



DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE HIDRÓLISIS DE LANTÁNIDOS MEDIANTE TÉCNICAS NUCLEARES

Hilario Dolores López González

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Departamento de Química. Apdo. Postal
18-1027, 11801, México. D.F. hlg@nuclear.inin.mx:

Resumen

En el desarrollo de la tecnología nuclear, uno de los problemas más importante es el manejo y almacenamiento seguro del combustible nuclear gastado. Las tierras raras forman parte de esos desechos. En confinamientos como las minas de sal profundas, existen generalmente globos de salmuera (aguas saturadas de sal), los cuales pueden migrar debido a la diferencia de presión entre sus sitios originales y la atmósfera. De ahí la importancia de conocer la solubilidad e hidrólisis de los residuos radiactivos. Ante este panorama, se estudió el comportamiento de los iones trivalentes, lantano, praseodimio y lutecio en los medios 2M de NaClO₄ y 2M de NaCl a 303 K y en condiciones libres de CO₂. Se obtuvieron los diagramas de solubilidad (pLn_(ac)-pC_H), mediante un método radioquímico, y a partir de ellos se establecieron los valores de pC_H que limitan las zonas de saturación y no-saturación de las soluciones. Esos diagramas, además, se emplearon para calcular las constantes del producto de solubilidad de Ln(OH)₃. Se ajustaron los datos experimentales con la ecuación del polinomio de solubilidad, lo que permitió calcular los valores de las constantes del producto de solubilidad de Ln(OH)₃ y determinar las primeras constantes de hidrólisis. Las constantes de estabilidad de las primeras especies de hidrólisis de los elementos mencionados, se determinaron comparativamente con dos equipos mediante titulaciones potenciométricas, cuyos datos fueron tratados con el programa de cómputo SUPERQUAD y con el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del número promedio de ligantes.

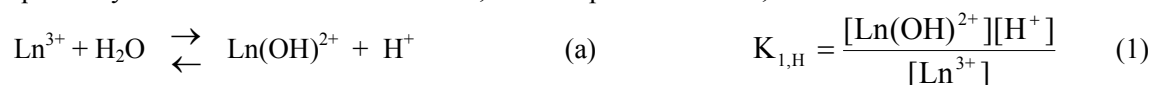
Los valores de las constantes de hidrólisis obtenidos en los medios 2M de perclorato y cloruro, permitieron calcular las constantes de estabilidad de las especies LnCl²⁺.

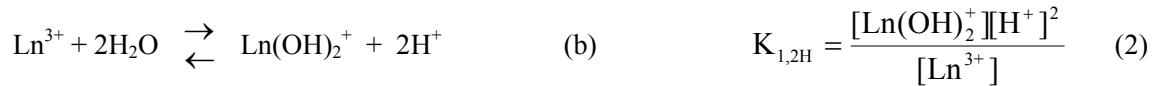
I. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de hidrólisis⁽¹⁻³⁾ deben tenerse en cuenta, porque están relacionadas directamente con la movilidad de los iones, y por lo tanto, con su migración desde los sitios de almacenamiento hacia la geosfera y la biosfera.^(4,5)

Las reacciones de hidrólisis dependen fuertemente del medio en el que se efectúan; la fuerza iónica, el pH del medio, la concentración del elemento y la temperatura son parámetros que rigen esas reacciones.

La hidrólisis de las tierras raras o lantánidos (Ln) se representan mediante las ecuaciones de equilibrio químico y sus constantes de formación K, de las especies solubles, tales como:





Y, con base en ellas, se pueden obtener las constantes globales o acumulativas de formación:

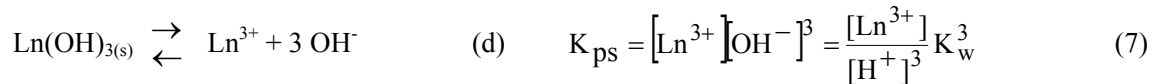
$$\beta_{1,\text{H}} = K_{1,\text{H}} \quad (4) \quad \beta_{2,\text{H}} = K_{1,\text{H}} K_{1,2\text{H}} \quad (5) \quad \beta_{3,\text{H}} = K_{1,\text{H}} K_{1,2\text{H}} K_{1,3\text{H}} \quad (6)$$

Se hace caso omiso de las especies polinucleares, debido a que la concentración de los lantánidos fue de $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.⁽²⁾

β_1^* es la primer constante de hidrólisis (balanceada con $[\text{H}^+]$), determinada en 2M de NaClO_4 y

$\beta_1^{*/}$ la primer constante de hidrólisis (balanceada con $[\text{H}^+]$), determinada en 2M de NaCl .

Y la reacción de equilibrio de solubilidad es:



Donde el K_{ps} es la constante del producto de solubilidad (balanceada con $[\text{OH}^-]$). K_{ps}^* es la constante del producto de solubilidad (balanceada con $[\text{H}^+]$) determinada en 2M de NaClO_4 y $K_{\text{ps}}^{*/}$ es la constante del producto de solubilidad (balanceada con $[\text{H}^+]$) determinada en 2M de NaCl .

Por otra parte, consideramos a la solubilidad como la suma de las concentraciones de las especies disueltas en una solución y se representa:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(\text{s})}} = [\text{Ln}']_{(\text{ac})} = [\text{Ln}^{3+}]_{(\text{ac})} + [\text{Ln}(\text{OH})^{2+}]_{(\text{ac})} + \dots + p[\text{Ln}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)}]_{(\text{ac})} \quad (8)$$

Al considerar la solubilidad de los lantánidos, se tienen dos posibilidades:

$$\text{Primero, cuando: } [\text{Ln}'] = [\text{Ln}^{3+}]_{\text{TOTAL}} < S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(\text{s})}}; \quad (9)$$

se encuentra una **zona no saturada**, en la cual no se forma precipitado.

$$\text{Segundo, cuando: } [\text{Ln}'] = [\text{Ln}^{3+}]_{\text{TOTAL}} \geq S_{\text{Ln}(\text{OH})_{3(\text{s})}}; \quad (10)$$

entonces se forma una **zona saturada**, en la cual existe la formación de precipitado.

Al sustituir K_{ps} y β_1 en la ecuación (8), se llega a la expresión:

$$S_{\text{Ln}(\text{OH})_{q(\text{ac})}} = [\text{Ln}']_{(\text{ac})} = K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^3 + \beta_1 K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^2 + \beta_2 K_{\text{ps}}[\text{H}^+] + \beta_3 K_{\text{ps}} + \dots + p\beta_{qp} K_{\text{ps}}[\text{H}^+]^{(3p-q)} \quad (11)$$

Ecuación del polinomio de solubilidad que se emplea para ajustar los datos experimentales, para determinar los valores de K_{ps} y β_1 . En este trabajo se determinaron las constantes de hidrólisis, en medios de fuerza iónica alta y en diferentes medios (2M de NaClO_4 y 2M de NaCl). Cuando los medios de fuerza iónica están constituidos por sales que no son inertes, tal como el cloruro de sodio de la salmuera y del agua de mar, pueden dar lugar a la formación de reacciones colaterales, que provocan la formación de especies LnCl_j^{3-j} .

El término pH se aplica habitualmente al logaritmo inverso de la concentración del ion hidronio; sin embargo, cuando la fuerza iónica es alta, y el electrodo del indicador es sensible al pH, es importante diferenciar entre el logaritmo inverso de la concentración de los iones hidronio (pC_{H}) y el valor del pH experimental.

En estudios previos sobre la determinación de las constantes de hidrólisis de los lantánidos, se ha observado la formación de un precipitado a valores de $pC_{\text{H}} > 6$.⁽⁶⁾

De acuerdo con esto, uno de los principales problemas para determinar las constantes de hidrólisis de los elementos por titulación potenciométrica (Figura 1a) es conocer el intervalo de pC_{H} sobre el

cual los productos de hidrólisis son solubles;⁽²⁾ sobre todo cuando los datos del método potenciométrico se procesan con un programa de cómputo diseñados para especies solubles, tal como SUPERQUAD⁽⁷⁾ (que parte de un modelo químico del sistema, generando una curva de titulación teórica que lo compara reiteradamente con la titulación experimental para calcular constantes de formación de complejos). La presencia de esos precipitados se puede prever a través del estudio de los diagramas pLn (logaritmo inverso de la concentración del lantánido disuelto) como una función del pC_H (logaritmo inverso de la concentración de iones hidrógeno), (Figura 1b).

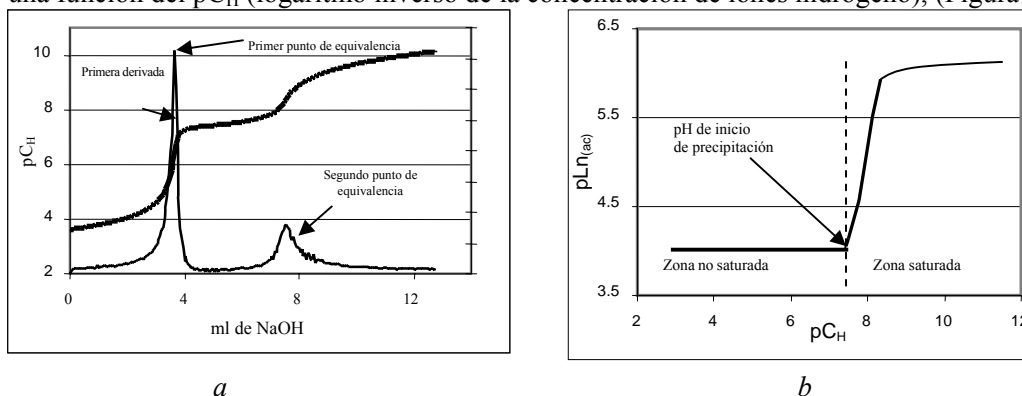


Figura 1. Ilustración de una valoración potenciométrica directa de lutecio con su primera derivada ($\Delta pC_H/\Delta V$) (a) y un diagrama general de $pLn_{(Ac)} - pC_H$. (b).

En la Figura 1a, se observa una curva de valoración potenciométrica directa de cloruro de lutecio, en exceso de ácido fuerte, con NaOH y la curva de la primera derivada. La valoración inicia en un medio ácido, ya que, en esas condiciones primero reacciona el ácido fuerte (primer punto de equivalencia) y en seguida se valora al ion metálico y en la Figura 1b, se muestra la zona de no saturación y la de saturación indicada por la línea punteada, y permite determinar el pC_H donde inicia la precipitación de Ln(OH)₃ y también el logK_{ps} con la ecuación $\log K_{ps} = [Ln^{3+}]/[H^+]^3$.

Durante una titulación típica de un lantánido con hidróxido de sodio, la concentración total del lantánido en solución se puede calcular por un **método radioquímico**.

Las reacciones nucleares⁽⁸⁻¹¹⁾ se definen como las transformaciones inducidas en los núcleos atómicos, por la interacción de éstos con partículas nucleares (por ejemplo los neutrones), generando una reacción (n, γ). Se generan así isótopos radiactivos que emiten partículas nucleares iguales o distintas de las iniciadoras de la reacción. Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico para este caso, son los rayos gamma (γ), radiaciones electromagnéticas que tienen energías bien definidas ya que se producen por la transición entre niveles de energía del núcleo del átomo y son las que se miden para caracterizar y cuantificar los isótopos correspondientes con equipos detectores de radiactividad.

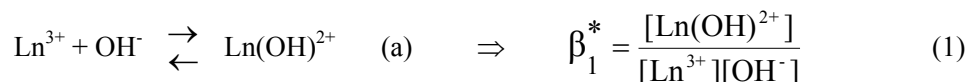
El procesamiento de los datos de una titulación potenciométrica, también se puede realizar con un método gráfico, utilizando el cálculo del número promedio de ligantes que permite obtener constantes de hidrólisis mediante un ajuste de las curvas calculadas con las obtenidas experimentalmente, además proporciona información acerca de la formación de especies mononucleares y polinucleares en una solución acuosa y se representa mediante la ecuación:⁽³⁾

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Ln}} \quad \bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^n j * \beta_j [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [H^+]^j} \quad (12)$$

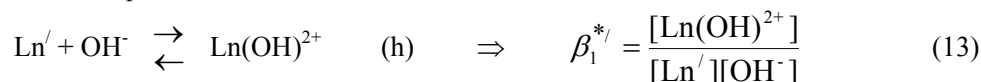
Donde C_L y C_{Ln} representan las concentraciones totales del ligante y del lantánido y [L] es la concentración del ligante libre. En este trabajo el ligante [L] es OH⁻, [H⁺] es la variable

independiente que determina el número promedio de ligantes; con esta función se determinan las constantes de hidrólisis de la manera siguiente: se grafica \bar{n} (ecuación 12) como una función del pC_H y se ajusta a otra curva del número promedio de ligandos obtenida experimentalmente. El ajuste se logra hasta que se sobreponen ambas curvas, cambiando de manera iterativa el valor de la constante de hidrólisis de la ecuación 12, de manera estadística hasta que el valor de $\Sigma(\bar{n}_{calc} - \bar{n}_{exp})^2$ sea el más bajo posible.

Para determinar las constantes de estabilidad de las especies $LaCl^{2+}$, $PrCl^{2+}$ y $LuCl^{2+}$, se consideró que en el medio 2 M de $NaClO_4$ la reacción es:



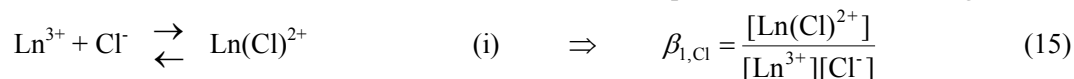
Mientras que en el medio 2 M de $NaCl$ la reacción considerada es:



Donde $\beta_1^{*'}$ es una constante condicional y por definición se tiene:

$$[Ln'] = [Ln^{3+}] + [LnCl^{2+}] \quad (14)$$

La reacción de los lantánidos con los iones cloruro estará representada de la manera siguiente:



Despejando $[LnCl^{2+}]$ de (15) y sustituyendo en (13) y reorganizando, finalmente se llega a:

$$\beta_{1,Cl} = \frac{\beta_1^*}{\beta_1^{*'}} - 1 \quad (16)$$

Con esta ecuación se obtienen las constantes de estabilidad de las especies $LaCl^{2+}$, $PrCl^{2+}$ y $LuCl^{2+}$; sustituyendo el valor de $\log \beta_1^*$ de lantano, praseodimio y lutecio determinados en 2M de $NaClO_4$ y los valores de $\log \beta_1^{*'}$ determinados en 2M de $NaCl$ de estos elementos, y la $[Cl^-]$ es 2M.

Ante este panorama, el **objetivo general**, fue conocer el comportamiento químico en medios acuosos del lantano, del praseodimio y del lutecio y específicamente conocer las constantes de hidrólisis y el producto de solubilidad de estos elementos en los medios de fuerza iónica 2 M de perclorato de sodio y 2 M de cloruro de sodio, a 303 K, empleando el método potenciométrico tradicional y el radioquímico con dos equipos independientes y con varios tratamientos de datos.

2.- EXPERIMENTACIÓN

Los reactivos fueron de grado analítico y la solución de hidróxido de sodio empleada en este trabajo, se preparó de tal manera que estuviera libre de iones carbonato^(12,13). La fuerza iónica (2M) fue impuesta con sales de perclorato o cloruro de sodio. Todas las soluciones básicas se prepararon dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, de grado alta pureza.

Para potenciometría, se usaron independientemente dos potenciómetros de alta precisión. Uno de ellos fue el potenciómetro Radiometer TIM900 Titralab con electrodos de vidrio y calomel, una bureta automática de 20 cm³ "Radiometer ABU901" con volumen mínimo de adición del 0.2% y un baño de agua con controlador de temperatura digital "Cole Parmer Polystat", modelo 12105-30: la precisión del potenciómetro es de 0.001 en pH y la del baño es de 0.1K. El otro fue un potenciómetro Tacussel Radiometer TTP2, con electrodos de vidrio y calomel, acoplado a una bureta automática "EBX3" de 20 cm³ y un baño de agua con controlador de temperatura digital "Polyscience Circulator", modelo 12101-10. La precisión de ese potenciómetro es de 0.001 en pH y la del baño es de 0.1K. Antes de cada

experimento, los electrodos se calibraron con soluciones comerciales certificadas de pH 4 y 7 en ambos equipos.

El primer potenciómetro se utilizó para determinar los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$ y también para determinar el $\log \beta_1^*$, y el segundo, para determinar el $\log \beta_1^*$ con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados. En todos los casos se mantuvo un flujo constante de nitrógeno sobre las soluciones y la temperatura fue constante a 303 K.

Para realizar las centrifugaciones a 16000 RPM durante dos minutos, se usó el equipo Hermle Labortechnik, Labnet z323.

Las mediciones de la radiactividad se realizaron con un detector NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal, Picker Spectroscaler IIIA, por un minuto.

Determinación de la relación pC_H contra pH. En medios de fuerza iónica 2M, $NaClO_4$ o $NaCl$, el pH experimental no es igual al logaritmo inverso de la concentración de iones hidronio (pC_H), es por esto, que se tiene que hacer una corrección a los valores experimentales de pH.⁽¹⁴⁾

Las ecuaciones de las rectas de calibración fueron: $pC_H=1.03pH+0.606$ ($r^2=0.9996$) y $pC_H=1.05pH+0.243$ ($r^2=0.9997$) para TIM900, $pC_H=1.06pH+0.724$ ($r^2=0.998$) y $pC_H=1.12pH+0.037$ ($r^2=0.998$) para Tacussel TTP2 en 2 M $NaClO_4$ y 2 M $NaCl$, respectivamente.

Estándares primarios. Se partieron de los Ln_2O_3 , los cuales fueron tratados de acuerdo con las recomendaciones de la literatura.⁽¹⁵⁾ Las soluciones de lantánidos se prepararon en ácido clorhídrico (o nítrico) $10^{-3}M$. Estas soluciones se valoraron con EDTA y anaranjado de xilenol.^(16,17) Las soluciones nítricas se utilizaron para las irradiaciones en el reactor nuclear TRIGA MARK III, con un flujo de neutrones térmicos de 1×10^{13} n/cm² s, durante 5 minutos para La^{3+} , una hora para Pr^{3+} y dos horas para Lu^{3+} , con el propósito de obtener los isótopos de La-140, Pr-142 y Lu-177 respectivamente. Estos isótopos se identificaron por medio de sus espectros de radiación gamma y su vida media, las cuales fueron comparadas con la literatura.⁽¹⁸⁾

Obtención del diagrama $pLn_{(ac)}-pC_H$. Para construir los diagramas pLn como una función del pC_H , se realizaron valoraciones potenciométricas del lantánido con soluciones de NaOH en 2M de $NaClO_4$ o $NaCl$.

Las concentraciones iniciales de las soluciones de los lantánidos fueron $1.0(10^{-4})$ M y $pH=3$.

En cada una de las soluciones de los lantánidos, antes de adicionar la solución alcalina se midió el pH y se tomó una parte alícuota; ésta se centrifugó durante 2 minutos a 16000 RPM y se tomó 1 cm^3 de la parte superior de la solución para la medición de la radiactividad.

La concentración de los lantánidos se calculó con la siguiente ecuación:

$$[Ln^{3+}] = \frac{Ln_0^{3+}}{V_t} \frac{R}{R_0} \quad (17)$$

donde:

Ln_0^{3+} : es la cantidad inicial del lantánido, en milimoles,

V_t : el volumen inicial más el volumen adicionado de la solución de NaOH,

R: la radiactividad total medida en cada punto experimental, corregida al tiempo inicial, y

R_0 : es la radiactividad total inicial.

Los datos de los diagramas $pLn_{(ac)}-pC_H$, se ajustaron con el polinomio de solubilidad hasta que los mejores valores de $\log K_{ps}^*$ y $\log \beta_1^*$, permitieron la superposición de la línea de ajuste con los datos experimentales y el cuadrado de los residuales resultó mínimo.

Titulaciones potenciométricas. Se realizaron valoraciones potenciométricas directas del lantánido, con las mismas condiciones iniciales que las descritas arriba, en 2 M de perclorato o cloruro de sodio.

Para determinar la primera constante de hidrólisis de los lantánidos se consideraron los puntos de titulación que se encontraron después de la neutralización del ácido y antes de la zona no saturada, de acuerdo con los diagrama $pLn_{(ac)}-pC_H$. Ese fue el intervalo de pC_H considerado útil tanto para el programa de computo SUPERQUAD⁽⁷⁾, como para el cálculo mediante el número promedio de

ligantes.⁽¹⁻³⁾ Las definiciones de este parámetro, experimental y calculadas con las constantes de estabilidad, son las siguientes:

$$\bar{n}_{\text{exp}} = \frac{C_{\text{OH}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_{\text{Ln}}} \quad (18)$$

$$\bar{n}_{\text{calc}} = \frac{\beta_1 [\text{H}^+]}{1 + \beta_1 [\text{H}^+]} \quad (19)$$

También en este caso, el mejor valor de $\log \beta_1^*$ permite la superposición de las curvas experimental y calculada y un valor mínimo de la suma de los residuales al cuadrado.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron los diagramas $p\text{Ln}_{(\text{ac})}$ - pC_{H} en el que se establecieron las zonas de saturación y no saturación del $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Los datos experimentales se ajustaron a una línea recta y cuando se observa una desviación a la recta inicia la precipitación, que se aprovecha para determinar los valores de pC_{H} de precipitación (pp) y $\log K_{\text{ps}}^*$. También, los datos experimentales de estos diagramas se ajustaron a la ecuación del polinomio de solubilidad (11) que permitieron determinar los valores de $\log K_{\text{ps}}^*$ y la primera constante de hidrólisis de estos elementos. Los resultados se muestran en la Tabla 1. A partir de estos diagramas y de las curvas de titulación potenciométrica directa de los lantánidos, se establecieron los intervalos de pC_{H} útiles para el cálculo de la primera constante de hidrólisis. Las titulaciones potenciométricas se iniciaron a pC_{H} ácido, para evitar la hidrólisis de los lantánidos antes de la experimentación. Por lo tanto, el punto inicial, para el cálculo de la primera constante de hidrólisis, se consideró como el de la valoración del ácido y fue

Tabla 1. Comparación de resultados de las constantes del producto de solubilidad y el pC_{H} de precipitación del lantano, praseodimio y lutecio, en los medios 2M de perclorato de sodio y 2M de cloruro de sodio.

Equilibrio Químico	2M NaClO ₄			2M NaCl		
	Método A	Método B		Método A	Método B	
	$\log K_{\text{ps}}^*$	$\log K_{\text{ps}}^*$	pC_{H} pp	$\log K_{\text{ps}}^*$	$\log K_{\text{ps}}^*$	pC_{H} pp
$\text{La}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	21.18± 0.09	21.22	8.44±0.05	22.15± 0.32	22.39	8.82±0.14
$\text{Pr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	19.81± 0.11	19.98	7.99±0.05	21.35± 0.26	21.74	8.55±0.12
$\text{Lu}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	18.01± 0.01	18.13	7.45±0.05	18.52± 0.29	18.80	7.64±0.18

Método A: obtenidos con los diagramas $p\text{Ln}_{(\text{ac})}$ - pC_{H} . *Método B:* calculados con los ajustes del polinomio del producto de solubilidad utilizando los datos de los diagramas $p\text{Ln}_{(\text{ac})}$ - pC_{H} .

establecido con la primera derivada. El intervalo termina junto con la zona de no saturación de los diagramas $p\text{Ln}_{(\text{ac})}$ - pC_{H} . Este intervalo de datos (volumen y concentración de NaOH y pC_{H}) fue procesado con el programa de cómputo SUPERQUAD⁽⁷⁾ El mismo intervalo de pC_{H} se utilizó en el número promedio de ligantes con las ecuaciones 18 y 19. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Los valores de $\log K_{ps}^*$ y $\log \beta_1^*$ obtenidos por ambos equipos y tratamientos de datos son similares, tomando en cuenta la fluctuación estadística. De acuerdo con esos datos $\log K_{ps}^{*/}(\text{NaCl}) > \log K_{ps}^*(\text{NaClO}_4)$, lo que indica que el $\text{Ln}(\text{OH})_3$ precipita a pC_H más alcalino cuando se encuentra en una solución de cloruro que de perclorato de sodio. La comparación con datos de la literatura es difícil, sobre todo por las diferencias en las condiciones experimentales.

Tabla 2. Comparación de los valores de las primeras constantes de hidrólisis del lantano, praseodimio y lutecio, en los medios 2M de perclorato de sodio y 2 M de cloruro de sodio.

Equilibrio químico	2M NaClO ₄				2M NaCl			
	$\log \beta_1^*$				$\log \beta_1^{*/}$			
	A	B	C	D ⁽¹⁹⁾	A	B	C	D ⁽¹⁹⁾
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-8.62	-8.65±0.02	-8.63 ± 0.05	-8.64±0.02	-8.9	-9.11± 0.04	-9.04 ±0.01	-9.02 ±0.11
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-8.37	-8.38±0.02	-8.36 ±0.01	-8.37 ±0.01	-8.75	-8.76± 0.02	-8.75 ±0.03	-8.75 ±0.01
$\text{Lu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Lu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7.85	-8.01±0.02	-8.00± 0.07	-7.95± 0.11	-8.09	-8.14 ±0.02	-8.13± 0.01	-8.12± 0.03

Método A; obtenidas con el ajuste de las curvas del polinomio del producto de solubilidad utilizando los datos de los diagramas $pLn-pC_H$.

Método B; con el método potenciométrico y calculados con SUPERQUAD.

Método C; con el ajuste de las curvas del número promedio de ligantes.

D; el promedio.

En lo que se refiere a la primera constante de hidrólisis, también se observó una diferencia: $\beta_1^* > \beta_1^{*/}$.

Esas diferencias se explican con la influencia de los iones cloruro, que se manifiesta con la formación de la especie LnCl^{2+} . Las constantes de estabilidad de estas especies LnCl^{2+} fueron determinadas a partir de los valores de la primera constante de hidrólisis de los lantánidos obtenida en los medios 2M de NaClO₄ ($\log \beta_1^*$) y en 2M de NaCl ($\log \beta_1^{*/}$), sustituidos en la ecuación (16).

Los valores de $\log \beta_{1,\text{Cl}}$ son -0.0255, -0.155 y -0.758 para La, Pr y Lu, respectivamente.

Al relacionar los valores de $\log K_{ps}^*$ con la densidad de carga de estos elementos, se observa que van disminuyendo cuando la densidad de carga va aumentando y los valores de $\log \beta_1^*$ van aumentando conforme aumenta la densidad de carga de estos elementos de la serie de los lantánidos.

4. CONCLUSIONES

-Los pC_H de precipitación de lantano, praseodimio y lutecio tienen una relación inversa con la densidad de carga.

-Las constantes de hidrólisis ($\log \beta_1^*$ y $\log \beta_1^{*/}$) del lantano, praseodimio y lutecio determinados por los tres métodos, fueron similares.

-Los valores de la constante del producto de solubilidad de los $\text{Ln}(\text{OH})_3$ disminuyen con la densidad de carga, mientras que la primera constante de hidrólisis aumenta.

-La diferencia entre los valores de $\log \beta_1^*$ y $\log \beta_1^{*/}$, permitieron determinar los valores de $\log \beta_{1,\text{Cl}}$ de LnCl^{2+} en 2M NaCl, observándose con ello, la influencia de los iones cloruro en los medios de fuerza iónica de esta investigación.

Referencias

- 1.- F. R. Hartley, C. Burgess and R.M. Alcock. "*Solution Equilibria*", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1980).
- 2.- C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, "Hydrolysis of Cations", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1977).
- 3.- A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", Ed. J. Wiley and Sons, N. Y. (1963).
- 4.- International Symposium on Experience in the Planning and Operation of Low Level Waste Disposal Facilities, IAEA-SM-341, Vienna, Austria, 17-21 June (1996).
- 5.- Waste Management Technology Department at Sandia National Laboratories for the US Department of Energy, Waste Isolation Pilot Plant Carlsband, New Mexico. SAND85-1699 5/87/6330/5000. Sandia National Laboratories, (1982).
- 6.- H. López-González, A. Mederos, A. Rojas-Hernández, S. Domínguez M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, XXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, memorias de la bienal, S9-O-01, pág. 253, La Laguna, Tenerife, 19-23 de julio, (1999).
- 7.- P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1195 (1985).
- 8.- A. Tanarro Sanz, "Instrumentación Nuclear", Ed. Servicio de publicaciones de la J. E. N., Madrid, (1970).
- 9.- M. Navarrete, L. Cabrera, "Introducción al estudio de los radioisótopos", Ediciones del sector eléctrico, México, (1979).
- 10.- M. Jiménez-Reyes, *Ciencia y Desarrollo*, 23, 79 (1978).
- 11- TRIGA MARK III Reactor Maintenance and Operating Manual for Comisión Nacional de Energía Nuclear of México G.A.-6610, Gulf General Atomic Inc. (1968).
- 12.- D. C. Harris. "Análisis Químico Cuantitativo", Grupo Editorial Iberoamericana, S. A. de C.V., México (1992).
- 13.- G. H. Ayres, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Harla, México (1970).
- 14.- H. López-González, M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, A. Rojas-Hernández, *Talanta*, 44, 1891 (1997).
- 15.- Q.A. Sangina. "Rare Metals". Izdatel'stu Metallurgiya, Moskva (1964).
- 16.- J. S. Fritz, R. T. Oliver, and D. J. Pietrzik. *Anal. Chem.*, 30, 1111 (1958).
- 17.- G. Charlot. "Chimie Analytique Quantitative", Masson Et, Cie., éditeurs, Paris, (1974).
- 18.- C. M. Lederer, J. M. Hollander e I. Perlman. "Tables of Isotopes", Ed. J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., (1968).
- 19.- H. López-González, M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, J. J. Ramírez-García, A. Rojas-Hernández, *J. Solution Chem.* 34, No. 4, 427 (2005).