raras) . Sin embargo, para hacer el impregnado del manguito, se extraía el torio de la arena de monacita (5), como nitrato de torio. El residuo que quedaba se desperdiciaba. El mismo Auer, encontró la manera de hacer un metal pirofórico de este residuo . Con el tiempo las lámparas de gas, dejaron de tener gran demanda y por ende la demanda de Torio, disminuyó. A pesar de eso, la arena de monacita se utilizó, ahora en mayor cantidad, en la producción de misch-metal. Y en cuanto al torio ha encontrado un nuevo campo de aplicación, como materia prima en requerimientos nucleares .

Sin embargo por muchos años se usó el misch metal , principalmente, y aprovechando su naturaleza pirofórica .

En la milicia fue usado , o sigue siendo usado, en épocas de guerra, como trazadores de balas (6). También fue usado satisfactoriamente como piedritas para encendedor (7) , el cual es una aleación de fierro-tierras

raras .

La mayoría de los cloruros de las tierras raras se canalizan a la producción de misch-metal y a su vez, la mayor producción de este se emplea para producir las piedritas para encendedor. Es necesario mencionar que actualmente está cambiando este rumbo, y se canaliza cada vez más, hacia la producción de aleaciones con otros metales.

Los metales y aleaciones más comerciales se pueden separar en cuanto a su demanda, por la siguiente división arbitraria :

A) MISCH-METAL
B) CERICIO
C) LANTANO
D) DIDIMIO

A) MISCH-METAL (o metal mezclado)- es una aleación que tiene típicamente la siguiente composición (5):

Ce.....45 -55 %
La.....22 -25 %
Nd.....15 -17 %
Otros metales de
tierras raras.... 3 -10 %
Fe..... 1 %
Silice.....0.1- 0.3%
Carbón, calcio y
aluminio.....trazas.

El misch-metal varía en su composición, dependiendo del mineral del cual provenga. Si proviene de monacita, contendrá una mayor cantidad en Neodimio y Praseodimio. En tanto que si proviene de bastnecita, será menor la

cantidad que contenga en los anteriores ,pero mayor en lantano.

Una composición típica de las piedras para encendedor (S), consiste de:

75 % de MISCH-METAL
23 % DE FIERRO y
2 % DE CINC Y MAGNECIO.

Y en cuanto a la composición del misch-metal es de :

53 % de Ce
27 % de La
16 % de Nd
5 % de Pr
2 % de otros elementos de tierras raras
50 ppm de carbón.

El punto de fusión aproximado del misch-metal, es de 750 °C y los porcentajes presentados de los elementos que la componen, están en la misma relación porcentual que en la que proviene de sus minerales.

La fundición o moldaje de misch-metal, se hace al vacío o en un medio en el cual no se oxidan los metales de tierras raras (gas inerte, N₂ o bajo el flujo de una sal fundida : BaCl₂).

La forma de abastecimiento o empaque del misch-metal, se efectúa en platos tipo barquillo, pesando de 40 a 60 lbs. .Para proteger al metal de la oxidación por el aire, puede estar cubierto de papel aceitado o puede estar sumergido en aceite (9).

En cuanto a su forma prefabricada, se provee -debido a que no hay demanda para otras formas-, como alambres o laminados de manera convencional por el productor .

-- ALEACIONES FERROSAS, CON MISCH-METAL.-La más común, previamente

comentada , es una aleación ferrosa, la cual es usada para hacer las piedritas, para los encendedores .

El misch-metal es continuamente usado en aceros basic electric ú open hearth(9). Aceros normalmente efectuados , pero que además llevan 1.5 lbs. de Al , 2 lbs. de misch-metal y 3 lbs. de Si-Mn-Ca, por tonelada. Estos presentan buena resistencia al impacto a bajas temperaturas.

La agregación de aproximadamente 0.75 % de misch-metal, a hierro fundido, afecta por lo regular favorablemente a su fluidez, maleabilidad en caliente, resistencia a la oxidación y a su tensión.

Además debe mencionarse, que no siempre es conveniente económicamente el usar el misch-metal, como tal . Por ejemplo, hablando particularmente del acero inoxidable (10) es preferible, debido al costo,

usar óxidos o fluoruros de tierras raras .

-- ALEACIONES NO-FERROSAS CON MISCH-METAL .-- En este tipo de aleaciones, por ejemplo con Mg y Al se ha encontrado que la agregación de misch-metal en cantidades de 0.3 a 11.0 % , aumenta considerablemente la consistencia a altas temperaturas y por tanto en máquinas de aeronaves han encontrado un buen campo de aplicación . Además, otras aleaciones se han desarrollado para este mismo uso ; aleaciones como Al-Cu-Si con una adición de aproximadamente de 0.3 % de metales de tierras raras , dan una muy buena consistencia y se usa para efectuar los pistones de dichas máquinas (11, 12 y 13).

Otra aleación que se puede usar, es aquella que contiene, Si-Co-Ni-Mn y pequeñas cantidades de cromo y titanio junto con un contenido arriba del 11 % de misch-metal (14).

En fin existen otras varias aleaciones con otro tipo de utilidad y

mejoramiento de ciertas propiedades .Por ejemplo en aleaciones con Ni(15,16).y de 0.2 a 2% de metales de tierras raras,se mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

B) CERIO .

--Principales aleaciones.-En realidad las aleaciones de uso más importante con el Cerio son aquellas en donde se encuentra inmiscuido el hierro y otros metales de las tierras raras (5).

El Fierro-Cerio o metal de Auer, es una aleación que contiene "Cerío" como misc-metal y entre un 10% y 65% de fierro principalmente .

Otra aleación en donde el "Cerío" tiene gran importancia es en el fierro pirofórico ; está compuesta de un 18 a un 30 % de fierro, además de pequeñas cantidades de Al ,Zn ,Mg ,Cu ,Si y el resto como "Cerío".Podemos decir , que la dureza de la aleación depende de la cantidad de fierro (17).

En aleaciones con Ni ,Cr , Mo , el Cerio junto con lantano lograron mejorar dicha aleación , en cuanto a su facilidad para trabajarla en caliente (18).

En cuanto a la aplicación del Cerio como ferrocerio en fierro fundido, la adición de un 0.2% mejora las propiedades mecánicas casi al doble.esto sirve de mucho para el forjado de cigueñales en motores diesel para tractor .

El Cerio mejora,también, propiedades de conductividad térmica y eléctrica, esto está referido a "ligas de cobre y aluminio"(5).

Las grandes potencias entre ellas la U.R.S.S. y los E.U. realizaron bastantes trabajos en cuanto al estudio de nuevas propiedades y sus aplicaciones (19) .Debido a la actividad química y estabilidad de sus

óxidos y sulfuros se está utilizando al Cerio : como agente reductor ; desulfurante ; modificador ; agente endurecedor de aceros y aleaciones .

En los últimos años ,una preocupación soviética es la de obtener a bajos costos los metales individuales de las tierras raras (1).

El compuesto de Cerio más usado es el CeO_2 .Por ejemplo especialmente preparados, tanto el óxido cerico como los óxidos de las demás tierras raras, se usan extensivamente en el pulido de vidrios, especialmente en el pulido de espejos, vidrios de precisión (lentes , cinescopios , prismáticos etc.) y vidrios con propiedades ópticas . Estos óxidos, utilizados para pulir, son vendidos como "CEROX" (óxido cerico) y otros como "RARE OX" y "BARNESITA"(óxidos de tierras raras conteniendo aproximadamente de un 45 a 48 % de CeO_2) (20).

Aun cuando su costo es mucho más caro que otros compuestos de Fe-Al-Si , se usa bastante por la industria vidriera -aproximadamente 250,000Kg/año- (5).

C) LANTANO:

Todavía el uso del lantano en su forma elemental no tiene gran aplicación , al igual que los demás lantánidos ; obedece principalmente al costo de obtención como tal, es muy elevado y las técnicas son bastante complicadas, todavía, para obtenerle con un alto grado de pureza; sin embargo su uso como óxido (La_2O_3) es bastante bueno, siendo este el compuesto comercial más importante; tan solo en los E.U. durante el año 1969 se lograron vender de 30,000 a 40,000 lbs. .

Su uso es también diverso y en algunos casos coincide, con los de los otros lantánidos o tierras raras, en la mejora de ciertas propiedades. Por

ejemplo los óxidos de lantano son utilizados como los mayores componentes de ciertos vidrios especiales de uso óptico, tales como lentes de precisión para cámaras de alto grado, donde los vidrios deben tener un alto índice de refracción y baja dispersión.

Hirschhorn (21) nos muestra algunos usos del Lantano:

-La adición del 0.05% del Lantano a una aleación base de cobalto, dió buenos resultados logrando una excelente resistencia a la corrosión.

-También cuando es agregado a una aleación base de Ni en cantidades de 0.1-0.2% corrige la rapidez de corrosión para aplicaciones en turbinas marinas.

-Cuando se agrega a titanio en 1.5% se ve incrementada la resistencia a la tensión por un 50% sobre un amplio rango de temperatura.

-Otro uso de no menos importancia que los anteriores, es que puede ser usado como agente reductor para la obtención del metal samario, a partir del mismo óxido de samario.

Por otro lado, debe decirse que en los últimos 10 años un pequeño mercado se hubo levantado para el óxido de La (La_2O_3), como un agente relevante en absorción atómica(22) y emisión de flama; tanto para el análisis de calcio y para la determinación del mismo en soluciones orgánicas. Esto es particularmente útil en laboratorios clínicos para la determinación de calcio en suero de sangre.

El La tiene la capacidad de combinación con los fosfatos, sulfatos y aluminatos de calcio, tanto como para liberario de estos compuestos y poder ser atomizado en la flama para su detección.

Otro campo donde se ha utilizado el La es en la industria del petróleo y esto ha sido como catalizador durante el craking del petróleo.

Debe también difundirse que el La es el mejor agente precipitante de proteínas y tiene un gran potencial, en el campo de los desodorantes, el cual no ha sido desarrollado.

Otros compuestos de La también presentan cierta utilidad en la industria, sin embargo la demanda todavía está por debajo de la del óxido, como ejemplo tenemos el $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, el cual ha sido usado en algunas fibras sintéticas. Otros compuestos de La también han ofrecido esta perspectiva, tales como: oxalatos, cloruros, nitratos, carbonatos, fluoruros y sulfatos (ref. 21p.150)

D) DIDIMIO :

Comercialmente hablando se conoce como didimio (ref. 20 p.518), a aquel mineral de tierras raras "libre de Cerio". Este puede provenir de diversos minerales; comúnmente se obtiene de monacita o de bastnecita.

A continuación se muestra :

LA COMPOSICION DE T.R., EN SALES COMERCIALES DE T.R.

% DE COMPOSICION DE LOS OXIDOS CONTENIDOS EN T.R.							
CeO ₂ La ₂ O ₃ Pr ₆ O ₁₁ Nd ₂ O ₃ Sm ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ /y otros							
sales de :							
T.R. de monacita	48	24	6	19	2	0.5	0.5
" " bastnecita	43	37	3.5	10	1	← 0.5 →	
Cerio (comercial)	97	← ————— →					
" (purificadas)	99.9	← 0.1 →					
Didimio (monacita)	1	45	11	38	4	← 1 →	
" (bastnecita)	1	71	0.5	19	2	← 0.5 →	
Lantano (purif.)	.001	99.97	0.02	—			
Neodimio (75X)	0.2	—	15	75	6	2	1.8
" (95X)	—	—	2-3	95	2-3	—	

Entre los usos podemos citar los siguientes :

En la industria electrónica de los capacitores cerámicos han sido usados los óxidos de didimio y neodimio (20) .

"El sulfoisonicotinato de neodimio es usado como un preventivo de la trombosis ".

Incluso en la moda son bienvenidos los colores que se obtienen para los lentes "espectaculo" :los que contienen neodimio (Neophan)tienden a acentuar ciertos colores (rojo,amarillo y verde) y al mismo tiempo son eficientes lentes para sol.

Otro uso del neodimio como sales de halogenuro ,es el que se utiliza para darcierto color a la porcelana .

El didimio es muy comunmente usado en goggles para soplado de vidrio y en algunos lentes o goggles para soldador .Esto es debido a que las bandas de absorción de las sales de neodimio y praseodimio , caen en la region amarilla del espectro y por ende absorben la luz amarilla del sodio .

Tambien la industria vidriera hace gran uso de esta mezcla , ya que las sales de neodimio y praseodimio , se presentan como buenos decolorizadores fisicos para el fierro oxidado en el vidrio .

Los colores de las sales de neodimio y praseodimio (rojo-azul y verde,respectivamente),tambien se aprovechan para la produccion vidriera, sobre todo para vidrieria de meza :con colores muy hermosos que ademas muestran dicroismo -propiedad de ciertos cuerpos de presentar diferente coloración,según la direccion o posición en que se les mire-.

1.3- MINERALES QUE CONTIENEN TIERRAS RARAS EN MEXICO

Al parecer es poco lo que se ha enontrado en cuanto al descubrimiento de yacimientos comercialmente explotables de tierras raras ,dentro del

territorio mexicano .Posiblemente sea debido a que su uso "apenas" comienza a difundirse industrialmente en este país.

Sin embargo, no se había encontrado ningún depósito mineral hasta antes de encontrar las pegmatitas en el estado de Oaxaca. Estas a su vez contienen al mineral llamado alanita ,el cual es rico en tierras raras(23).

Cabe mencionar que no es Oaxaca el único que contiene minerales de tierras raras ,sino también el estado de Guerrero y el de Puebla .

Sin embargo, al parecer, por las condiciones geológicas de la península de Baja California, se presenta como un candidato más de los anteriores. Esto se basa en que en este lugar se encuentra una mineralización polimetálica en la que se pueden mencionar a elementos tales como : Au, Ag ,Cu ,Zn y otros como Sn y W, principalmente en la zona norte .Y por lo regular este tipo de mineralización presenta adjuntas a las tierras raras .

La alanita contiene, como hemos dicho, un relativamente alto contenido en tierras raras .Sin embargo debe decirse que su mayor contenido es en Ce. Dicho mineral se presenta en forma de cristales tubulares y generalmente en su superficie contienen óxidos ferrosos de color amarillo (limonita); la que forma una capa hasta de dos milímetros cubriendo a la alanita de color amarillo brillante ;dura y quebradiza .Los cristales tubulares referidos, varían en tamaño desde pocos centímetros hasta cinco centímetros .El mineral pesado, muestra fractura irregular y semiconcoidal. Por su color, se le llama localmente "brea negra" y se encuentra ocupando grietas, formando rosetas , ó bien ,rodeando cristales de pertita .Este tipo de mineral se ha localizado en las zonas intermedias

y de los respaldos de las pegmatitas .

A continuación se presenta el "análisis" de una muestra de alanita(23):

Porcentajes	ELEMENTO PRINCIPAL.
Más del 10X	SILICE ,CERIO.
1.0 a 10X	FIERRO ,LANTANO ,ALUMINIO Y CALCIO.
0.1 a 1.0	TORIO ,NEODIMIO, NIOBIO, MANGANESO, GADOLINIO, TITANIO E ITRIO.
0.01 a 0.1	PLOMO ,ITERBIO ,BORO Y ESTRONCIO.
0.001 a 0.01	ESCANDIO, LUTECIO, BARIO Y COBRE.
0.0001/0.001	BERILIO.

---LOCALIZACIÓN EN EL ESTADO DE OAXACA.

Aquí existen varios lugares donde se le puede encontrar al mineral Alanita. Entre ellos podemos mencionar a : Inutechi, la Carbonera, la zona de Suchiquiltengo, Oaxaca, zona de Mixtepec y la zona de Ejutla.

También ha de mencionarse que dichas pegmatitas, en ciertos casos, muestran partes o porciones pequeñas de mineral de Uranio. En otras partes se presenta dicho mineral mezclado con tierras raras, pero que sin embargo podría ser útil. Como también lo hay en cantidades ínfimas; no costeables para su aprovechamiento en este mineral.

Se han examinado, en lo que se refiere a la zona de Telixtlahuaca, en aproximadamente unos 9 km², unas 17 pegmatitas de buena calidad en tierras raras; en su mayoría diques pegmatíticos. Por lo regular se encuentran en la parte occidental de la cañada del magüey. Donde dichas pegmatitas se encuentran al descubierto.

Las de mayor importancia económica se localizan específicamente en: Cañada Casino, Barranca del Ocotál, Cañada del aguacate y otras.

I II.-MÉTODOS ANALÍTICOS DE SEPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS T.R. COMO GRUPO.

II. I.- MINERALES DE TIERRAS RARAS

Las tierras raras se encuentran por lo regular íntimamente mezcladas con otros minerales. Podemos mencionar a minerales tales como : Bastnesita, Fergusonita, Uraninita, Monacita, Klopinita, y muchos más, de diversos nombres y composición. Los cuales se pueden encontrar como fosfatos, silicatos, carbonatos, haluros, uranatos, etc.etc.. Los cuales se encuentran en diferentes grados de combinación y/o predominación. Como ya hemos mencionado se pueden encontrar más de 250 tipos.

En México el mineral más importante que contiene tierras raras es la alanita; al cual se le ha encontrado principalmente en los estados de Oaxaca, Puebla y Guerrero. Sin embargo, existen otras como la península de Baja California, en donde no se han llevado a cabo estudios de fondo para localizar nuevos yacimientos de minerales de tierras raras.

A dichos minerales se les trata con muy diferentes y diversos métodos, para lograr la separación de las tierras raras de estos. Sin embargo, métodos gravimétricos --como la precipitación por oxalatos, por fluoruros é hidróxidos-- son usados comúnmente para lograr dicha separación de casi todos aquellos elementos que le acompañan en un cierto mineral. Y decimos casi todos, porque existen elementos tales como el torio, el cual acompaña a las tierras raras cuantitativamente a través de las precipitaciones antes mencionadas y puede ser removido únicamente por etapas adicionales (24). Y su comportamiento a la formación de oxalatos y fluoruros es en sí mismo semejante a los de las tierras raras; como también a la formación

de hidróxidos. A diferencia del torio, el zirconio, aunque también se presenta comúnmente con las tierras raras y es considerado en todos los procedimientos analíticos que involucran tierras raras y torio, este no forma oxalatos o fluoruros insolubles (25).

Se sabe por experiencia que el grupo entero de las tierras raras forma oxalatos y además muestran una insolubilidad en ácido oxálico y ácidos minerales diluidos; al igual que los fluoruros, los que también son insolubles en ácido fluorhídrico diluido; son métodos de muy alta selectividad. Sin embargo un tercer método: la formación de hidróxidos, a pesar de que también son insolubles en los hidróxidos de sodio y potasio, es o puede catalogarse como el método menos selectivo de los tres y su uso principal, puede decirse que, es para efectuar una separación de los metales alcalino y alcalino térreos de las tierras raras (27).

Como y en que orden han de usarse tales métodos, no es una cosa que podamos estipular a manera de rutina, sin embargo debe mencionarse que dependiendo de la composición y características de la muestra a analizar, será el método o combinación de estos para lograr un mejor análisis.

Lo mejor que puede ser hecho es bosquejar ampliamente alguno(s) de los procedimientos más comúnmente usados -de los cuales se comentará posteriormente-. La práctica analista dará mucho mayor oportunidad de ejercitar el discernimiento o juicio para escoger el procedimiento o combinación de procedimientos para el ataque de la muestra objetivo.

II.2-SEPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS TIERRAS RARAS COMO GRUPO.

A)PRECIPITACION POR OXALATOS.

El grupo entero de las tierras raras forma oxalatos: compuestos muy estables en condiciones de pH controlado y cantidad de oxalato agregada ;los que inclusive son insolubles en ácido oxálico y en ácidos minerales diluidos (25).

La precipitación por oxalatos es uno de los métodos más específicos y de mayor uso para la separación de las tierras raras de todos aquellos elementos acompañantes, o contaminantes, excepto el torio y las tierras alcalinas .

La separación puede ser llevada a cabo completamente .en una sola operación, si el contenido total de tierras raras es mayor en la composición de la mezcla o la solución a separar. Y en caso contrario, posiblemente sean necesarios alguno(s) tratamientos químicos previos --los fluoruros, hidróxidos, carbonatos y fosfatos de tierras raras,son lo suficientemente insolubles para ser usados como métodos de separación ,o inclusive por métodos de formación de complejos insolubles (30)--o aún más, una o más precipitaciones con ácido oxálico, pueden ser convenientes(26,27).

Los oxalatos del tipo $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot X H_2O$, pueden ser formados por la adición de ácido oxálico u oxalato de amonio, a una solución de sales de tierras raras, obteniéndose un precipitado blanco cristalino exuberante, si es que están las tierras raras en buena cantidad.

Esta forma de precipitación es de muy amplia utilidad,debido a su alta selectividad por las tierras raras ,observense los siguientes valores de pK_s :

REACCION DE PRECIPITACION	pKa	REF.
$Zr(3+) + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons Zr_2(CO_3)_3$	27.7	28
$Ce(3+) + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons Ce_2(CO_3)_3$	25.4	28
$Ce(4+) + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Ce(CO_3)_2$	28.7	29
$Pr(3+) + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pr_2(CO_3)_3$	27.3	29
$Sr(3+) + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons Sr_2(CO_3)_3$	28.5	29
$Th(4+) + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons Th(CO_3)_2$	22.0	29
$Y(3+) + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons Y_2(CO_3)_3$	28.28	29
$Fe(2+) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons FeCO_3$	6.5	29

La precipitación por oxalatos de las tierras raras y el torio, mantiene una separación, bastante regular, de aquellos elementos tales como :Fe, Al, Ni, Cr, Mn, Zr, Hf y U. Hay elementos como el Zn y el Cu que pueden coprecipitar con las tierras raras, si es que existen en solución. En tal caso estos deben ser separados previamente .

Los oxalatos de tierras raras tienen solubilidades limitadas, sobre el orden de 0.01 g/l a aproximadamente pH=1, y en la presencia de un modesto exceso de ácido oxálico (26).

En cuanto a la solubilidad de los oxalatos de tierras raras, la concentración de ion oxalato se vuelve una condición determinante, al igual que con el aumento de su acidez. Esto es cada vez más observable con los elementos de tierras raras de más alto número atómico, debido a que forman complejos cada vez más solubles. Sin embargo tal solubilidad pasa a través de un mínimo, a medida que la concentración de ion oxalato aumenta.

Por ejemplo, existe un inconveniente cuando existe Fe(III) y U(VI) en tales cantidades --comparativamente iguales o mayores que la cantidad de

tierras raras presentes--que puedan provocar un efecto solvente sobre los oxalatos de tierras raras ; especialmente en los más basicos --La, Ce, Pr, ...--. Dicho efecto obedece principalmente o está sujeto a que un exeso de ácido oxálico presente, provocará la formación de oxalato férrico y ácido uraniloaloxálico (31).

Si el fierro se encuentra en una muy alta concentración frente a las tierras raras , inhibe la precipitación de estas como oxalatos, entonces se recomienda efectuar una extracción con eter etílico o también una precipitación como fluoruros .

Se puede decir, en general, que si las cantidades de elementos ajenos es grande y particularmente si los fosfatos están presentes, dos precipitaciones como oxalatos, de las tierras raras, son necesarias cuando menos.

B) PRECIPITACIÓN POR FLUORUROS.

Otra reacción importante para la precipitación cuantitativa de las tierras raras, es la de los fluoruros correspondientes, los que también son insolubles en ácido fluorhídrico diluido.

El fluor es tan enormemente reactivo que, por lo mismo, nunca se le utiliza como tal en el laboratorio. Para prueba baste un ejemplo. Es tal su reactividad que puede provocar el estallido en llamas de las uñas (ref. 33 p. 761).

Sin embargo al fluor se le puede utilizar, por ejemplo, como ácido fluorhídrico. Y a pesar de que este es un ácido débil en solución acuosa , es útil para digerir muestras de rocas , que por otros tratamientos no resultaría fácil.

Al igual que la precipitación por oxalatos, la precipitación por

fluoruros efectua, esencialmente hablando, las mismas separaciones de "elementos" tales como Nb, Ta, Zr, Ti, Fe, etc. Sin embargo es conveniente mencionar, que antes deben separarse totalmente a los metales alcalinos, los cuales forman sales insolubles con los iones complejos o en su defecto, cuando menos se encuentren en una muy baja concentracion(ref.32 p40).

Los fluoruros de tierras raras y Th son extremadamente insolubles y son completamente precipitados. Uranio tetravalente, tambien es precipitado cuantitativamente, sin embargo el U(IV) puede ser separado por oxidacion al estado de uranio (hexafluoruro de uranio), con acido nitrico durante la descomposicion, obteniendose como un fluoruro insoluble(ref.25).

Los fluoruros, comparados con los oxalatos, son de menor solubilidad, y esto puede considerarse como una mayor ventaja, sobre todo en aquellas pérdidas significativas de las tierras raras mas pesadas (redisolucion de precipitados de tierras raras, de elementos mayores que el Dy, Ho, Er, etc. (Ref.32 p.10), que como fluoruros pueden ser mas facilmente evitadas. Sin embargo, tampoco aqui, todo es victoria, debido a que si existe una muy alta concentracion de iones fluoruro, existe la tendencia hacia la formacion de fluorocomplejos solubles, aunque esto todavia no se ha puntualizado, totalmente(ref.32 p 40).

Algunos minerales son facilmente atacados por el acido fluorhidrico, por ejemplo la Samarskita, sin embargo otros, como los silicatos de tierras raras, son mas o menos facilmente atacados por el acido clorhidrico.

El acido fluorhidrico es de particular importancia en la descomposicion de los minerales que posean tantalatos y niobatos de tierras raras. Sin

embargo existen minerales, tales como columbita (un niobato de hierro), que no siempre son fácilmente descompuestos por dicho ácido, en tal caso se recomienda efectuar una fusión con piro sulfato de sodio (ref. 32 p. 23).

La precipitación como fluoruros es de uso primordial para la separación de las tierras raras de Nb, Tl, y de grandes cantidades de fosfato (ref. 27).

En el caso del Nb, Tl, Zr, Ti, Fe, y varios otros elementos menos comunes, forman fluorocomplejos solubles. La separación de todos estos, excepto Zr, es cuantitativa si la operación es cuidadosamente efectuada, y además el precipitado y el papel son bastante bien lavados. Además es conveniente prever, en una precipitación de este tipo, que amoníaco y metales alcalinos, se encuentren ausentes, debido a que forman sales insolubles con los fluorocomplejos, como ya se hubo mencionado.

A pesar de todas las ventajas, de la precipitación por fluoruros de las tierras raras, es relativamente poco usada y obedece principalmente, a la naturaleza gelatinosa del precipitado que se obtiene y a las operaciones adicionales involucradas en la filtración, descomposición y preparación de este, para su subsecuente tratamiento de las tierras raras. En la práctica su uso está restringido a:

1) La descomposición de un mineral que requiere la vía de precipitación por fluoruros.

2) Separación de cantidades traza de tierras raras (su determinación es ampliamente facilitada, mediante el uso de un electrodo de lantano, selectivo para el ión fluoruro, ref. 33 p. 761).

3) Ciertas situaciones no rutinarias en la que Nb y Tl son encontrados en el análisis de materiales no familiares.

C/PRECIPITACIÓN POR HIDROXIDOS.

De los tres métodos nombrados hasta aquí, la precipitación de hidroxidos es la menos selectiva y sirve principalmente para separar los "metales de las tierras alcalinas y alcalino-terreas".

En cuanto a trabajos analíticos se refiere, la precipitación por hidroxidos sirve principalmente para la separación de las tierras raras de Ca y Mg (ref.32 p.36).

Como una consecuencia de la contracción lantanida -disminución del radio iónico, con el aumento del número atómico-la basicidad y solubilidad de los hidroxidos disminuye en la misma dirección:

Productos de solubilidad y solubilidad de las tierras raras					
COMPUESTO	PLA	REF.	-----SOLUBILIDAD-----		REF.
			Millimoles (La(+3)/L.)	Oxidos de T.R. (mg/L.)	
La(OH)3	19.7	(29)	8.0×10^{-3}	1.3	(35)
Ce(OH)3	19.8	(29)	4.0×10^{-3}	0.7	(35)
Pr(OH)3	17.7	(29)	-----	---	---
Pr(OH)3	21.17	(29)	4.2×10^{-3}	0.7	(35)
Nd(OH)3	21.49	(29)	1.8×10^{-3}	0.3	(35)
Sm(OH)3	22.08	(29)	1.1×10^{-3}	0.2	(35)
Eu(OH)3	23.05	(29)	0.8×10^{-3}	0.14	(35)
Gd(OH)3	22.74	(29)	0.9×10^{-3}	0.15	(35)
Tb(OH)3	21.70	(29)	-----	---	---
Dy(OH)3	21.85	(29)	-----	---	---
Ho(OH)3	22.30	(29)	-----	---	---
Er(OH)3	23.39	(29)	0.7×10^{-3}	0.13	(35)
Tm(OH)3	23.52	(35)	0.5×10^{-3}	0.12	(35)
Yb(OH)3	23.60	(29)	0.5×10^{-3}	0.13	(35)
Lu(OH)3	23.41	(35)	0.5×10^{-3}	0.12	(35)

Quando se efectua una precipitación por hidroxidos, el precipitado contiene la totalidad de los elementos de las tierras raras presentes, incluyendo : Th, Zr, Hf, y cualquier otro elemento precipitable en tal medio, y sin embargo debe resultar libre de Mn, Ni, metales alcalinos y alcalino-terreos (ref.25).

En algunos casos, la conversión de una sal de tierras raras a los

hidróxidos correspondientes, por medio de ebullición con sosa o potasa, se usa para removerles de oxalatos, fosfatos, iones fluoruros, para dar compuestos solubles. Elementos como : V, W, Mo, As, Al, y Zn, son separados más o menos efectivamente por este método (ref. 26 p. 474).

La variación del coeficiente en una precipitación de exclusivamente tierras raras (+3) varía desde un $\text{pH}=6.3$ -para el Lutecio-, hasta un $\text{pH}=7.8$ -para el Lantano- (ref. 32 p. 38). Por lo tanto a diferencia de los hidróxidos de los elementos trivalentes comunes -hierro y aluminio-, los que son cuantitativamente precipitados a un pH aprox. de 6.5, el Lantano requiere de un pH de 10 o mayor para precipitar completamente. Esto nos da idea de la gran diferencia de basicidad entre estos elementos.

Si Ca, Mg, y Tierras raras se encuentran en cantidades considerables, es necesario efectuar, aproximadamente, unas cuatro precipitaciones con hidróxido de amonio. En dicho caso es conveniente ajustar la solución final a que sea aproximadamente el 10% de la concentración en amoniaco, por volumen. Para asegurar la completa separación de las tierras raras de elementos como : Mn, Ni, metales alcalinos, alcalino-terreos y los anteriormente mencionados.

Los hidróxidos de tierras raras como aquellos de hierro y aluminio, tienden a ser pegajosos y a dificultar la filtración, si no se precipitan propiamente. Generalmente, una precipitación lenta de una solución caliente, seguida por un periodo de digestión cerca al punto de ebullición, produce un precipitado de fácil manejo.

Por otro lado, como es bien sabido que el torio siempre acompaña a las tierras raras, entonces si una separación se requiere de estas, puede efectuarse una amplia y completa separación por la formación de un

precipitado de hidroxido de torio a un $\text{pH}=4.5$. Por lo regular, la diferencia en solubilidad de los hidroxidos respectivos, no es lo suficiente para dar absoluta confianza en un "corte limpio" de separacion, en un solo tratamiento. Por ejemplo, si el torio se piensa separar de las tierras raras mas ligeras, con dos precipitaciones es generalmente aceptado, si no se requiere una total separacion de este. Sin embargo, para el caso del Ytrium y las tierras mas pesadas, este método no funcionaria, debido a que tambien tienen tendencia a coprecipitar.

D) DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA POR COMPLEJACIÓN.

Una forma mas de determinar el contenido total de las tierras raras en una mezcla, es típicamente por titulacion complejométrica con un reactivo tal que se compleje con las tierras raras, tal como lo hace el EDTA (ácido etilendiaminetetracético).

La titulacion complejométrica presenta sus mejores ventajas cuando se trabaja con un unico elemento de las tierras raras o donde el peso molecular promedio es conocido o puede ser determinado facilmente. Un cierto número de indicadores quelométricos han servido para titular las tierras raras, sin embargo, el uso de naranja de xilenol (ref. 36, 37, 38) o Arsenazo (ref. 39) son de los mas satisfactorios, debido a que su punto de vire es bien definido, y ademas que presentan características como: simplicidad, confiabilidad y exactitud. Ambos permiten titulacion directa de cualquiera de ellas o todas las tierras raras con EDTA o DTPA (ácido dietilentriaminopentacético), en solucion acida, ademas de que no son desordenadamente sensibles a el cambio de pH . HARRIS R. E., ha encontrado mas satisfactorio el uso del DTPA, debido a que el complejo que se forma

con Th es más estable (pH 5- 5.5) que aquellos de Th con naranja de xilenol, puesto que Th-EDTA no forman propiamente un complejo (ref.26).

Otras técnicas, que usan eriocromo negro T, a pesar de tener una excelente exactitud con las tierras raras más ligeras, no puede ser usado para tierras raras de mayor número atómico que el 64 (Gadolinio), o incluso mezclas que contengan tales elementos, debido al desfavorable parentesco en sus constantes de estabilidad. La titulación puede efectuarse en la presencia de agentes complejantes tales como el ácido cítrico o ácido ascórbico para prevenir la precipitación de los hidróxidos de tierras raras, y además no deja de estar propenso a resultados falsos si el pH no es cuidadosamente controlado. (ref. 32 p.56).

Otros indicadores que posiblemente cumplan con tal cometido son: Sulfonato de Alizarina, Azul de metil tiazol, Cromazurol S y Rojo de Bromopiregalol.

La titulación complejométrica no es altamente selectiva, debido a que con un cierto número de iones forma quelatos de suficiente estabilidad, a excepción de los alcalinos y alcalino-terreos. Sin embargo se les puede, si es que no están en una muy alta concentración, enmascarar durante la titulación de las tierras raras (ref 27p248).

La interferencia de algunos iones puede ser prevenida, sacando provecho de la formación selectiva de complejos o por precipitación, con o sin removimiento del precipitado. Sin embargo existen elementos muy afines, asociados con las tierras raras, por ejemplo: Th, Zr, Nb, Ta, W, Ti, y U; los que no pueden ser evitados, pero si pueden ser separados por procedimientos meramente químicos, previamente mencionados.

II.3- IDENTIFICACION Y ESTIMACION DE LAS TIERRAS RARAS, POR METODOS COLORIMÉTRICOS.

La identificación y estimación de las tierras raras puede efectuarse por métodos colorimétricos, gracias a que estas, forman complejos coloridos .

Las tierras raras como grupo, pueden ser determinadas por su reacción con colorantes metálicos-sensibles ; alterándose sus características de absorción a la luz, (propiedad que es aprovechada por este método). Las interferencias pueden ser controladas o eliminadas por ajuste de las condiciones necesarias .

Aún cuando la reacción de quelación es sensible al pH, pueden prevenirse, bajo ajustes de la concentración de ión hidrógeno, quelatos indeseables como aquellos de los elementos de las tierras alcalinas . En otros casos, elementos interferentes pueden ser removidos por simples procedimientos químicos : por ejemplo, extracción con ácido dietilditiocarbámico en la presencia de ácido sulfosalicílico, mantiene a las tierras raras en la fase acuosa(42); precipitación por sulfuros o electrólisis con un cátodo de mercurio. Sin embargo, cuando no se sabe la identidad de los iones asociados, es mejor efectuar una separación de las tierras raras por elementos acarreadores (por ejemplo Th).

Dentro de los colorantes metálicos que podemos usar están : Arsenazo(43)--con las tierras raras da un color azul, en soluciones ligeramente ácidas o neutras--, Naranja de Xilenci, Arsenazo III y Rojo de Alizarina . Todos ellos son sensibles a concentraciones menores de 100 microgramos/ml. Además son sensibles a un cambio de pH, y la mayoría esta sujeta a interferencias de otros elementos que bien pueden mantenerse

fuera de problema,utilizando agentes enmascarantes o el mismo ajuste de pH.

III. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINACIÓN DE LAS T.R. INDIVIDUALES.

INTRODUCCION.

Se sabe que la determinación de los elementos individuales en una mezcla de tierras raras, está generalmente efectuada por la medida cuantitativa de cantidades físicas, por ejemplo, su espectro de absorción o el de emisión; tales cantidades presentan o muestran variaciones específicas de dichos elementos.

Métodos de espectroscopia de absorción y fluorescencia de R. X., son bastante útiles para macrocantidades, mientras que métodos de espectroscopia de emisión sirven mejor a bajas cantidades. Espectro de flama, análisis por activación y análisis espectrográfico de masas también son aplicables en este último caso.

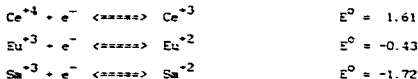
Todos los métodos químicos para la separación de las tierras raras, en el estado trivalente dan separaciones muy parciales.

De los quince elementos de las tierras raras, solo el cerio puede, ser rápida y cuantitativamente separado de los otros, por procedimientos gravimétricos convencionales, y esto obedece a que presenta un estado tetravalente. Además se le puede separar del resto de las tierras raras, por precipitación como el Iodato (44) u otros métodos que aprovechan la precipitación como el hidróxido (ref. 27 p. 254).

Existen otros elementos que también presentan diferentes estados al de +3. Como el Eu e Yb, los que además del común, presentan el estado +2 o divalente y que también se les podría separar, a través de la formación de sulfatos. Sin embargo la solubilidad de los sulfatos respectivos es lo suficientemente alta, como para poder efectuar o considerar una forma de separación cuantitativa, de los mismos. Sin embargo a través de la

formación de amalgamas por electrólisis, se puede efectuar una separación de Eu(57) e Yb y algo de Sm, de las otras tierras raras .

En la formación de sus compuestos, las tierras raras son típicamente trivalentes, como se sabe .Sin embargo, también existe el estado divalente o tetravalente .Únicamente que el estado +3 es más estable que los otros dos , como lo muestran los siguientes valores :



Pr y Tb presentan además el estado +4 , sin embargo solo lo presentan en ciertos compuestos como : los óxidos , los fluoruros sólidos anhidros y fluoruros dobles .

La gran electropositividad y su gran tamaño de los iones de tierras raras en el estado +3, permiten la selectividad de combinación con agentes quelantes, formando complejos muy estables, como con tartarico, cítrico, EDTA y sus derivados.

Debido a su gran similitud química de las tierras raras e inclusive con algunos otros elementos fuera del grupo, la determinación y separación de un elemento individual en el grupo es muy difícil, por tales métodos químicos ,excepto para Ce y Eu. Esto implica la necesidad de conocer algún o algunos otros métodos para determinación de las tierras raras individuales. Por consiguiente se bosquejarán algunos otros métodos para determinación de las tierras raras .

III.1 ESPECTROFOTOMETRÍA

De los quince elementos de las tierras raras, doce presentan su espectro de absorción en al menos una de las tres regiones espectrales :

U.V. (200 a 350 μ), visible (350 a 700 μ) e infrarojo cercano (700 a 1400 μ).

Incluso sin el uso de agentes intermedarios, formadores de color (agentes secundarios) .Pero si a traves de reactivos cromogenicos,tales como: arsenazo (45) y rojo de alizarina S (46), es posible estudiar a los elementos respectivos de las tierras raras por espectrofotometria .Ahora, diez de los doce elementos que presentan espectro de absorción, lo hacen en una forma muy definida pero compleja;en contraste a las bandas anchas usualmente observadas para otros cationes inorganicos.Estas bandas provienen de transiciones electronicas puras , involucrando a los electrones de la subcapa 4f .Aun cuando estas bandas son definidas,sus absorptividades molares no son tan altas como aquellas que forman los complejos coloridos normalmente usados en análisis coloriméticos .

Desde 1923 se han efectuado mediciones cuantitativas de las tierras raras.Sin embargo,aunque sobre fundamentos limitados en un principio,el espectro de absorción,ha permitido trabajar sobre su detección y cuantificación de las mismas.

Durante el año de 1941 se efectuó la medición de los espectros de absorción, en un espectrofotómetro ya propiamente dicho,de las tierras raras mas ligeras,tales como: Pr ,Nd ,y Sm ; al año siguiente se extendió a las más pesadas :Dy ,Ho ,Er ,Yb, e inclusive Th.Con el aumento de la calidad de los espectrofotómetros , más trabajos fueron efectuados sobre mediciones cuantitativas de las bandas de absorción de las tierras raras.

Los sistemas más comunente usados,para determinar los espectros de absorción,son como cloruros y percloratos.Sin embargo tambien se han realizado estudios con sistemas como nitratos y acetatos(ref.32 p98).

Espectro en el ultravioleta. - De los doce elementos que presentan espectro de absorción, tienen bandas de absorción en la región ultravioleta. Sin embargo, solo tres de ellos presentan bandas fuertes y definidas; los demás las tienen pero de mínima absorción. Estos elementos son: Ce, Gd y Tb. Y de estos tres el Ce y el Tb son los de mayor intensidad.

Espectro Visible. - Contrariamente a lo establecido en el U.V., aquí los únicos elementos que no poseen bandas de absorción o acaso muy débilmente definidas son: Ce, Gd y Tb. Todos los demás absorben en el rango visible. Esto obedece principalmente, a que la mayoría de las tierras raras forma complejos coloridos, fuertemente enlazados con sustancias denominadas quelatos.

Espectro de infrarrojo. - Los espectros de mayor relevancia, en cuanto a sus bandas de absorción y definición en la región del infrarrojo cercano son los de: Nd, Dy e Yb. Nd tiene las bandas más largas y definidas de este grupo. Por ejemplo: la banda a los 740 μ m está libre de interferencias, como también tiene una banda no útil a los 797 μ m debido a numerosas interferencias.

Dy tiene una banda a 911 μ m que tiene una pequeña interferencia tanto de Ho como de Yb, sin embargo pueden ser ignoradas. El elemento Yb, está considerado dentro de los más difíciles a determinar espectrofotométricamente debido a que su absorptividad es de las más bajas para una buena banda y también tiene una muy fuerte interferencia de Er a 973 μ m. Sin embargo, para ciertos elementos, se puede ayudar al levantamiento de la altura de los picos en las bandas de absorción, efectuando una extracción hacia solventes orgánicos (tributilfosfato, tenoiltrifluoro-

acetona en benceno(47) formando los complejos correspondientes. Los que colaboraran incrementando de 1.1 a 4 veces los máximos, con respecto a un sistema de cloruros acuosos ;ademas existe un desplazamiento en la longitud de onda de los máximos por arriba de los 10m μ .

Se han estudiado y exaainado extensivamente a los espectros de las tierras raras de tal manera, que se han podido clasificar picos primarios o principales, absorptividades molares y valores de 1/a para la mayoría de las tierras raras, dentro de una tabla (vease tabla XIV ref. 32 p102), en donde además se enlistan, a las mismas tierras raras, como interferencias principales de ellas mismas.

La espectrofotometria de absorcion de las tierras raras, constituye un método óptico de análisis al alcance de casi cualquier laboratorio. Se le considera un método relativamente sencillo, económico y de uso general. Como se ha mencionado en páginas anteriores, la adición de un reactivo cromogenico permite obtener bandas de absorcion más altas, debido a la formación de compuestos mucho más absorbentes.

Los métodos espectrofotometricos se pueden "clasificar" en base al compuesto de absorcion formado:

ESPECTROFOTOMETRICOS
DIRECTOS (E.D.)

- 1) ABSORCIÓN DIRECTA DE LOS IONES DE T.R.
- 2) ABSORCIÓN DIRECTA: COMPLEJOS COLORIDOS.
(Los iones de T.R. con reactivos cromogénicos)

ESPECTROFOTOMETRICOS
POR EXTRACCIÓN (E.E.)

- 1) ABSORCIÓN DE COMPLEJOS COLORIDOS.
(Los iones de T.R. con reactivos cromogénicos pero además llevados por extracción a una fase orgánica adecuada, para su lectura.)

SENSIBILIDAD DE LOS METODOS :

Los métodos de absorción directa de los iones de las tierras raras, presentan absorptividades molares entre 0.1 y $10 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, lo que permite determinar concentraciones del orden de 100ppm. Sin embargo métodos que se basan en la formación de complejos coloridos con reactivos cromogénicos, en general, poseen una sensibilidad mayor y presentan valores en sus coeficientes de absorptividad molar en el orden de $7 \times 10^4 \text{ l/mole cm}$. Los que permiten determinar concentraciones de hasta 10^{-1} ppm . (87).

Sin embargo la sensibilidad se ve afectada por interferencias de elementos ajenos al de nuestro interés; y para incrementar la sensibilidad, es conveniente usar otros apoyos químicos tales como :

- a) Un control eficiente del pH, en el rango óptimo de trabajo.
- b) El uso de extracciones a fases orgánicas, lo que purifica aún más nuestro elemento o elementos a determinar.
- c) El uso de agentes complejantes. -Además del reactivo cromogénico, a veces es conveniente incluir dentro de la esfera de coordinación del complejo, ligandos adicionales (cationes orgánicos hidrofóbicos pesados, por ejemplo: sales de difenil guanidina (SS) y fenazona(89))
- d) Agentes enmascarantes. -Conjuntamente, con el pH y agentes enmascarantes, no coloridos, permite en una forma selectiva específica, eliminar iones interferentes, en una determinación (Por ejemplo : cianuro de potasio, ácido sulfosalicílico, tiourea, sorbitol y otros como el ácido ascórbico -el cual enmascara al fierro (93)-).

- e) Agentes surfactantes (91)(90).-Son detergentes catiónicos formadores de micelas y cuya acción repercute en un incremento de la intensidad del color del complejo. Ejemplos de estos son: el cloruro y el bromuro de cetilpiridinio, el bromuro de cetil trimetil amonio (92) y el tricetiletilamonio.

Presentamos en la siguiente tabla (86), diversos métodos -dependiendo del agente cromogénico- que pueden usarse para determinar a las I.R. particularmente, por espectrofotometría :

ELE- MEN- TO:	AGENTE CROMOGENICO	MÉTODO	INTERVALO	REFERENCIA.
La	Naranja de alenol y agente surfactante.	E.D.	0.08-1.6ppm	(91,92,93).
La,Ce.	Azul de metil tiazol.	E.D.	0.1 -5.0ppm	(94,97).
Ce	p-anisidina.	E.E.	(109).
Pr,Nd.	Arsenazo III y difenil quinidina.	E.E.	0.1-4.7 ppm	(99).
Pr,Nd.	Bromo arsenazo.	E.D.	0.032ppm.	(101).
Sm.	p-NO ₂ arsenazo.	E.D.	0.2-2.0ppm.	(102).
Sm,Eu.	Azul de hidroxinaftol E.D.T.4.	E.D.	(107).
Gd.	Ac cromotrópico.	E.D.	41.7-417ppm.	(104).
Gd	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAS).	E.E.	1.0-2.0ppm.	(106).
Tb,Dy.	Naranja de Alenol	E.D.	0.5-4.0ppm.	(98).
Tb,Dy.	p-iodoclorofosfonazo.	E.D.	0.04-0.9ppm.	(103).
Ho,Er.	Arsenazo 4NS.	E.D.	0.25ppm.	(100).
Er.	8-hidroxi-5-7-dioxo quinolina y rodanilina B.	E.E.	(108).
Tm,Lu.	Azul de metil tiazol	E.D.	(110).

	y agente surfactante.		
Ta.	4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR).	E.D. 0.5-3.Oppm.	(105).
Yb.	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).	E.E. 1.0-2.Oppm.	(106).

NOTA: PARA UNA MAYOR INFORMACIÓN DE ÉSTA TABLA: LAUFER, PÉREZ Y CASSIA (96).

III.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN.

Cualquier método espectrográfico para las tierras raras, requiere de un instrumento de alta dispersión de la luz-cuando menos de 2.5Å/MM- en el rango de longitudes de onda de 4200 a 6000Å. Y debe tenerse cuidado para asegurar que las líneas, las que sean usadas, estén libres de interferencias. Lo anterior puede mejorar, ya que muchas de las líneas son débiles y en la práctica no presentan un serio impedimento a la estimación de macrocantidades de un elemento por el uso adecuado de sus líneas fuertes. Sin embargo, el espectro de las tierras raras no es sencillo, está considerado dentro de los más complejos(48).

Dentro de los métodos de espectroscopia de emisión, varias maneras son posibles para analizar mezclas de las tierras raras : una de ellas contempla la agregación de una cantidad suficiente de una de las tierras raras a la muestra, para hacerlo el mayor elemento y servir como el estándar interno. Por ejemplo el Ce ha servido para tales casos, principalmente porque tiene una muy fácil y rápida determinación por métodos de vía húmeda.

Otra forma es agregar una cantidad mínima (digamos un 1%) de cualquier otro elemento que no se encuentre en la mezcla a analizar, pero que si tenga la cualidad de ser excitada similarmente ; y por lo tanto sirva como estándar interno. Uno muy usado es el Sc, el cual no comunmente se presenta con las tierras raras, pero si reacciona similarmente en el

arco.

La "espectrografia" de emision también ha sido aplicada ala determinación directa de cantidades traza , de impurezas de tierras raras, en fuentes de tierras raras puras (48), a la determinación de trazas de tierras raras en diversas sustancias , despues de la separación de las tierras raras por tecnicas acarreadoras (49) y a la determinación cuantitativa de macrocantidades de tierras raras en minerales y otras sustancias .

En general, una alta sencibilidad es conveniente solo en el análisis de tierras raras purificadas, caso en donde el número de líneas es reducido en virtud de tener el menor número de elementos , y la selección de líneas libres de interferencias es hecha mas facilmente.

Debido al gran número de líneas de las tierras raras, a la multiple combinación de elementos de las tierras raras, que se puede presentar en una muestra y aunado todo esto a la múltiple existencia en instrumentos , resulta muy difícil dar un procedimiento específico para ser usado en todas las condiciones de trabajo. Sin embargo hay métodos muy comunes que podrian utilizarse como un primer intento, como el de Harris, R.E. (50) "una mezcla de una parte de muestra a 9 partes de una mezcla compuesta de 4 partes de grafito y una parte de fluoruro de litio es satisfactoria, usando estandares analizados bajo las mismas condiciones".

III.3 FLAMOFOTOMETRÍA.

La observación de un espectro a la flama de las tierras raras, data de los años 30, sin embargo un estudio extensivo no fue realizado sino hasta 20 años despues , durante la búsqueda de la determinación de

las mismas.

Este método, flamofotométrico, se ha utilizado con mayor interés para elementos tales como Y, La, y Lu; los que no son posibles de determinar en un método espectrofotométrico, por no tener bandas de absorción. Sin embargo se pueden estudiar todos los elementos de las tierras raras, incluyendo al Sc, el cual presenta un espectro a la flama muy sensible y no presenta interferencias considerables --sin embargo muy poco se ha hecho acerca de este elemento--.

También existen elementos como el Ce y el Pr los que presentan bandas de emisión muy complejas. O aquellos --Eu e Yb-- que además de sus bandas respectivas emiten líneas espectrales atómicas, las que son muy sensibles y características de ellos.

Diversos tipos de flama se han obtenido a partir de mezclas como: hidrógeno-oxígeno, aire-acetileno y oxígeno-acetileno. Y muy posiblemente otras con fines particulares (centelleo en flama, óxido nitroso-acetileno).

El análisis flamofotométrico de las tierras raras, se ha visto mejorado, a partir del uso de flamas ricas en oxiacetileno, con el quemador previamente mezclado en el mismo combustible (53), o la flama óxido nitroso de acetileno con el ajuste a una ranura del quemador, la cual es usada en un análisis de absorción atómica.

Las flamas ricas en combustible reducen o previenen la formación del monóxido respectivo de las tierras raras, haciéndole posible para evitar los átomos en la flama.

En cuanto a flamas hidrogeno-oxígeno se ha podido aumentar la sensibilidad, a las tierras raras, por medio de extracción a sustancias

orgánicas ,a partir de soluciones acuosas(51) La adición de cloruro de amonio a soluciones acuosas, aumenta tanto líneas como bandas de emisión.

Existe una mayor tendencia, en cuanto al uso de soluciones orgánicas para mezclas de excitación hidrógeno-oxígeno y el uso de soluciones acuosas para oxígeno-acetileno.

Debido a la complejidad de los espectros individuales ,es difícil determinarlos en la presencia de grandes cantidades de tierras raras .Sin embargo hay elementos --La , Yb , y dos bandas del Nd-- que no presentan interferencia espectral de otras tierras raras .Por lo tanto es posible estimar algún o algunos de los otros elementos de las tierras raras en mezclas ,siempre y cuando se seleccione la longitud de onda a utilizar.

Para una mayor información en cuanto a bandas de emisión, longitudes de onda y elementos interferentes en cada banda vease ref. 51 y 52.

III.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Los primeros trabajos sobre las tierras raras fueron desarrollados pobremente en tubos de cátodo hueco. Ahora, con el desarrollo de flamas en óxido nitroso-acetileno, llega a ser posible la determinación de todas las tierras raras por espectroscopia de absorción atómica

En cuanto a la determinación de las mezclas de tierras raras, existen métodos de diversa sensibilidad. Ha habido cierta controversia acerca de cual método da la mayor sensibilidad, sin embargo Kniseley y otros colaboradores(55) han discutido esto y han llegado a cierta conclusión, que aparentemente ha dado fin a la controversia "En la determinación de las mezclas de tierras raras, el método más sensible no

es necesariamente el mejor. Se puede decir que todo es respecto al objetivo que se persiga, en cuanto a un análisis de una mezcla determinada de tierras raras.

La mayor parte de las tierras raras presentan interferencias, sin embargo elementos tales como Sm, Dy, y Lu los que no presentan interferencia alguna o algunos otros que solo lo hacen parcialmente. Tm y Sc (60).

Sin embargo al igual que en otros métodos, previamente mencionados, la extracción hacia sustancias orgánicas tales como: ácido di(2-etilhexil)-fosfórico en metilisobutilcetona. Ha permitido mejorar la detección e incluso mejorar ciertas interferencias, para la mejor detección de las tierras raras.

Se ha encontrado incluso que preparando las soluciones, al 1% en La, disminuye considerablemente la interferencia de elementos tales como Fe, Mg, Mn, Ca, Ti y otros, inclusive algunas tierras raras como contaminantes, hasta un nivel casi despreciable (59). Durante el estudio de elementos tales como: Eu, Tb, Dy, Ho, Er, y otras tierras raras.

El Aluminio como interferencia fue contrarestando, por la adición del 1% de La, y efectuando la atomización en un quemador para emisión de llama de una altura de 2cm. Además, se recomienda la adición de 1000ppm de potasio para inhibir la ionización. Sin embargo esta técnica no funcionaría para determinar al La. Pero así como se pensó en el La para determinar otras tierras raras, podría pensarse en elementos como el Y para determinar al La.

Los límites de detección (en ppal. mas altos reportados (60), corresponden a elementos tales como, La, Gd, Pr, Sm, Nd y Tb, principalmente.

III.5 ESPECTROSCOPIA FLUORESCENTE DE RAYOS-X.

El estudio de fluorescencia de rayos-x de las tierras raras, se ha llevado a cabo por métodos cualitativos o semicuantitativos .

La cuantitatividad se ha visto limitada debido a interferencias que realmente imponen severas restricciones, sobre la exactitud asequible. Por ejemplo para determinar tierras raras como impurezas, en tierras raras puras, el error debido a efectos entre elementos es despreciable, sin embargo hay limitaciones impuestas por : intensidad espectral, radiación de fondo, y el error debido a la habilidad para resolver o interpretar líneas adjuntas muy complejas. A pesar de todo, en muchos casos de tierras raras es posible determinar concentraciones tan bajas como 0.01 a 0.05% de la muestra, con suficiente exactitud. Sin embargo, no se ha experimentado totalmente en detalle, sobre las interferencias en las mezclas de tierras raras.

Y, La, Ce, Pr, Nd y Sm presentan líneas fuertes "libres de interferencia" (54). Lo cual nos da una pauta a seguir respecto a la determinación del La. De todos los anteriores, el Y es el que mayormente presenta líneas características y picos de absorción que se encuentran fuera del rango de líneas y picos de las demás tierras raras; fuertes interacciones no las hay y la medida de intensidad de radiación es lo suficientemente proporcional a la concentración de Y. Y por lo tanto se puede considerar como el mejor método aplicable al Y en grandes cantidades.

En cualesquiera óxidos de tierras raras, es posible determinar por métodos de fluorescencia de rayos-x a las impurezas de las

ismas(55). Con una adecuada excitación y un buen equipo, se pueden obtener límites de detección bastante aceptables.

En cuanto a las técnicas se refiere, hemos de comentar que algunas de ellas hacen uso de estándares internos, apropiadamente escogidos para evitar pequeñas perturbaciones y además aumentar la señal o señales más importantes requeridas. Por ejemplo la efectividad del estroncio como un estándar interno, escogido para una serie de mezclas del óxido de Ytrium(56).

Sin embargo hay otros que tratan de eliminar en cierta medida la multiplicidad de estándares (método de Tertian ref.26 p.489). "Dos muestras de 300 y 600 mg son diluidas a 10g con borax y después fundidas. Esto crea una matriz particular. Además se preparan unos ciertos estándares, conteniendo 100, 200 y 300mg de cada elemento en una matriz de borax. Cada estándar y muestra es analizado usando un tubo para observación especial, y a través de un cristal de fluoruro de litio en un sistema al vacío."

Se comenta que el método es aplicable a concentraciones desde 0.5 a 100% y posiblemente por abajo del 0.1%.

Otro método presentado por ciertos investigadores, aplicable a muestras geológicas(ref.36 p.489) ampara lo siguiente: "los óxidos de las muestras son disueltas en ácido nítrico, adsorbidas sobre polvo de celulosa y prensado en bolitas. La dilución en celulosa, al parecer, elimina la interferencia respecto a la absorbancia de la matriz. También se realizan estándares que permitan contrarrestar las interferencias, a las longitudes de onda respectivas."

Para ciertos elementos se prefiere usar un sistema al vacío o

enrarecido con Helio, para evitar la absorción de los rayos-x por el aire .

Para detección y ubicación de las líneas espectrales analíticas de las tierras raras, vease ref.32 tabla XVIII p.126 .

IV.- LANTANO.

IV.1- INTRODUCCION Y PARTICULARIDADES DEL LANTANO.

Elemento 57 de la tabla periódica, se le considera el primero de un grupo de elementos conocido como las tierras raras y fue separado por Mossander en 1839. Es el segundo más abundante y constituye aproximadamente de un 15% a un 25% de los óxidos de las tierras raras totales, presentes en los minerales de tierras raras ligeras (por ejemplo Bauxita y monacita).

El lantano tiene una configuración de $4f^0 5d^1 6s^2$. Se encuentra como el primer miembro de la 3^a serie de transición. Al parecer las pequeñas diferencias en energía de un e^- 4f a uno del 5d son tan pequeñas que comúnmente no presentan influencia en las propiedades químicas determinantes de las tierras raras. Como resultado de esto, el La se presenta adjunto a los elementos de las tierras raras y por tanto se le considera, como ya se ha mencionado, miembro de ellos.

La elemental casi no es de uso común. Sin embargo, debido a que cada vez más se hace investigación con los elementos en su estado puro y además también existe una tendencia, cada vez mayor, de aplicación de estos y de sus diversos compuestos, resulta imprescindible saber de ellos para saberles aplicar en nuestro desarrollo tecnológico.

El La presenta valencia +3 en todos sus compuestos y sus iones son diamagnéticos. Es incoloro en solución; sus sales y compuestos son blancos.

Es el que presenta el mayor carácter básico de las tierras raras y requiere de un valor de pH de 7.9 para comenzar su precipitación como

hidróxido y un pH de cuando menos 10 para completar su precipitación(61).

El óxido de La, (La_2O_3) , es el más importante compuesto comercial del mismo. Debido a que el mercado lo requiere cada vez más en cantidades mayores y en más altas purzas.

Los fluoruros, oxalatos, hidróxidos, fosfatos y carbonatos de La son insolubles en agua. Propiedades que se aprovechan en su separación, como grupo o como elemento. Sin embargo, el oxalato, fluoruro y fosfato muestran una apreciable solubilidad en ácidos fuertes.

Los óxidos y carbonatos de La son solubles en ácidos diluidos (aprox. pH 4). Los sulfatos dobles alcalinos $--Na_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3--$ y los nitratos dobles de amonio $--La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O--$ están dentro de los más insolubles (62). Los primeros se aprovechan para hacer una separación gruesa de tierras raras ligeras y pesadas. Los segundos han sido usados en la separación por cristalización fraccional del La de otras tierras raras, a una escala comercial.

COMPOSICIÓN TÍPICA DEL ÓXIDO DE LANTANO (63).

	% EN PESO
La_2O_3	99 a 99.5
Ce O_2	0.0010
Pr $O_{1.1}$	0.0025
Nd_2O_3 y otros óxidos de T. R.	0.0005
Fe_2O_3	0.0001
Pérdida por ignición	0.5 a 1 (*)

(*) Estos valores oscilan dentro de este rango debido a la propiedad que presenta el La de absorber CO_2 y H_2O .

Ciertas características químicas permiten y hacen que el La en su forma elemental pura, sea atacado por el aire, y cuando se encuentra en

forma muy fina (un tamaño de partícula suficiente pequeño) se encienda a una relativamente baja temperatura.

No hay pruebas cualitativas específicas para La. Es uno de los más difíciles a determinar químicamente, debido a que no presenta un segundo estado de oxidación diferente del 3+, tampoco presenta espectro de absorción útil para detectarlo. Sin embargo existen 4 posibilidades o métodos para determinación del La en la presencia de las demás tierras raras.

IV.2. - PRINCIPALES MÉTODOS PARA DETERMINACIÓN DEL LANTANO.

A) FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.

Por este método es relativamente fácil determinar la presencia del La. Debido a que este elemento es una de las pocas tierras raras que puede ser determinada sin interferencia de otras tierras raras adjuntas, usando la línea L_{α} a 2.665° de primer orden y equivalentemente a un ángulo de 82.86° (ángulo 2θ para un cristal de LiF).

al igual que esta línea, solo que con diversas interferencias, también hay: LS_1 a 2.458° y LS_2 a 2.303° ambas de primer orden correspondientemente a un ángulo 2θ de 75.22 y 69.75 . Las interferencias respectivas son: Lu y Pr para el primer valor, Th y Ce para el segundo valor (54).

Para análisis precisos es mejor usar estándares lo más semejantes posibles a la composición de la muestra problema. Si la muestra contiene más de un 10% de La es conveniente usar el oxalato más que el óxido y

evitar que la muestra se inche en el soporte.

En cuanto al equipo usado, solo mencionare que los tubos de rayos-x pueden ser de molibdeno, platino y tungsteno a 40-50 Kv. El cristal analizante es de LIF, conectado a un detector-contador proporcional.

B. - ESPECTROSCOPIA DE EMISION .

En la espectroscopia de emision existen muchas lineas que pueden ser usadas para identificacion, sin embargo es conveniente tener cuidado de escoger lineas selectivas libres de interferencias, si el La no se encuentra como un componente mayoritario. Las lineas a 3949.10 , 3988.52 , y 3337.49 Å se han usado comunmente.

Cuando se usa el procedimiento del arco electrico dc , las tierras raras son precipitadas como oxalatos y llevadas a oxidos .Este es entonces mezclado con grafito, por lo regular en una relacion de 1:9, y entonces arqueada a 12A.

En la espectroscopia de emision se requiere de un equipo de muy alta dispersion, debido a la gran complejidad de los espectros de las tierras raras. La chispa del cobre y el arco de descarga dc, en una atmosfera controlada, se usan debido a que las lineas mas sencibles, para muchas de las tierras raras, caen en la region de las bandas del cianogeno, y estas descargas suprimiran o eliminaran las bandas del mismo.

C. - ABSORCION ATOMICA.

"Al La en solucion, se le puede determinar por absorcion atómica, usando una flama rica en combustible (acetileno-oxido nitroso)".

La linea reportada para su deteccion es la que se encuentra a una

longitud de onda de 3927.56 Å y presenta un límite de detección de $Zn\mu g/ml(64)$.

En cuanto a la forma de determinación por A. A. en términos generales, se puede decir que se parte de una muestra de óxidos de tierras raras, a los que se les disuelve en medio HCl y se les diluye hasta obtener una solución al 1% del óxido; la solución es aspirada y la absorbancia determinada. Se hacen estándares muy semejantes en composición a la muestra por determinar, con el mínimo porcentaje de error, la concentración más veraz posible.

D. - FLANOFOTOMETRÍA.

A partir de los años 60, se han visto mejoradas las líneas o bandas espectrales de las tierras raras en general, debido al uso de flamas ricas, premezcladas en oxiacetileno, con al menos un 50 % de solvente fiable (53,56).

Debido al uso de cada vez mejores equipos y también al desarrollo de mezclas de combustibles, para la obtención de buenas flamas, se han podido determinar mejores líneas espectrales para determinación del La.

Fassel y otros colaboradores, recomiendan la línea 5791.3 Å para una mejor lectura del La. Así como otros investigadores, recomiendan una banda muy sensible para el óxido de La (La_2O_3) a 4417 Å.

El determinar al La en especial, por flanofotometría, presenta sus ventajas frente a otros métodos. Por ejemplo, por emisión de flama según Harris (75) no se requiere un espectrometro tan sofisticado como el requerido por espectrografía de arco a corriente directa o equipos como los usados por la fluorescencia de rayos-x.

En cuanto a los espectros podemos decir que los de flama son menos complejos que aquellos espectros de arco o de centelleo.

V.-DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE TIERRAS RARAS TOTALES, EN PIEDRAS PARA ENCENDEDOR (MISCH-METAL).

V.1 - INTRODUCCIÓN.

Realmente como mencionan Hentz y Long, en su artículo "Química de las piedras para encendedor" (S), uno se siente atraído, cuando sabe que en una piedrita para encendedor se encuentran elementos de las T.R. tales como La, Ce, Pr, Nd y otros. Iam. frecuentemente ignorados, que además sin pensar, uno los usa muy frecuente en la vida cotidiana (quien no ha usado un encendedor). Pero aún más atraído e intrigado se queda uno, cuando observa los diferentes colores que se presentan en algunos de sus compuestos (óxidos, hidróxidos, cloruros, etc.)

Una de las más importantes aleaciones de las T.R. es la del misch-metal, como se ha mencionado previamente. Y efectivamente las piedras para encendedor contienen aproximadamente de un 70 a un 80% de misch-metal y de un 20 a un 30% de fierro; el cual permite darle cierta dureza a las piedritas. Estas vienen recubiertas por un cierto esmalte protector, el cual debe de removerse por medio de una lija de grano fino, para evitar desgastar mucho la piedra.

Tipicamente una piedrita tiene un peso entre 130 y 190 mg. Sin embargo las usadas en este trabajo son de mayor tamaño, entre 400 y 430mg; sin embargo de cualquier forma o tamaño se disuelven en ácidos fuertes diluidos, rindiendo en solución Fe^{+2} , Ce^{+3} , Ce^{+4} , La^{+3} etc. y liberando hidrogeno

Según Hentz y Long, un estudiante encontrará que una piedrita de 150mg generará 2 mmoles de H_2 .

En la determinación de las tierras raras totales, hemos de disolver las piedritas en medio ácido sulfúrico diluido, a las tierras raras disueltas se les precipitará a través de oxalatos y después se les

calentará en una mufla hasta la obtención de los óxidos correspondientes. Estos, se pesarán: se calculará el peso molecular promedio, que junto con el dato de titulación complejométrica de las tierras raras, se determinará el porcentaje de T.R. totales en las piedras de encendedor utilizadas.

Debe mencionarse que se siguió el método descrito por Harris y Wolsky (74) y que sin embargo tuvieron que hacerse algunos cambios, los que se encuentran intrínsecos en el siguiente desarrollo.

V. 2-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se limpian 5.0705g de piedritas para encendedor, se agregan en aproximadamente 75 ml de agua destilada, se agrega H_2SO_4 gota a gota hasta la total disolución de las piedras. Se filtra la solución hacia un matraz aforado de 250 ml, se lava el filtro con una solución de H_2SO_4 al 5% en caliente y se afora con agua deionizada. Se pasa una alícuota de 25 ml hacia un vaso de 400ml, y se le diluye a 200ml de volumen aproximadamente.

Se ajusta el pH a 1 y se lleva a ebullición. En ese momento, se agregan 50 ml de una solución de ácido oxálico saturada (12%) y se deja reposar toda una noche, tapada con un vidrio de reloj. Al siguiente día se filtran los oxalatos de T.R. (W-40), se lava el precipitado con una solución al 2% de ácido oxálico-1:99 v/v de HCl, a peso constante y a una temperatura entre 800 y 900 °C se les lleva a ignición en un crisol de porcelana, durante una hora.

La disolución de los óxidos de T.R. fue toda una gran experiencia. Se hicieron variadas y diversas pruebas de disolución, debido a que en el mejor de los casos siempre quedaba un sólido (café negrusco), el que no se disolvía. Sin embargo, por fin, con una mezcla de H_2SO_4 y de H_2O_2 se logró disolverlos de la siguiente manera: De una muestra total de óxidos con 479mg obtenidos, se les colocó en un vaso de precipitados de 500 ml, el

cual ya contenia 20 ml de H_2O_2 . Se les trituro hasta obtener un precipitado muy fino de los oxidos; posteriormente se agrega H_2SO_4 5 gota a gota, tratando de evitar una ebullición bastante fuerte. Se agregan aproximadamente 5ml de agua, y se les calienta ligeramente hasta total disolución.

Ya que se encuentran disueltos los óxidos de las T.R., se les afora a 100 ml y se pipetea una alícuota de 25 ml, hacia un vaso de 250 ml; diluir a un volumen aproximado de 100ml; agregar 2 ml de una solución al 5% de ac. ascorbico y aproximadamente 5 gotas de acetil acetona. Agite por un minuto. Agregue hexametilen tetraamina hasta un pH que se encuentre entre 5.0 y 5.5, entonces ponga 5 gotas de una solución al 0.4% de indicador, naranja de xilenol (77).

Se titula con una solución de E.D.T.A. al 0.4584 M. hasta el cambio de vire de la solución (rojo-violeta a amarillo-limón). Obteniendo los siguientes volúmenes:

vaso A.....	7.0 ml
vaso B.....	7.2 ml
vaso C.....	7.15ml
	<hr/>
	21.35ml
	3
	= 7.12 ml (promedio).

V. 3- DETERMINACION DE CERIO, COMO CERIO (IV).

Se toma una muestra de 10 ml de la solución original de las piedritas de encendedor en ac. sulfúrico, y se lleva a un volumen de aproximadamente 50 ml. Se ajusta el pH a 1 con ac. sulfúrico y se calienta hasta ebullición, entonces se agregan 50 ml de una solución de ac. oxálico al 12%; debe mantenerse la agitación por unos minutos y entonces se deja reposar toda una noche. Al siguiente día se filtran los oxalatos de T.R. a través de papel W-42, se les lava en una solución de ac. oxálico al 2% en ac. clorhídrico 1:99.

V.3A) DIGESTIÓN DE CRALATOS.

En un vaso de 500ml se agrega el precipitado anterior, con todo y papel filtro. Se agregan 10 ml de H_2SO_4 y 20 ml de HNO_3 y se lleva por calentamiento, hasta humos blancos (vapores de SO_3). Posteriormente se lavan las paredes del vaso con un poco más de HNO_3 y nuevamente se lleva a humos. Enfriar y disolver los sulfatos, agregando cuidadosamente agua al vaso.

V.3B) TITULACIÓN DEL CERIO POR EL MÉTODO DEL PERSULFATO (77).

A los sulfatos disueltos se les agrega 10 ml. de ác. sulfúrico concentrado, y posteriormente, con mucho cuidado y bajo agitación magnética, agua hasta un volumen de 200ml. Además agregar 2 g. de persulfato de amonio sólido y 5 ml. de una solución de nitrato de plata al 0.25%. Se lleva la solución hasta ebullición y se le deja por aproximadamente unos 10 minutos, para descomponer todo el persulfato restante en la solución ; se le deja enfriar a temperatura ambiente.

V.3C) TITULACIÓN DE CERIO (IV).

A la solución anteriormente obtenida se le agrega una gota de ferroína 0.025M como indicador (78). Posteriormente se le titula con una solución de sulfato de amonio ferroso al 0.0502N (77). Gastándose los siguientes volúmenes :

vaso A.....5.80 ml
vaso b.....5.83 ml
vaso c.....5.80 ml
17.43 ml

$$\frac{17.43ml}{3} = 5.8 \text{ ml (promedio gastado, de sulfato de amonio ferroso).}$$

1 : CÁLCULO DE CERIO (IV) COMO CaO_2

$$G_{CaO_2} = (N)(V)(\text{mequiv.}).$$

$$= (0.0502 N)(5.8ml)(0.172g/\text{mequiv.})$$

$G_{CaO_2} = 0.050 \text{ g.}$

Ahora ya se procede a calcular el % de tierras raras totales.

V.4) CÁLCULO DEL % DE TIERRAS RARAS TOTALES, MÁS ÓXIDO DE TORIO.

V.4A) CORRECCIÓN DE LOS ÓXIDOS POR PRESENCIA DE CERIO (IV).

$$W = X - (C - 0.952C)$$

$$W = 0.479g - (0.050g - 0.952(0.050g))$$

$$W = 0.479g - (0.050g - 0.0476g)$$

$$W = 0.479g - 0.0024g$$

$$W = 0.4766g$$

W.-Es el peso corregido de los Óxidos de las T.R.

X.-Total de peso no corregido de Óxidos de T.R.

C.-Contenido de Ce de la solución original calculado como CeO₂.

0.952C.-Contenido de Ce correspondiente a Ce₂O₃.

V.4 B) CÁLCULO DEL PESO MOLÉCULAR PROMEDIO (M).

$$M = \frac{(V)(N)(100)}{(W)(2)(3)}$$

$$M = \frac{(7.12ml)(0.4584M)(100)}{(0.4766g)(2)(3)}$$

$$M = 114.14 \text{ moles/g.}$$

V.-Volumen de EDTA consumido, en mililitros.

N.-Molaridad del EDTA.

3/100.-Corrección para el volumen de muestra titulado.

IV.4 CICLOVERSIÓN DEL PESO MOLÉCULAR PROMEDIO (Ln₂O₃) A PESO

MOLATÓMICO PROMEDIO (Ln):

$$a = \frac{M - 4S}{2}$$

a.-Peso molatómico promedio.

$$a = \frac{114.14 \text{ moles/g} - 4S}{2}$$

$$a = 33.07 \text{ moles/g.}$$

V.4 D) CÁLCULO DEL % DE METALES DE TIERRAS RARAS MÁS ÓXIDO DE TORIO.

$$\begin{aligned} \text{\% de T.R. más} &= \frac{(V)(M)(100)}{\text{óxido de Torio} \quad (W)(A)} \\ &= \frac{(7.12 \text{ ml})(0.4584 \text{ M})(100)}{(0.127 \text{ g})(33.07 \text{ meq/g})} \end{aligned}$$

\% de T.R. más	
$\text{óxido de Torio} =$	77.7

VI.- SEPARACIÓN DE LANTANO, DEL MISCH-METAL, POR PRECIPITACIÓN.

- (INTENTO DE SEPARACIÓN DE PRASEODIMIO).

VI.1 INTRODUCCIÓN.

La separación del La. originalmente se propuso, a cubrirse en dos fases. La primera, comprendía los pasos desde la disolución de las piedras de encendedor, hasta la obtención de los óxidos correspondientes; la segunda fase comprendía, desde agregar la disolución de los óxidos a la columna de intercambio iónico, hasta la obtención del óxido de lantano, ya purificado.

Sin embargo, siempre que alguien quiere recorrer un camino desconocido, se topa con ciertos imprevistos que hay que superar, para lograr la meta. En este caso, se tuvo la necesidad de integrar una fase más a las anteriormente descritas. Se disuelven los óxidos de T.R., y antes de agregarlos a la columna, se separa al La de sus acompañantes, tales como Ce, Pr, Nd y otros elementos de las T.R. Debido a que, en las múltiples pruebas realizadas, agregando tal cual la solución de óxidos de T.R. a la columna, siempre obteníamos al La impuro, principalmente con Ce. Esto se observaba debido al color cobrizado que presenta este elemento, adjunto a otros como el praseodimio. Por lo tanto fue necesario separarle lo más posible de tales elementos. Esto se logró gracias a una precipitación fraccionada de los hidróxidos de las T.R. Se aprovechó que el lantano presenta la más alta basicidad de todas las T.R. y entonces se le puede separar dentro de un rango de pH entre 7.9-9.2 o más alto, "prácticamente libre" de Ce. Después de que se ha obtenido al La de esta manera, todavía impuro, pero en mucho menor cantidad que como estaba originalmente, entonces se procede a purificarlo por medio de la columna de intercambio iónico.

VI.2-PROCEDIMIENTO DE LA PRIMERA FASE DE SEPARACIÓN.

Se llapan las piedritas de encendedor; 1.2g .Se ponen en aproximadamente 50 ml de agua destilada.Se agrega H_2SO_4 ,gota a gota,hasta disolución total.Se le filtra y se lava el filtro en H_2SO_4 al 5% en caliente.Se ajusta el pH de la disolución a 1 con NH_4OH 1:1 o H_2SO_4 4N y se calienta a ebullición.

Agregar 15 ml de solución de ác. oxálico al 12%,hirviendo y con agitación constante. Dejar reposar 2 hrs.,filtrar a través de papel de poro fino y lavar con una solución al 2% de ácido oxálico-1:99 HCl.Llevar a ignición el precipitado, en un crisol de porcelana, a $800-900^{\circ}C$,durante una hora,para obtener los óxidos de las T.R. .

VI.3- PROCEDIMIENTO DE LA SEGUNDA FASE DE SEPARACIÓN.

Al óxido obtenido, se le tritura hasta obtener un polvo fino, dentro de un vaso de precipitados. Se le agregan 5 ml de peróxido de hidrógeno al 30% y se calienta ligeramente (aprox. $30-35^{\circ}C$). Se comienza a agregar, poco a poco, como lo permita la ebullición, 5 ml de HCl . deben de evitarse al máximo las proyecciones, de preferencia colocar un vidrio de reloj. Se agregan 50 ml de agua destilada y se pone a ebullición durante 5'. Se le deja enfriar, obteniéndose una total disolución de los óxidos.

Ahora se procede a precipitar por hidróxidos, con hidróxido de amonio concentrado, en los siguientes rangos de pH : a) 0.5 a 3.5 b) 3.5 a 6.0 c) 6.0 a 7.5 d) 7.5 a 7.9 e) 7.9 a 12 .Separando por filtración el precipitado formado en cada uno de los rangos de pH estipulado.

i) Se comienza agregando NH_4OH , de una bureta, gota a gota hasta leer en el potenciómetro un valor de $pH=3.5$.Se agregan 2ml de H_2O_2 ; se ajusta el pH nuevamente a 3.5 .

ii) Partiendo de $pH=3.5$, se sigue agregando NH_4OH hasta encontrar un

nuevo valor de pH=6. Se agregan nuevamente 2ml de H_2O_2 , para poder seguir precipitando al Ce, el cual sigue apareciendo en solución. Es necesario ajustar el pH antes de filtrar.

iii) Se ajusta nuevamente, en caso necesario, el pH= 6, se agrega NH_4OH hasta pH=7.5; posteriormente se le filtra.

iv) El mismo procedimiento se sigue, al igual que en el inciso anterior, solo que ahora en un rango de 7.5 a 7.9 unidades de pH.

v) Continuamos agregando NH_4OH , ahora desde 7.9 u. de pH hasta el valor máximo posible de alcanzar con NH_4OH (aproximadamente de 9.2).

De preferencia para asegurar una completa separación del La, se agrega, de una solución de NaOH, gota a gota hasta alcanzar un valor de 12 u. de pH. Como producto se obtiene un precipitado muy fino de un color completamente blanco.

Ahora, para darnos idea de cuanto óxido de lantano (La_2O_3) estuvimos separando, presentamos el % de óxidos obtenido de dos muestras tomadas a partir de aproximadamente 1g de óxidos de T.R., y efectuando la separación correspondiente del La, como previamente se ha comentado.

Se encontró una cantidad aproximada del 15% de La_2O_3 .

MUESTRA A:

$$\begin{aligned} \text{Tara} &= 66.8729 \text{ g} \\ \text{Bruto} &= 67.0255 \text{ g} \\ \text{Neto} &= 00.1556 \text{ g de} \\ &\quad La_2O_3 \text{ (impuro).} \end{aligned}$$

RENDIMIENTO:

$$\begin{aligned} \Delta \frac{0.1556 \text{ g} \times 100}{0.9995 \text{ g (muestra)}} &= 15.57\% \\ &\text{de óxidos} \end{aligned}$$

MUESTRA B:

$$\begin{aligned} \text{Tara} &= 66.8175 \text{ g} \\ \text{Bruto} &= 66.9751 \text{ g} \\ \text{Neto} &= 00.1576 \text{ g de} \\ &\quad La_2O_3 \text{ (impuro).} \end{aligned}$$

RENDIMIENTO:

$$\begin{aligned} \Delta \frac{0.1576 \text{ g} \times 100}{1.0010 \text{ g (muestra)}} &= 15.74\% \\ &\text{de óxidos} \end{aligned}$$

VI.4 -INTENTO DE SEPARACIÓN DE PRASEODIMIO, POR "SEPARACIÓN DE FINOS".

Consideramos conveniente, mencionar, que por este procedimiento —precipitación por hidróxidos y después pasando a óxidos los correspondientes precipitados, previamente explicado — pudimos separar, con cierto grado de impurezas, al Ce y al Pr.

El proceso aunque relativamente sencillo le he llamado "separación de polvos finos de gruesos" por corriente de aire. Esta idea obedece principalmente a la observación de como se realiza en la industria de la cal, la separación de polvos finos de gruesos, en donde los finos presentan un más alto grado de concentración de CaO. En nuestro caso se suelta al contrario: "los gruesos" presentan una mayor concentración de praseodimio, como Pr_2O_3 , que los finos. En los finos se encuentra en mayor cantidad el Ce, sin embargo, considero que este se encuentra más contaminado por otros elementos que el Pr. El método parece mostrar un buen camino, sobre todo para la separación de Pr, el cual presenta con una molécula de mayor densidad que la del Ce.

PROCEDIMIENTO :

Se debe partir de una muestra de óxidos, obtenida por precipitación a pH controlado de los hidróxidos (3.5-6, principalmente), en donde se observan partes oscuras correspondientes al praseodimio (Pr_2O_3). A éstos óxidos se les deposita en una hoja de papel (media hoja de cartulina), y con extremo cuidado se le aplica una corriente de aire, por medio de alguna perilla, de tal manera que la hoja ligeramente inclinada, pueda permitir la separación del polvito más fino (óxidos más ligeros, principalmente CeO_2), de aquellos más gruesos, los que se presentan de un color café oscuro.

Sin embargo, el proceso de purificación, se deja como un proceso para continuación de este trabajo, en donde el método a emplear podría

comprender alguno(s) de los ya mencionados.

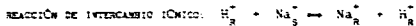
VII.-PURIFICACIÓN DEL LANTANO, POR CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO.

VII.1- PREPARACIÓN DE LA RESINA A LA FORMA H⁺.

A 125g de resina se le agita, aproximadamente durante unas 2hrs. o más en alcohol etílico, para eliminar impurezas. Se filtra, se agrega HCl 1M, se mantiene nuevamente bajo agitación, aproximadamente el mismo tiempo, y se le separa por filtración. Ahora se le agrega NaOH 1M y se efectúa la misma operación. Después de lo establecido, se espaca la resina en una columna. Se agrega nuevamente una solución de HCl 1M, suficiente para convertir a toda la resina en una forma ácida. Enseguida se le hace pasar agua deionizada, para eliminar el HCl restante en solución, y después se agrega una solución de NaOH 1M para convertir a la resina en la forma sódica. Esta operación se repite dos veces más, cuando menos, para lograr un mejor intercambio, más efectivo y rápido. Por último se deja en la forma H⁺, quedando lista para usarse.

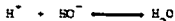
VII.2- DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA.

Por triplicado, a un gramo de resina recién preparada, se le pesa con la mayor precisión posible y se le adicionan 50 ml de agua deionizada y una gota de fenolftaleína; se agita magnéticamente y se agregan pequeñas cantidades (= 1 ml) de una solución de NaOH 0.0926N, de una bureta de 50ml. Se sigue agregando, poco a poco, hasta que se presente una solución rosada y permanezca por un tiempo aproximado de 10 a 15'.



Debido a la adición de NaOH, y al restablecimiento químico del equilibrio respectivo en la resina, la reacción se ve desplazada hacia la formación de H₂O a partir del ión de intercambio H⁺, por parte de la

resina y los HO^- por parte de la solución agregada; pudiendo representarse por la siguiente ecuación :



Quando ha terminado de reaccionar todo el H^+ de la resina, cualquier exeso de NaOH en el medio, hara de la solución algo que tiene un exeso de iones HO^- libres, los que darán coloración rosa en presencia de fenolftaleína(71).

a) Cálculo de la capacidad de la resina :

Volúmenes de NaOH gastado:

a) Primera titulación.....	32.5 ml.
b) Segunda titulación.....	32.4 ml.
c) Tercera titulación.....	32.6 ml.
	<u>97.5 ml.</u>

Sacando el promedio de las tres titulaciones : $97.5 / 3 = 32.5 \text{ ml.}$

Datos : $N_1 = 0.0926 \text{ meq./ml de NaOH.}$

$V_1 = 32.5$ promedio en mililitros, gastados, de sol. de NaOH.

$N_2 = ?$ normalidad por calcular.

$V_2 = 1.0022\text{g}$ de resina en 50 ml.

$$N_2 = \frac{(0.0926 \text{ meq./ml})(32.5 \text{ ml})}{1.0022 \text{ g de resina}} = 3.002 \text{ meq/g de resina}$$

VII.3-TERCERA FASE DE SEPARACIÓN(purificación del La).

A) PREPARACIÓN DE LA RESINA EN LA COLUMNA.

Se cambia la resina de la forma H^+ a la forma NH_4^+ , por medio de agregarla a una solución de 200ml de amoníaco 6M. Se le agita, por medio de un magneto, aproximadamente por 30'. Se le enjuaga durante tres veces, con volúmenes de 200ml de agua deionizada

Se empaca la resina en una columna de vidrio (2.5 de ø y aproximadamente

3cm de longitud), de la siguiente forma :

Se coloca, internamente en la columna, un tapón de lana de vidrio y arena tratada, suficiente para obtener una superficie plana para la cama de la resina. Lentamente se va agregando la resina, por medio de una pipeta invertida, y manteniendo siempre una cantidad de líquido, mayor que el volumen de la resina agregada (aprox 2 a 3cm). Habiendo agregado toda la resina, debe cuidarse de dejar la parte superior de la resina, lo más plana posible. Agregese, por último, una capa de arena de aprox. 1cm de altura, para proteger la parte plana de la columna.

Nunca mantenga el nivel del líquido de la columna, por abajo de la superficie de la resina.

B) PREPARACIÓN DEL ELUANTE.

A 265g de ácido cítrico, no hidratado, se le disuelve en 5L de agua y se le titula con hidróxido de amonio a un pH de, exactamente, 3.05 .

La solución se guarda en un recipiente cerrado y se agrega 0.5g de HgI₂ para evitar se formen hongos en la solución(76).

C) PREPARACIÓN Y ELUCIÓN DE LA MUESTRA (OXIDOS DE LANTANO, IMPURO).

Originalmente se planteaba este proyecto como la separación del La , atrapado en la columna, de la siguiente forma:

*disolver los óxidos de tierras raras, tal cual se obtenían de la ignición de los oxalatos y agregarlos a la columna de I.I. . Sin embargo, después de varios intentos efectuados, se pudo concluir que era necesario efectuar una separación del Ce . Pues siempre se observaba una muy pobre separación del La, de las demás tierras raras.

Observando que al Ce se le puede separar, cambiando su estado de oxidación -3 a un estado, muy estable, -4, entonces decidí efectuar pruebas por precipitación de hidróxidos con NH₄OH, como ya se ha hecho mención

anteriormente.

Debido a que nuestro principal interés fue, desde un principio, separar al La de todas las demás tierras raras, entonces decidí agregar a la columna de intercambio, una solución de óxidos de lantano, impuro.

1) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. - Se disuelven .0.4895g de óxidos de lantano, impuro, en HCl 6M. Manteniendo un pH de la disolución de aproximadamente de 3, por medio de amoniaco acuoso concentrado. Tratando de mantener un volumen total maximo de 25 ml. de solución.

Se agrega la solución anterior a la columna de I. I., por medio de una pipeta, evitando perder cualquier cantidad de esta, lavando perfectamente los recipientes utilizados, y posteriormente se le eluye con la solución de ácido cítrico a pH de 3.05. Se corre el eluato a razón de 3 ml/min..

Corriéndose en forma continua, sin efectuar ninguna separación de muestra alguna, se acumula una cantidad aproximada de 3L de eluyente y entonces se obtiene un precipitado por oxalatos de color azulado-lilaseo (el cual suponemos es principalmente Nd.)

Posteriormente para eluir el La, atrapado en la resina, se agregan por cada litro de eluante que quede, 50 ml de NH_4OH . Se corre dicho eluato en la columna y se obtiene un precipitado blanco, muy fino, al agregar a cada muestra de 150ml, 20 ml de una solución de oxalato de amonio saturado y 10 ml de HCl 1M.

Al oxalato de La obtenido, se le lleva a ignición por una hora a 900°C y se pesa. El color del óxido, también es blanco.

11) RENDIMIENTO:

A = 0.4895g de óxidos de lantano, impuro.

B = 0.3075g de óxidos de lantano, purificado.

C = % de óxidos de lantano obtenido.

$$\frac{B}{A} \times 100 = C \quad \therefore \frac{0.3077}{0.4895} \times 100 = \boxed{62.86 \%}$$

.....

$$\frac{0.1129}{0.4895} \times 100 = 23.06\% \quad (\% \text{ de óxidos de tierras raras separadas del La}).$$

VIII.-PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE CERIO (IV), A PARTIR DE MISCH-METAL
(PIEDRAS PARA ENCENDEDOR).

VIII.1- INTRODUCCIÓN.

El objetivo de esta parte es preparar una solución de Ce (IV), a partir del Ce existente en las piedritas para encendedor, por ser de fácil alcance y bajo costo.

El Ce(IV) como sulfato de cerio, ha sido utilizado desde tiempo atrás como un agente oxidante. Sin embargo su aplicación al análisis volumétrico es relativamente reciente y se debe principalmente a los trabajos de Willard y Young (1928). (79).

El Ce(IV) en su forma sulfato, presenta un potencial normal de oxidación, en medio ácido sulfúrico (1 a N a $25^{\circ}C$), de $1.43^{\pm} 0.05$ v(77).

Se le usa solo en solución ácida, debido a que en soluciones neutras o alcalinas presenta la formación de hidroxidos.

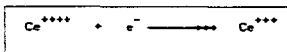
Sin embargo la solución de Ce (IV) en medio ácido sulfúrico presenta una coloración amarilla intensa, y cuando se reduce de ión cerico al ión ceroso no presenta coloración, esto nos permite reconocer, con cierto grado de exactitud, el punto de equivalencia; sin embargo es más confiable y se recomienda, usar un indicador adecuado, por ejemplo *ferrocina*, ácido *N-fenilntranílico*, entre otros, también de gran uso.

Las soluciones valoradas de sulfato cerico, utilizadas como oxidante, presentan ciertas ventajas sobre otros oxidantes, tales como permanganato, dicromato, etc de gran uso en análisis volumétrico. Para su justificación encontramos lo siguiente (77) :

1.- Pueden emplearse en la determinación de reductores en presencia de una elevada concentración de HCl (diferencia valiosa con respecto al permanganato de potasio).

2.-Se mantienen estables a la luz durante un buen tiempo, siempre y cuando se encuentren con una cantidad de 10 a 40 ml de H₂SO₄/litro de sln. nínicio.

3.-El equivalente gramo de una sal cérica es igual a un mol; debido a que está considerado que la reacción implica un simple cambio de valencia de una unidad. Y puede considerarse, simplifícadamente, su reacción del par redox como:



Si observamos una tabla de potenciales (S2):

PAR REDOX		E ^o
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O		1.70
Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺		1.61
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ⁺³ + 7H ₂ O		1.33

Notaremos que el potencial del par cérico-ceroso es casi tan elevado como el del permanganato, y superior al del dicromato; lo que sumado a las ventajas previamente citadas, hacen del sulfato cérico, un reactivo volumétrico de grandes posibilidades.

4.-A diferencia de una solución de permanganato, la coloración de una solución 0.1N de Ce(SO₄)₂ no dificulta la lectura en la bureta o cualquier otro equipo o aparato de lectura volumétrica.

5.-El sulfato cérico es un oxidante que puede emplearse en muy distintos casos. Se le puede emplear en la mayoría de las titulaciones, en las que se usa permanganato.

6.-Las soluciones de sulfato cérico se pueden valorar relativamente

fácil en presencia de óxido arsenioso, fierro de muy alta pureza, ferrocianuro de potasio anhidro, soluciones ferrosas y en una forma indirecta con oxalato de sodio(83).

III.2- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

a) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CERIO (IV).

Se agregan 7.1798g de piedras de encendedor a aproximadamente 100ml de agua destilada. Se agrega gota a gota, H_2SO_4 hasta total disolución de las piedritas (aproximadamente 10ml).

Habiendo disuelto las piedritas, se agrega, lavando principalmente las paredes del vaso, HNO_3 c. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se le lleva hasta humos blanquesinos (vapores de SO_3^+). Se le deja enfriar y se disuelven los sulfatos por adición cuidadosa de H_2O fría al vaso.

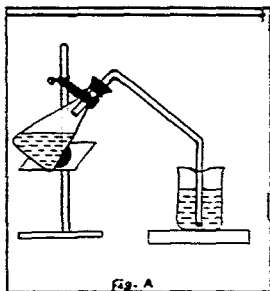
A los sulfatos disueltos se les agrega de 45 a 50 ml de H_2SO_4 c y suficiente agua para llevar el volumen a aproximadamente 450ml. Agregase 20g de $(NH_4)_2S_2O_7$ y de 10 ml de $AgNO_3$ al 0.25%. Se agita durante 10' y se le calienta durante 30'.

A la solución anterior se le afora a un volumen de 500ml.

b) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE Fe (II). (80).

Se monta un matraz erlenmeyer de aproximadamente 400ml, como se

muestra en la fig. A. el cual queda conectado, por medio de un tubo dobla-



do, a una solución saturada de bicarbonato de sodio R.A., contenida en un vaso de precipitados.

Se agregan al matraz, 100ml de H_2SO_4 3N, además se vacía en dos partes, una cantidad de 0.5-1.0g de bicarbonato de sodio R.A.; con esto logramos que el CO_2 producido evacúe al aire interno.

Se pesan 0.1538g de Fe^0 en polvo (o en alambre) de una pureza de

99.99%, se le agrega lo más rápidamente posible al matraz, y se le tapa inmediatamente para evitar la entrada de aire. Se le calienta suavemente para favorecer la siguiente reacción:



Al final, se enfría al matraz por corriente de agua o por medio de un recipiente con agua (S1). A esta solución se le pasa a un matraz aforado de 250ml, por el mismo procedimiento de mantener una atmósfera de CO_2 interna al recipiente, y por último se le afora.

VIII.3-TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE Ce(IV) CON Fe(II).

En un vaso de precipitados de 100ml se colocan, un electrodo de platino y un electrodo de calomel, los que se encuentran conectados a un potenciómetro. Se agregan 25 ml de agua destilada y se adiciona un mililitro, medido volumétricamente, de solución de Fe(II). Se agita la solución magnéticamente e inmediatamente agregar, por medio de una bureta

.solución de Ce(IV) hasta alcanzar el punto de equivalencia.

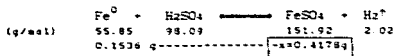
a) OBSERVACIONES

Debido a que no se obtiene la meseta superior de la gráfica obtenida (fig B) no es fácil calcular el punto de equivalencia por un método geométrico; entonces lo que hacemos es llevar la titulación hasta un valor de potencial de 995v y determinar el punto de equivalencia por el método de la primera derivada. El cual propone encontrar la variación del pH con respecto al volumen ($\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$) y graficarlo Vs. el volumen de titulante agregado. De donde resulta un pico máximo (fig. C), el cual nos proporciona, en el eje de las abscisas, el volumen correspondiente al punto de equivalencia de la reacción:



VIII .4- CÁLCULO DE LA NORMALIDAD DE LA "SOLUCIÓN DE CERIO".

Corrección por pureza del Fe^0 (99.9%) = $0.1538\text{g} \times 0.999 = 0.1536\text{g}$



$$0.4178\text{g FeSO}_4 \times \frac{1\text{meq. FeSO}_4}{0.1519\text{g FeSO}_4} = \frac{2.7501\text{meq. FeSO}_4}{250\text{ ml}} = \boxed{0.0110\text{ N}} \text{ FeSO}_4 \quad \text{normalidad del}$$



$$\pm \text{Si} \quad (N_1 V_1)_{\text{Fe}} = (N_2 V_2)_{\text{Ce}}$$

$$\text{sust.} \quad (0.0110\text{N})(10\text{ml}) = (N_2)(13.8\text{ml}) \longrightarrow N_2 = \boxed{0.00797\text{ N} = N_{\text{Ce}}}$$

29/11/41

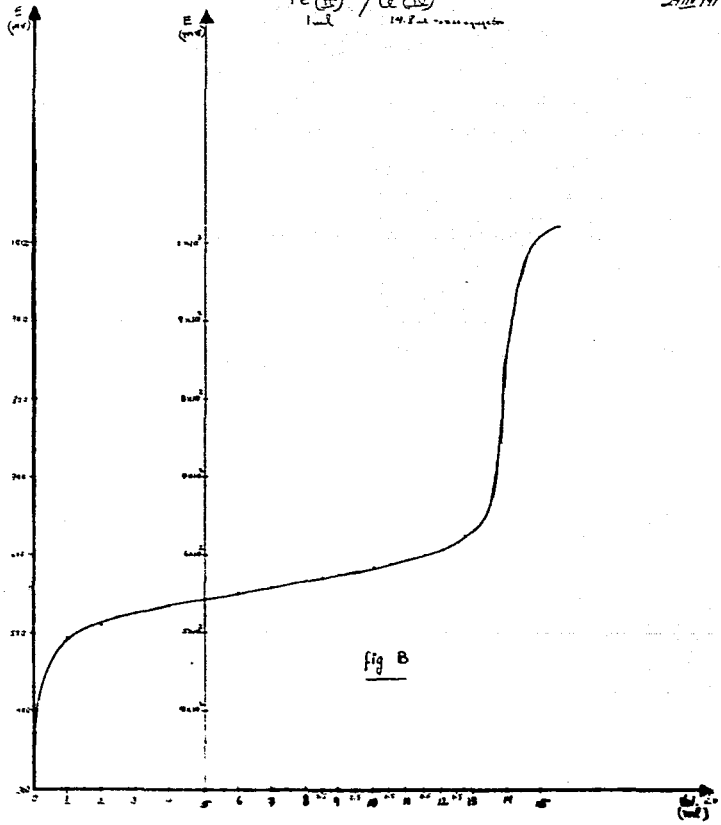
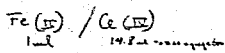


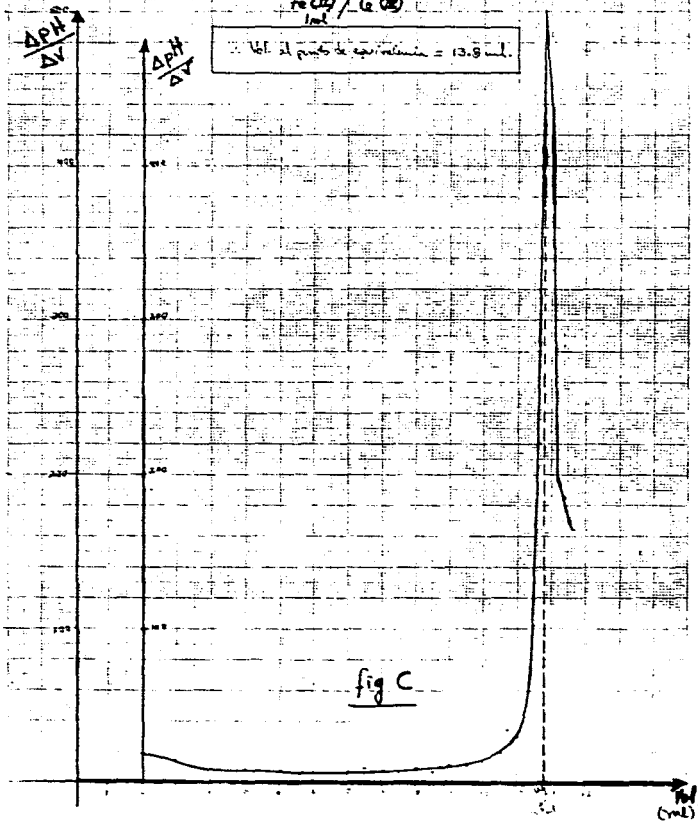
fig B

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

2/2/21

$\frac{Fe(OH)_2}{G(O_2)}$

Vol. al punto de equivalencia = 13.8 ml.



IX.-OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES .

A) COMENTARIOS AL TRABAJO Y AL PROCESO INVOLUCRADO.

Por muchos años uno de los procesos mas difíciles en el campo de la química ha sido la separación de las tierras raras, cada una de ellas por separado hasta sus estados puros. Mas sin embargo, como todo proceso en la ciencia, sufre una profunda transformación a partir de su conocimiento (primero empíricamente, para después desarrollarse sistemáticamente). Las tierras raras también han sufrido un proceso de transformación tal, que actualmente, conocemos diferentes métodos de separación y una gran variedad de sus propiedades (tanto físicas como químicas), tanto en compuestos como en elementos puros. El presente trabajo, aún cuando dista mucho de ser exhaustivo, muestra los procesos más comunes de separación y determinación de las tierras raras. Además de variadas propiedades tanto físicas como químicas, para el logro de su objetivo. El cual es mostrar como a partir de una muy pequeña fuente de tierras raras (pedritas de encendedor), podemos separar un compuesto (La_2O_3), en donde el elemento principal se encuentra en un buen porcentaje entre los elementos de las T.R. . El cual a pesar de todas las semejanzas con las demás tierras raras, es posible separarle con cierto grado de pureza, a partir de sus grandes diferencias. Pienso que todo en la vida, un proceso químico, biológico, físico o social, presenta tanto semejanzas como diferencias, respecto de otros. Y aunque parezca trivial, lo importante de un buen juicio en química, es conocer ambas partes (pros y contras), para poder efectuar una separación o una adherencia al proceso involucrado.

En el caso de nuestro proceso, lo podemos generalizar de la siguiente manera:

Din. de las piedritas de encendedor.
 Sepn. de las tierras raras por oxalatos.
 Formación de los óxidos
 Disolución de los óxidos
 Precipitación fraccionada de hidróxidos
 Din. del óxido de La y elución por l. l.
 Sepn. del La , atrapado en la columna
Obtención del La₂O₃ purificado.

Y es digno de observarse que aunque el proceso aun dista de una depuración, y que además de ser producto de los cambios necesarios para el logro de su objetivo, permite mostrar un camino más de separación de una de las tierras raras : El lantano.

Como en toda investigación, considera su autor, a medida que se profundiza en algo, surgen cada vez más, ciertas interrogantes u observaciones a la misma.

B) OBSERVACIONES A LA ECUACIÓN DE HARRIS, R. E. Y WOISKI, M. M.

Hay algo en lo que no puedo seguir dudando en presentar a Uds., y esto compete a la parte del cálculo realizado para determinar el % de metales de tierras raras en las piedritas para encendedor.

Considero conveniente efectuar un pequeño cambio en la ecuación que utiliza Harris, R. E. y Woiski, M. M. para la determinación comentada (ref. 27 p. 249).

Efectuaré un análisis dimensional para comprobar que dicha ecuación no es dimensionalmente correcta. Y efectuando la corrección propuesta, ayuda a obtener un valor más real del que proporcionaría la ecuación si se

dejara en la siguiente forma :

$$x \text{ de T.R.} = \frac{(V) (M) (a) (100)}{W} \text{ -----(1)}$$

V=vol. de EDTA .
 M=molaridad del EDTA.
 a=peso atómico promedio.
 W=peso corregido de los
 óxidos de T.R.

Para empezar comenzaremos analizando la ecuación que proporciona Harris y Woyski para determinar :

$$M = \frac{(V) (M) (100)}{(W) (2) (25)} = \frac{a \text{ l} \times \frac{\text{mmoles}}{\text{ml}}}{\text{g}} = \frac{\text{mmoles}}{\text{g}}$$

M=peso molecular promedio.

Conversión del peso molecular promedio (M) a peso atómico promedio(a) :

$$a = \frac{M - 48}{2} = \frac{\text{mmoles}}{\text{g}}$$

Y observese que si la ecuación --(1), la sometemos a un análisis dimensional ,con los datos encontrados, esta no cumple :

$$x \text{ T.R.} = \frac{(V) (M) (a) (100)}{(W) (2) (25)} = \frac{\text{ml} \times \frac{\text{mmoles}}{\text{ml}} \times \frac{\text{mmoles}}{\text{g}}}{\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{g}}\right)^2}$$

Sin embargo si bajamos el peso atómico promedio,para que el cálculo corresponda a la razón de mmoles de lantánidos entre mmoles de átomos promedio por gramo, tendremos :

$$x \text{ T.R.} = \frac{(V) (M) (100)}{(W) (2) (25)} = \frac{\text{ml} \times \frac{\text{mmoles}}{\text{ml}}}{\text{g} \times \frac{\text{mmoles}}{\text{g}}} = \text{dimensional.}$$

Nota:Esta ecuación nos proporciona un valor más real (77%),respecto al reportado por HENTZ y LONG (75%de metales de T.R.)(ref.84).

C) OBSERVACIONES A LA DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE T.R.

En cuanto a la disolución de los óxidos de tierras raras es conveniente mencionar que el reducir el Ce(IV) a Ce(III) por presencia de peróxido de hidrógeno,es conveniente triturar bien al óxido debido a que el Ce(IV) presenta diferentes estructuras o aglomeraciones de átomos en las que su comportamiento, incluso frente al peróxido de hidrógeno,se presenta bajo cierta dificultad.Esto lo observamos en casos donde la

obtención de los óxidos se realizaba a temperaturas mayores de 1000°C y tiempos de una hora o más.

Obteniendo de los óxidos, un polvito muy fino y mezclándolo con H₂O₂, se observa una muy ligera reacción; pero si se le calienta ligeramente se observará una mayor reacción, la que va a ser necesario controlar por temperatura.

D) OBSERVACIONES A LA PRECIPITACIÓN FRACCIONADA DE LOS HIDRÓXIDOS DE T.R.

En cuanto a la precipitación fraccionada de los hidróxidos, observamos que al intentar la precipitación en un solo paso, desde pH=0.5 hasta 7.9, para dejar solo al La en sin. y después separarlo; obteníamos siempre una mezcla heterogénea de esa 1ª precipitación, lo que era lógico de obtener, sin embargo a la hora de precipitar el La, no aparecía ningún precipitado. Lo que nos lleva a intuir algo así como que existe un efecto acarreador de los demás elementos, o de alguno en especial (supongo al Ce) el que por encontrarse en mayor cantidad, logra precipitarle conjuntamente con los demás.

En otro intento de efectuar más rápidamente la precipitación del La; se efectuaron las precipitaciones en los rangos de pH establecidos, sin separar los precipitados respectivos, el resultado al final era el mismo, no aparecía La en sin. Lo que nos lleva a concluir, que mientras se encuentren presentes otras tierras raras diferentes del La, presentarán el mismo efecto.

E) OBSERVACIONES A LA PURIFICACIÓN DEL LANTANO.

Ahora en lo que respecta a la purificación del La, desafortunadamente no fue posible correr una curva de calibración por Absorción Atómica (debido a la falta de una lámpara para La), para poder determinar el % de

pureza del La_2O_3 obtenido. Sin embargo cabe mencionar que al observar los tonos (blancos) de los diferentes óxidos obtenidos, siempre se obtenía uno de mayor pureza (más blanco) que el obtenido por precipitación de hidróxidos. Esto también fue comparado con respecto a un La_2O_3 de una pureza de 99.99% de marca Aldrich. Sin embargo la observación de la blancura no es la única forma de apoyarme en justificar la purificación del La (lo cual es de al menor interés). lo que me permite concluir que realmente es el Lantano lo que estamos obteniendo y purificando son los espectros obtenidos por fluorescencia de rayos-X; los que muestran como con respecto a un espectro de La_2O_3 de 99.99% de pureza, nuestro óxido obtenido también presenta un espectro bastante equivalente (los mismos picos, en los mismos valores de 2 θ). Veanse espectros adjuntos, al final de este trabajo. Tan conveniente es satisfacer las dudas surgidas, como necesario continuar este trabajo. Propongo que estos u otros cambios se contemplen en otro trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) TRIFONOV, D. N. "EL PRECIO DE LA VERDAD". Editorial MIR. MOSCÚ (1981).
- 2) IDEM P. 90
- 3) MOSANDER, C. "DESCUBRIMIENTO Y SEPARACIÓN". *Progg. Ann.* 47, 207 (1839) . Citada por ref. 1 (Op. cit. ref. 1).
- 4) Nota: El elemento descubierto recibió el nombre de HAFNIO.
- 5) ANDRADE, C. R.; "QUÍMICA DEL CERIO" (MONOGRAFÍA). FAC. DE QUÍMICA . U. N. A. M. (1975).
- 6) Vease "Misch-Metal". Problemas de Química Aplicada. O'CONNOR. Ed. HARLA.
- 7) RARE METALS HANDBOOK. Edited by HAMPEL, A. CLIFFOR. Cap. 16, p. 343 N. Y. (1956).
- 8) HENTZ, F. C. Jr and LONG, G. G., *Journal of Chemical Education* 53 # 10 p. 651-2 (1976).
- 9) KREMERS, H. E. in : RARE METALS HANDBOOK. Edited by HAMPEL, A. CLIFFORD Cap. 16. p. 343-4 N. Y. (1956).
- 10) KNAPP, W. E. and BOLKON, W. T. *Iron Age*, 169 129-34 (1952).... op. cit. ref. 9
- 11) BOHME, V. and CHOULANT, H.; *Z. Metallkunde*, 33, p394-98(1941).... "
- 12) BONSACK, W.; U.S. Patent 2,357,450 1944)..... "
- 13) SMIRNOV-VERIN, S., *Novostitekhniki*, #23, 20-1(1940)..... "
- 14) LORING, B. M., BAER, W. A. and ACKERLIND, C. G.; *Naval Research lab. Rept.*, 3871(1951)..... "
- 15) AKIMOV, G. V. and KISELEV, A. D., *U. S. S. R. Patent* 5392 (1946).. "
- 16) HORN, L. Z.; *Metallkunde* 36 142-5 (1944)..... "
- 17) KARL, A.; *Bull Soc. Chim.*, 1, 871 (1934)..... "

- 18) POST, C. B. and SCHOPFSTALL. *Hotworkable Alloy*. U.S. patent 2 553,330 (1951).
- 19) Ye. M. SAVITSKIĭ. *Rare metals and Alloys*. Technology House. Dom. Tekhniki Moscow (1959).
- 20) KREMERS, H. E. in : *Encyclopedia of chemical Technology KIRK-OTHMER*. vol. 11 N. Y. (1970).
- 21) HARRIS, RAY E. in : *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis* vol. 15 , p. 149-161 (1970).
- 22) D. J., TRENT and W. SLAVIN, A. A. *Newsletter* 3 , 115 (1964).
- 23) "Estudio Bibliográfico de T.R. en la Rep. Mexicana"
Carrillo, CH. M. y Nieto, C. M.
Fac. Quim. U.N.A.M. (1975).
- 24) WILLARD, H. H. and GORDON, L.; *Analytical Chemistry* 20 [2] 165-9 (1948).
- 25) HILLEBRAND and LUNDELL :
Applied Inorganic Analysis. 2^a ed. Cap. 36 "Rare Earth Metals" p. 547-63 (1960). ROBERT E. & RIEGER PUBLISHING Co. N. Y.
- 26) HARRIS RAY E. in : *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*
Foster Dee Snell and Leslie S. Etre . Vol. 17 p 470-515. "rare earth metals" N. Y. (1973). Interscience Publishers, a División of John Wiley and Sons inc.
- 27) HARRIS, R. E. and WOISKY, M. H. en: "MISMA REF. ANTERIOR". Vol. 9, p. 246-277 "CERUM ALLOYS" (1970).
- 28) RINGBOM, A.; *COMPLEXATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY*. Wiley Interscience, N. Y. (1963).
- 29) LANG'S : *HANDBOOK OF CHEMISTRY* . EDITED BY ROBERT ADOLPH LANGE, Ph. D.
30th EDITION . MC. GRAW HILL BOOK COMPANY. 1965.

- 30) POPOV, A. I. and WENDLANDT, W. W. *Analytical Chemistry*, 26 [51883-86] (1954)
- 31) SARVER, L. A. and P. H. M. -P. BRINTON, J. A. C. S. [49] 943 (1927).
- 32) WOISKY, M. M. and HARRIS, R. E. In : I. M. KOLTHOFF and P. J. ELVING, eds.,
TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PART II, VOL. 9, INTERSCIENCE PUBLI-
SHERS, JOHN WILEY and SONS, N. Y. LONDON P. 1-146 (1963).
- 33) EQUILIBRIO Y ANALISIS QUIMICO. RAMETTE, R. W. Ed. FONDO EDUCATIVO
INTERAMERICANO. MEXICO p. 761 (1983).
- 34) J. H. DE BUSSY; MATERIALS AND TECHNOLOGY. VOL. 1. LONGMANS, GREEN & CO.
LTD. ENCYCLOPEDIA P. 611-17 (1968).
- 35) VALORES CITADOS POR REF. 32 p. 38 : WOLLER, T. and N. E. KREINER, J.
PHYSICS, 48 p. 602 (1914).
- 36) J. KORSL and R. PRIBIL, *Chemist Analyst*, 45, 102 (1956).
- 37) J. KINNUNEN and B. WENNERSTRAND, *Chemist Analyst*; 46 92 (1957).
- 38) O. I. MILNER and S. J. GEDANSKY, *Anal. Chem.*, 37, 931 (1965).
- 39) FRITZ, J. S., R. T. OLIVER and D. J. PIETRYZK, *Anal. Chem.* 30, 111 (1958).
- 40) REINOSUKE HARA and PHILIP W. WEST, *Anal. Chem. Acta* 14 280-6 (1956).
- 41) REILLEY, CH. N., SCHMID R. W. & LAMSON, D. W., *Anal. Chem.*; 30 953 ()
- 42) RINEHART, R. *Anal. Chem.* 26 1820 (1954).
- 43) BANKS, C. V. et al *Anal. Chem.* 30 1792 (1958).
- 44) PAUL, H. M., P. BRINTON and C. JAMES; *J. A. C. S.* 41 1080-5 (1919).
- 45) FRITZ, J. S., M. J. RICHARD and LANE, W. J. *Anal. Chem.* 30 [11] 1776-79 (1958).
- 46) RINEHART, R. W. *Anal. chem.* 26 [11] 1820-22 (1954).
- 47) V. T. MISCHENKO, R. S. LAVER, N. P. EFRYUSHINA and N. S. POLUEKTO. CHEMICAL
ABSTRACTS 64 5747e (1966).
- 48) FASSEL, V. A. et al. *Analytical Chemistry* : 27 [6] 1010-14 (1955).
- 49) BETTEL, H. J. and FASSEL, V. A. *Anal. Chem.* 27 [S1] 1311-14 (1955).

- 50) Ref. 26 p. 487. Este procedimiento puede consultarse en ASTM SM-11-11.
 "Analysis of Cerium Mineral for Rare Earths and Thorium".
- 51) RAINS, T.C. et al , *Analytical Chemistry Acta* . 22 315 (1960).
- 52) ref. 32 p. 122, 123.
- 53) D'SILVA , A.P. : et al : *Analytical Chemistry*, 36 1287 (1964).
- 54) Vease tabla XVIII ref. 32 p. 126.
- 55) LYTLE, F.W. and HEADY, H.H. : *Analytical Chemistry* : 31 [5] 809-11 (1959)
- 56) HEIDEL, R.H. and FASSEL, V.A. : *Analytical Chemistry* 30 [2] 176-944 (1958).
- 57) McCoy, H.N. in *Inorganic Syntheses, vol. II*. Mc Graw-Hill book Company.
 Inc. p. 65 (1946).
- 58) KNISELEY, R.N. : et al *Analytical Chemistry* 41 1494 (1969).
- 59) VAN LOON, J.C. : et al *Analyst*; 96 47 (1961).
- 60) TABLA 6 p. 492 ref. 26.
- 61) T. MOELLER and H.E. KREMERS; *Journal physical Chemistry* 48 395 (1944).
- 62) REF. 20 p. 509 .
- 63) REF. 21 p. 151 .
- 64) TABLA 8 p. 494 REF. 26
- 65) REF. 21 p. 159
- 66) FASSEL, V.A. and GOLIGHTLY, D.W. : *Analytical Chemistry*; 39 p. 466 (1967).
- 67) WILLIS, J.B. : *Nature* 207 p. 715 (1965).
- 68) MAYER, S.W. and FREILING, E.C. *J.A.C.S.* 75 p. 5647 (1953).
- 69) BAUMAN, W.C. and EICHORN, J. : *J.A.C.S.* 69 p. 2830 (1947).
- 70) HOFFMAN, S.J. in : "Problems observed with ion exchange resins in
 field operation" Rohm and Hass company p.1-30 (1982). (folleto
 de divulgación).
- 71) QUERE, T.A. / BENITEZ, E. .Manual de prácticas de Quim. anal.

II. FACULTAD DE QUIMICA .U.N.A.M. p61-70 (1983).

- 72) POWELL, J.E. et al .*Journal of chemical Education* 37 #12.p.629-33 (1960).
- 73) p.202 , ref.2S.
- 74) p.24S ,p.271 ref.27 .
- 75) p.158 ref.21 .
- 76) JOLLY, WILLIAM L. in : *THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC COMPOUNDS* ,p.520-4 (1970).
- 77) VOGEL ,ARTHUR I. *QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA*. vol.1 .VOLUMETRIA y GRAVIMETRIA .Ed.KAPELUZ .Argentina (1960).
- 78) Se prepara a partir del clorhidrato de o-fenantrolina monohidrato (1.455g) y sulfato ferroso heptahidratado (0.695g) en 100 ml de agua destilada.
- 79) CRCZCO, D.F. *ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO* .Editorial Porrua,s.a. p.382 MEXICO (1955).
- 80) VOGEL, ARTHUR .*A TEXT BOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS* .2^a Ed.Great Britain,p.353 (1978).
- 81) "A medida que se enfria el matraz, la solución de bicarbonato es absorbida y se desprende CO_2^{\uparrow} . En esta forma, la presión en el interior del frasco, se equilibra con la presión atmosférica, sin que penetre aire.
- 82) LATIMER, W.M. ; *OXIDATION POTENTIALS*. 29^a Ed. : Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. (1952).
- 83) p.42S, ref.77.
- 84) Reporte efectuado a CCCR.P. DE METALES RONSON. Pag.652.Ref.8.
- 85) GOMEZ, M., R.M.y CASSIRK. *CIENCIA Y DESARROLLO* #76 año XIII (1987).

- 86) LAUFER, D. F.; PEREZ, C. G. y CASSIRK, K. M. "METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS DE DETERMINACION DE LAS TIERRAS RARAS ". Facultad de estudios superiores Cuautitlan . (División de Ciencias Químico-Biológicas) U.N.A.M. (1985).
- 87) RYASCHIKOV, D. I. & RYASUKHIN, V. A. *Analytical chemistry of Yttrium and the lanthanide elements*. Ann arbor-Humphrey science publishers-Ann Arbor London (1970).
- 88) V. I., Kuznetsov y S. B., Savvin; *DOK. AKAD. NAUK. SSR* 140 (1), 125-8 (1961).
- 89) L. S., Serdyuk; U. F., Silich y V. S., Sainnaya; *TRUDG. KOMISS. ANAL. KHIM. AKAD. SSSR* 14, 271-8 (1963).
- 90) R. K., Chernova; *ZH. ANAL. KHIM.* 32 (8) 1477-86 (1977).
- 91) V. Svobda y V. chrcay; *TALANTA* 13 237-244 (1966) y *TALANTA* 12 , 431-6 (1965).
- 92) T. Matsushita; M. kaneda y T. shono; *ANALYTICA CHIM. ACTA* 104, 145-151 (1979).
- 93) Yamashoji Yuko; Matsushita Yaxayuki y Shono Toshiyuki; *BUNSEKI KAGAKU* 30 (6) 407-11 (1981).
- 94) Hiroko Okada; Keiji kanedo y Soichi goseki; *JAPAN ANALYST* 12 (9) 822-826 (1963).
- 95) L. S., Serdyuk y V. S. Sainnaya; *ZH. ANAL. KHIM.* 20(2) , 161-164 (1965).
- 96) A., Cabrera Martin, R., Izquierdo Hornillos y A. Quejido Cabezas; *ANALYST* 108 (1255), 534-537 (1983).
- 97) Zielinsky Stanislaw y Lemozik Lechoslaw; *WYBRANE ZAGADNIENIA CHEM. PRZEM.* 155-162 (1977).
- 98) Kiyoko, Takahashi; *Bunseki Kagaku*, 13 (4) 343-346 (1964).
- 99) M. k., Akhmedli y A. A., Melikov; *KZER. KHIM. ZH.* (5) 104-109 (1968).
- 100) Ni Zhacal y Ma. Yongfu; *HANGZHOU DAXUE XUEBAO ZIRAN KEXUEBAN* 9 (4)

455-460 (1982).

- 101) Liu Dong ;Cai Ruxiu;Yu Ximou y Ceng Yune; *KEXUE TONGBAO* 27 (20) 1243-45 (1982).
- 102) A. A. Muk y M. B. Pravika ; *ANAL. CHEM.* 46 (8) 1121-22 (1974).
- 103) Shi Guangzhao Li ;Jiayu Chen Zhenhua y Zang Huashan;*ZIRAN KEXUEBAN* (1) 43-48 (1983).
- 104) Zielinsky S. Y Pvacz W. ;*ZH. ANAL.KHIM* 25 (12) 2342-46 (1970).
- 105) Kallish N. Munshi y Arun K. Dey;*ANAL. CHEM.* 36 ,2003-4 (1964).
- 106) Shibata shoso;*ANAL.CHEM. ACTA*; 2S,388-92 (1963).
- 107) Harry G. Brittain;*ANALYTICAL CHEMISTRY.* 49 (7) 969-71 (1977).
- 108) Mishchenko V. T.;et al .*ZH.ANAL.KHIM.* 29 (12) 2396-2401 (1974).
- 109) R. T. Sane,et al. *CURR. SC.* 45 (19) 705 (1976).
- 110) Ma Zhina;Lan Wei ;He Zeng;*FENXI HUAXUE* 10 (4) 255-6 (1982).