

LA HIDRÓLISIS DEL EUROPIO Y DEL PRASEODIMIO, EN UN MEDIO 2 M DE NaCl.

M. Jiménez-Reyes, H. López-González, M. Solache-Ríos y A. Rojas-Hernández.^(*)

Departamento de Química, Gerencia de Investigación Básica, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

^(*)Area de Electroquímica, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

RESUMEN

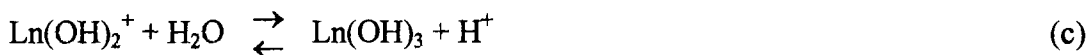
Se estudió la hidrólisis del europio y del praseodimio, en un medio de fuerza iónica 2 M de cloruro de sodio, a 303 K, mediante dos métodos: el de extracción con disolventes (lantánido-agua-NaCl-dibenzoilmetano-benceno), en presencia de un ligante competitivo (ácido diglicólico) y el de titulación potenciométrica directa, de las especies solubles, seguida de un refinamiento computacional. Los valores de las primeras constantes de hidrólisis obtenidos por una y otra técnica fueron similares, lo que demuestra que los resultados son confiables. El conjunto de datos obtenidos sobre las constantes de estabilidad de los productos de hidrólisis, permitió trazar los diagramas de distribución de las especies químicas, tanto del europio como del praseodimio, en un medio acuoso.



MX0100291

1. INTRODUCCIÓN

La hidrólisis de los lantánidos se representa mediante las reacciones siguientes :



Las constantes de estabilidad de esas reacciones, K, se pueden definir de la siguiente manera:

$$K_{1,\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

$$K_{1,2\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Ln}(\text{OH})^{2+}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

$$K_{1,3\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ln}(\text{OH})_3][\text{H}^+]}{[\text{Ln}(\text{OH})_2^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

Y, con base en ellas, las constantes de hidrólisis, globales o acumulativas, son:

$$\beta_{1,\text{H}} = K_{1,\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

$$\beta_{1,2\text{H}} = K_{1,\text{H}_2\text{O}} K_{1,2\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

$$\beta_{1,3\text{H}} = K_{1,\text{H}_2\text{O}} K_{1,2\text{H}_2\text{O}} K_{1,3\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

En la literatura se encuentran algunos valores de las constantes de hidrólisis de los elementos de las tierras raras. Sin embargo, tal como sucede en la determinación en general de las constantes de estabilidad, las condiciones de trabajo y algunas veces las técnicas mismas afectan el valor de esas constantes. Por ese motivo, la IUPAC recomienda la utilización de por lo menos dos técnicas, en las mismas condiciones experimentales, y de esa manera verificar el valor obtenido. El objetivo del presente trabajo fue, por lo tanto, determinar las constantes de hidrólisis del europio y praseodimio por el método de titulación potenciométrica, y comprobar los valores de la primera constante de hidrólisis, para uno y otro elemento, por el método de extracción con disolventes.

2. EXPERIMENTAL

a) Reactivos

Para realizar las titulaciones potenciométricas y las extracciones de europio y praseodimio, los reactivos que se emplearon fueron de grado analítico. En todas las soluciones se utilizó agua desionizada.

Se realizó la síntesis de los óxidos de europio y praseodimio para tener estándares primarios,⁽¹⁾ en forma de nitrato para el método de extracción con disolventes y de cloruro para el potenciométrico. El ^{152m1}Eu y el ¹⁴²Pr se obtuvieron irradiando las soluciones de estos elementos, en el reactor nuclear TRIGA MARK III durante 2 minutos y una hora, respectivamente, con un flujo de neutrones térmicos de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Estos isótopos se identificaron por su vida media (9.3 y 19.2 horas, respectivamente) y su espectros de radiación gamma, en los cuales no se observaron radiaciones interferentes.⁽²⁾ El pH en las fases acuosas, antes y después de la

extracción fue medido con un electrodo combinado (vidrio - AgCl / Ag) acoplado a un potenciómetro (Orion).

b) Método potenciométrico.

Se realizaron valoraciones potenciométricas en el medio 2 M de cloruro de sodio, a la temperatura de 303 K, a partir de soluciones de cloruro de europio y praseodimio y con hidróxido de sodio. Las titulaciones se siguieron con un electrodo combinado, acoplado a un potenciómetro "TIM-900 Tacusel Radiometer", y a una bureta automática. Se utilizó un baño de agua ("Cole Parmer Polystat Constant temperature Circulator") para controlar la temperatura. La precisión de éste es de 0.1K y la del potenciómetro es de una milésima en pH.

c) Extracción con disolventes.

Las extracciones del europio y del praseodimio se hicieron a partir de soluciones acuosas 2M de cloruro de sodio de pC_H controlado, en la cual se adicionaron diferentes concentraciones de ácido diglicólico. En el presente trabajo, se denomina pC_H al logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrógeno del medio, y pH a las mediciones potenciométricas. Fue necesario calibrar las medidas realizadas con el potenciómetro, a la fuerza iónica del presente trabajo. En las soluciones acuosas se utilizó como regulador al ácido sulfónico N-tris [hidroximetil] metil-2-aminoetano, TES, ($pK = 7.4$).

Las concentraciones idóneas del HDBM en benceno, utilizadas como fases orgánicas en las extracciones se determinaron experimentalmente en cada caso para obtener valores del inverso del coeficientes de distribución ($1/D_0$) de entre 1 y 20. Las soluciones orgánicas y acuosas fueron equilibradas previamente entre ellas hasta que ya no se observó cambio en el pC_H .

Volúmenes iguales de las fases acuosas y orgánicas (5 cm^3) se agitaron durante 2 horas en frascos de vidrio, dentro de un baño de agua (Cole Parmer Polystat, modelo 12050-00 circulator) a 303 K. Dichos frascos fueron tratados previamente para hacer sus paredes hidrófobas, y evitar así la adsorción del europio en ellas, de acuerdo con una técnica encontrada en la literatura.⁽³⁾ Después de centrifugar se tomaron partes alícuotas de cada fase, a las cuales se les determinó su radiactividad con un detector de NaI (TI), acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos, (Picker Spectroscaler). También se midió la radiactividad de una parte alícuota de la solución radiactiva, en las mismas condiciones de geometría usadas para las fases de la extracción y esta medida se consideró como referencia de la radiactividad total.

El inverso del coeficiente de distribución se calculó dividiendo la radiactividad de la fase acuosa entre la radiactividad en la fase orgánica y para cada valor de pC_H se obtuvo la recta del inverso del coeficiente de distribución como un función de la concentración del ion diglicolato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas se alimentó el programa de cómputo SUPERQUAD⁽⁴⁾ y se calcularon los valores de las tres constantes de hidrólisis de cada uno de los elementos, europio y praseodimio y el de la constante de disociación del agua. Este último valor, además, de los parámetros estadísticos del programa mismo son un indicativo de la bondad del ajuste y de la confiabilidad de los resultados. En efecto, las constantes obtenidas por titulación

potenciométrica fueron refinadas simultáneamente con el $\log K_w$, cuyo valor fue muy cercano al calculado y al reportado previamente en la literatura.

Los valores de las tres constantes de hidrólisis obtenidos corresponden a las reacciones químicas dadas antes (a, b, c); es decir a las ecuaciones 4, 5, y 6. Esos valores permitieron trazar los diagramas de distribución de las especies químicas presentes en la solución acuosa, 2M de cloruro de sodio, como una función del pC_H de ese medio.

El método de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo, tal como el ácido diglicólico, permite determinar el valor de la primera constante de hidrólisis. Si se determina la constante de estabilidad del diglicolato del elemento en cuestión, en un medio lo suficientemente ácido, y luego, se determina una constante de estabilidad aparente en un medio tal en el que estén presentes las especies de hidrólisis del elemento, es posible entonces relacionar ambas constantes y de ellas deducir la primera constante de hidrólisis. Las condiciones idóneas para la determinación de la mencionada constante aparente son muy específicas; se debe de tomar muy en cuenta principalmente el pC_H en el que la primera especie de hidrólisis del elemento (reacción a) esté presente en una cantidad importante, mientras que la segunda y la tercera especies (de las reacciones b y c) influyan lo menos posible. Los diagramas de distribución de especies permitieron escoger esa condición idónea.

Los valores de las primeras constantes de hidrólisis del europio y praseodimio obtenidas por uno y otro método, en el presente trabajo fueron muy similares entre ellas, para cada elemento. En lo referente a una comparación del valor de la primera constante de hidrólisis del praseodimio con los datos de la literatura, puede decirse que es del mismo orden de magnitud que el dado antes por L. Ciavata et al⁽⁵⁾ y que fue obtenido a 333K y 3m $LiClO_4$. Por otro lado, el valor de la primera constante de hidrólisis del europio se puede comparar con el de G. M. Nair et al⁽⁶⁾ determinado a 298K y 1 M $NaClO_4$.

4. CONCLUSIONES

Se lograron obtener los valores de las tres constantes de hidrólisis del europio y del praseodimio en un medio de fuerza iónica 2M de cloruro de sodio, a 303K. Los valores de las primeras constantes de hidrólisis obtenidos por titulación potenciométrica se pudieron verificar por medio del método de extracción con disolventes, en presencia de un ligante competitivo. Con el conjunto de datos se trazaron los diagramas de distribución de las especies producidas por la hidrólisis del praseodimio y del europio.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo económico para la realización de este trabajo, mediante el proyecto CONACYT 3315P-E, 1997-1998, "La hidrólisis de los lantánidos en medios de alta fuerza iónica".

6. REFERENCIAS

- 1.- Ryabchikov D.I. and Ryabukhin V.A. "Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements" Ann Arbor - Humphrey Science Publ., Ann Arbor, London, 1970.
- 2.- Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I. "Tables of Isotopes". Editorial J. Wiley & Sons, Inc., New York (1968).

- 3.- Caceci M.S., Choppin G.R., *Radiochim. Acta*, 33, 113 (1983).
- 4.- Gans P., Sabatini A., Vacca A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1195(1985).
- 5.- Ciavata L., Porto R., Vasca E. *Polyhedron*, 8, 983 (1989).
- 6.- Nair G. M., Chander K., Joshi, J. K., *Radiochim. Acta* 30, 37 (1982).