

Tesis de Posgrado

Análisis de lantánidos : Estudio de un mineral argentino

Schwed, Pedro Enrique

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Schwed, Pedro Enrique. (1956). Análisis de lantánidos : Estudio de un mineral argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0902_Schwed.pdf

Cita tipo Chicago:

Schwed, Pedro Enrique. "Análisis de lantánidos : Estudio de un mineral argentino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0902_Schwed.pdf

7 193

RESUMEN DE TESIS
ANÁLISIS DE LANTANIDOS
Estudio de un mineral argentino

presentada por Pedro Enrique Schwed para optar al título de
Doctor en Química

En el primer capítulo se da una breve descripción de los sucesivos descubrimientos de los lantánidos, a partir de su hallazgo en el mineral "ytterbita" y en la "ceria". Se desarrolla todo el proceso hasta el descubrimiento espectral del elemento 61 y su aislamiento cromatográfico.

En el capítulo siguiente se tratan las propiedades de los lantánidos. Se comienza por dar la estructura electrónica, su vinculación con los actínidos y la división en dos períodos, lantano a gadolinio y gadolinio a lutecio. En base a esto se describen las propiedades periódicas: valencia, volumen atómico y color. Luego se describen las propiedades aperiódicas como radio atómico (contracción de los lantánidos) y propiedades magnéticas.

Se discute la forma de ubicación en la tabla periódica y dan las principales propiedades espectrales.

En el tercer capítulo se describen los principales métodos de separación, que se dividen en cuatro categorías: cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, intercambio iónico y extracción con solventes.

Se dan los métodos de separación previa del cerio y se explican un poco más detalladamente los métodos de cristalización fraccionada como nitratos dobles de magnesio y de precipitación fraccionada como carbonatos dobles alcalinos.

Se da con todo detalle la separación cromatográfica desde los trabajos del prof. Boyd, en el proyecto Manhattan, con Amberlita IR-1 e IR-4 hasta las separaciones totales logradas por Spedding y colaboradores con Dowex 50. También se describe el desarrollo de la cromatografía en papel para lantánidos y torio.

Res de Tesis: 902

CONCLUSIÓN

En el capítulo siguiente se describe el mineral monacita, su ubicación mundial, estadísticas de explotación industrial y lo que se ha hallado en el país. También se describen los tres métodos industriales de obtención de lantánidos a partir de la monacita: proceso sulfúrico, alcalino o caustico y de cloración.

Sigue luego la parte experimental. Aquí se realizó en primer lugar un examen físico de la muestra en el microscopio mineralógico, en el cual se observaron cristales de granate y monacita.

Luego se realizó un examen cualitativo fundiendo el mineral con mezcla fundente en crisol de platino, determinando la presencia de silicio, aluminio, hierro, fósforo, calcio y cerio.

Con estos datos se procedió al examen cuantitativo total. Para ello se realizó la fusión con mezcla fundente, llevó a sequedad con HCl y determinó SiO_2 por tratamiento fluorhídrico. En el filtrado se determinaron los precipitables con NH_4OH . A su vez en el filtrado proveniente de la operación anterior se determinó el calcio con oxalato y pesándolo como sulfato y en el líquido residual el magnesio como fosfato amónico magnésico.

En muestra aparte se determinaron fosfatos. Luego de una fusión con mezcla fundente se tomó con HNO_3 , precipitó el fósforo como fosfomolibdato y pesó como fosfato amónico magnésico. Sobre otra muestra se determinaron sodio y potasio por el método de Lawrence-Smith.

El precipitado obtenido con NH_4OH se analizó, separando el hierro por extracción con éter, precipitando los lantánidos y el torio con Na_2O_2 y el aluminio en el filtrado. Los lantánidos y el torio se reprecipitaron como fluoruros y se encontraron en el precipitado trazas de indio.

Luego se determinó el torio en muestra aparte, por extracción del mineral con SO_4H_2 , precipitación como iodato y iodometría del precipitado.

Se preparó luego un stock de lantánidos, del orden del gramo. Para ello se realizó la fusión con Na_2O_2 en crisol de hierro y siguió con la técnica habitual.

Luego se analizó la fracción de lantánidos y torio. Se separaron el cerio y el torio como iodatos, luego se fraccionó el resto con CO_3K_2 , separó al praseodimio por fusión con NO_3K , al lantano como carbonato doble alcalino, al neodimio y samario como formiatos y al subgrupo del itrio como hidróxidos.

Finalmente se prepararon 65 gr. de oxalatos de lantánidos por extracción del mineral con sulfúrico y precipitación posterior.

Luego se realizaron los cromatogramas en papel siguiendo la técnica de Lederer. Se analizaron las fracciones obtenidas anteriormente. Se usó acetilacetona como complejante y alizarina S como revelador.

A continuación se trataron de separar los lantánidos en una columna de Amberlita IR-120, usando citrato de amonio-ácido cítrico como eluyente. Se introdujo primero una fracción de cerio solamente y luego una mezcla de lantánidos.

Finalmente se trazaron los gráficos correspondientes a los espectros de absorción de los productos obtenidos. Para ello se utilizó un espectrofotómetro "Beckmann", con las muestras al estado de nitratos en solución acuosa.

En el capítulo siguiente se discuten algunos aspectos del trabajo: separación del hierro con éter, fraccionamiento de los lantánidos con carbonato de potasio, cromatografía en papel, determinación de torio y dificultades prácticas con que se tropieza para conseguir algunas drogas y resinas necesarias.

Luego se sacan algunas conclusiones sobre la composición del trabajo y del mineral, su importancia industrial, las posibilidades de las distintas técnicas utilizadas para la separación de los lantánidos y del torio.

Se cierra el trabajo con un capítulo de bibliografía con 70 citas.

Pedro E. Scherer

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

-----o-----

ANALISIS DE LANTANIDOS

Estudio de un mineral argentino

por

PEDRO ENRIQUE SCHWED

T E S I S

para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA

Buenos Aires

TESIS! 902

1 9 5 6

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Ariel H. Guerrero, quién ha dirigido este trabajo, la primer parte del cual se realizó en el estudio químico APA; como también al Prof. Dr. Arnoldo Ruspini, padrino, y a la Dra. R. Bendisch por sus consejos sobre cromatografía.-

Agradezco también al Prof. Dr. A.O. Stoppani, al Dr. E.E. Traversa y al Dr. Aníbal L. Gordillo quienes me facilitaron instrumentos y material para el trabajo, cuya segunda parte fué realizada en el Laboratorio Central de la Compañía Duperial, donde jefes y personal me brindaron la más amplia colaboración.-

-----=0=-----

P L A N

- I) INTRODUCCION HISTORICA
- II) PROPIEDADES DE LOS LANTANIDOS: a) CONFIGURACION ELECTRONICA Y CONSECUENCIAS.
 - b) PROPIEDADES MAGNETICAS.
 - c) PROPIEDADES ESPECTRALES.
- III) SEPARACION DE LOS LANTANIDOS: a) PROCEDIMIENTOS QUIMICOS.
 - b) CROMATOGRAFIA.
- IV) MONAZITA : a) ESTADISTICAS.
 - b) PROCESOS INDUSTRIALES DE EXTRACCION DE LOS LANTANIDOS.
- V) PARTE EXPERIMENTAL.
- VI) DISCUSION DE RESULTADOS.
- VII) CONCLUSIONES.
- VIII) BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION HISTORICA (1) y (2)

Las tierras raras, también llamadas lantánidos, constituyen un grupo de elementos muy repartidos en la superficie terrestre en gran número de minerales pero en muy pequeña cantidad.-

No obstante algunos de sus componentes son más frecuentes de lo que se supone generalmente, como el caso del cerio, más común que el estaño, por ej: Sus propiedades físicas y químicas son muy semejantes, debido a su configuración electrónica. Todos tienen la misma cantidad de electrones en la última órbita y se distinguen por el aumento electrónico en orbitales internos. Constituyen la familia natural más numerosa conocida.-

Son extremadamente difíciles de separar y aislar al estado de gran pureza y el holmio y dysprosio todavía no se han aislado totalmente puros, aunque se está próximo a lograrlo con los métodos cromatográficos.-

El elemento 61 todavía no ha sido aislado realmente, a pesar que se ha comprobado su existencia y se ha llegado muy cerca de ello (ver parte crom.). Son conocidas aproximadamente desde su descubrimiento en la "ytterbita" por Gadolin en 1794. Este mineral fué hallado por Arrhenius en Suecia en 1788 cerca de la aldea de Ytterby e investigado posteriormente por Ekelrey, Klaproth y Vauquelin bajo el nombre de "itria".-

En la misma época Hising encontró el mineral "cerita", en la que Klaproth en 1803 descubrió una tierra a la que llamó "ceria", simultaneamente con Berzelius.-

Los trabajos con "itria" y "ceria" fueron continuados por Mosander, siguiendo a la escuela de Berzelius, quién en 1839 calentó un poco de nitrato de ceria, lo trató con HNO_3 dil. y halló en la solución un nuevo elemento o conjunto de ellos a los que llamó "lantana", reservando el antiguo nombre "ceria" para el óxido insoluble en HNO_3 dil.-

En 1841 analizó de manera análoga al conjunto "lantana" y descubrió un óxido de color rosado, al que llamó "didimio".-

Estos trabajos de Mosander fueron realizados sobre la "ceria" de Klaproth. En 1843 se dedicó a investigar la "itria" de Gadolin y la separó en tres partes por el tratamiento nítrico: un óxido incoloro, itrio; uno amarillo, erbio; y uno rosado, terbio. Más tarde se intercambiaron los nombres del erbio y del terbio.-

Marignac en 1878 calentó al nitrato de erbio hasta descomposición y extrajo con agua la masa resultante. Encontró un óxido de color rojo como residuo al que llamó erbio y en la solución un óxido incoloro que denominó yterbio.- A partir del yterbio de Marignac fué aislado el escandio por Nilson, en 1879.-

En 1890 Cleve analizó al óxido rojo llamado erbio por Marignac, y por sucesivas calcinaciones y tratamientos con agua y ácido, pudo desdoblarlo en tres fracciones de naturaleza distinta, a las que llamó: erbio, holmio y tulio.-

Marignac ya había previsto que el didimio de Mosander no era una sustancia pura. Boisbaudran realizó estudios espectrales con el didimio y observó que el espectro variaba con el origen de la muestra. Esto lo llevó a analizarla por ppción. fraccionada con NH_4OH , con lo que aisló en 1879 al samario y en 1886 al gadolinio. Como residuo del tratamiento quedaba una parte incolora, de la que supuso que era didimio puro.-

Además Boisbaudran analizó en 1891 el holmio obtenido por Cleve, por medio de la ppción. fraccionada con NH_4OH y SO_4K_2 y pudo desdoblarlo en dos elementos, a los que llamó holmio y dysprosio.-

El didimio purificado por Boisbaudran fué sometido a estudios espectrales por Brauner, quién predijo la existencia de dos elementos. Auer von Welsbach aisló en 1895 el praseodimio y neodimio, mediante cristalización

y ppción. fraccionada, según las predicciones de Brauner.-

El espectro de absorción del samario fué estudiado por Demarey, que llegó a la conclusión que contenía dos elementos distintos. En 1901, por cristalización fraccionada de los nitratos dobles de Mg y samario, descubrió el europio.-

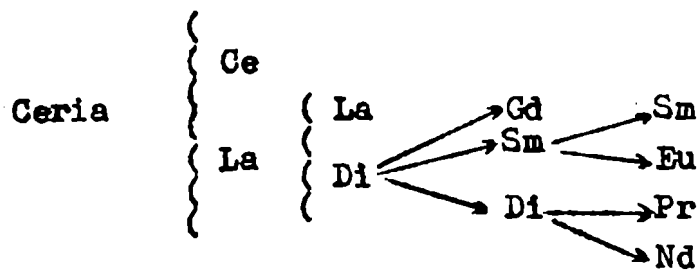
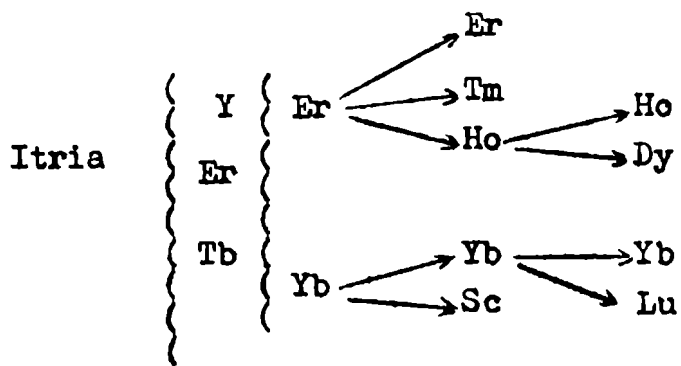
También por estudios espectrales del yterbio de Marignac, se llegó a la conclusión que podría desdoblarse. Esto lo realizó Urbain, quién en 1907 descubrió el lutecio por cristalización fraccionada con HNO_3 .

El elemento 61, previsto espectralmente por Brauner en 1902, fué descubierto en 1926 por Smith-Hopkins en la Universidad de Illinois. Lo halló en el espectro de absorción de la monacita y trató de aislarlo por cristalización fraccionada de los nitratos dobles de Mg, sin éxito. Lo llamó "ilinio".-

En el mismo año el elemento 61 fué descubierto por Rolla en la Universidad de Florencia. Lo llamó "florencio", pero publicó sus trabajos con posterioridad a los de Smith-Hopkins.-

Finalmente el elemento 61 fué estudiado por Marinsky por cromatografía; éste, bajo la dirección de Coryell, lo aisló y llamó "promethium", debido a su corta vida media. Se le asignó el símbolo Pm.-

El lutecio fué descubierto también por Auer von Welsbach, simultanea e independientemente con Urbain. Auer propuso el nombre de casiopeo con símbolo Cp. Hoy en día se ha generalizado el nombre de lutecio, pero en la mayoría de los textos alemanes se encuentra el de casiopeo (3).



Propiedades de las tierras raras

1) Estructura electrónica (3) y (4).

Elemento	Símbolo	Nro. atómico	Capa 1	Capa 2	Capa 3	Capa 4	Capa 5	Capa 6
Lantano	La	57	2	8	18	18	8+1	2
Cerio	Ce	58	2	8	18	18+1	8+1	2
Praseodimio	Pr	59	2	8	18	18+2	8+1	2
Neodimio	Nd	60	2	8	18	18+3	8+1	2
Promecio	Pm	61	2	8	18	18+4	8+1	2
Samarío	Sm	62	2	8	18	18+5	8+1	2
Europio	Eu	63	2	8	18	18+6	8+1	2
Gadolinio	Gd	64	2	8	18	18+7	8+1	2
Terbio	Tb	65	2	8	18	18+8	8+1	2
Dysprosio	Dy	66	2	8	18	18+9	8+1	2
Holmio	Ho	67	2	8	18	18+10	8+1	2
Erbio	Er	68	2	8	18	18+11	8+1	2
Tulio	Tm	69	2	8	18	18+12	8+1	2
Yterbio	Yb	70	2	8	18	18+13	8+1	2
Lutecio 6	Lu 6	71	2	8	18	18+14	8+1	2
Casiopeo	Cp							

Como se ve en la tabla los elementos de las tierras raras se diferencian solamente en la estructura de la capa antepenúltima, lo que tiene por consecuencia su gran analogía química. En esto se vinculan a otro grupo de elementos, los 9 actinidos que pertenecen al periodo VII de la tabla, Torio (90) hasta californio (98). Estos elementos muestran entre si diferencias químicas algo mayores. La capa 5, antepenúltima anterior está constituida sin que haya llegado a formarse una capa completa. La mayor parte de sus propiedades varían de una manera permanente y continua a medida que se pasa de un término al siguiente. Algunos autores, sin embargo, (3) los ordenan en un sistema de dos períodos en base a algunas propiedades periódicas como ser: valencia, volumen atómico y color.-

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	grupo del cerio
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	grupo del ytrio

Si se analiza esto desde el punto de vista de la tabla periódica se ve que el La, Gd y Lu ocupan el lugar de los gases nobles. Efectivamente tienen

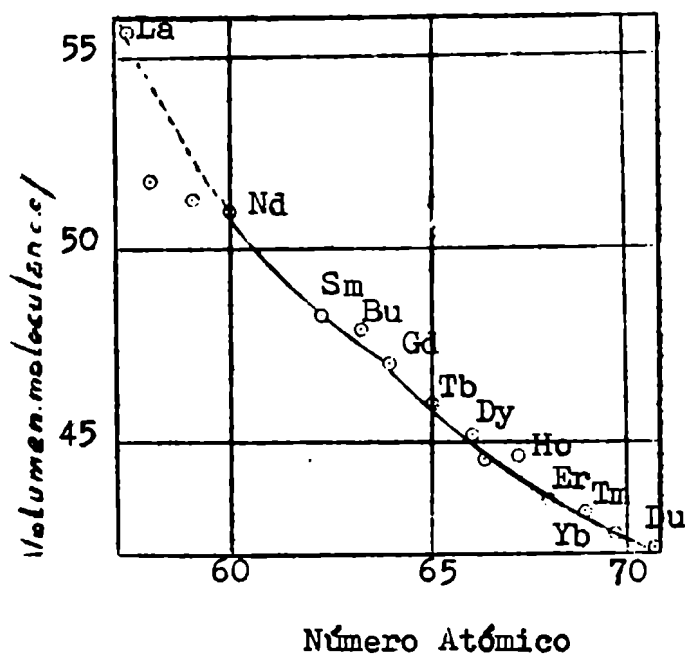
una estabilidad especial que se explica en el caso del La y Lu por la configuración electrónica completa de todas sus suborbitales y en el Gd por tener una subcapa semiocupada. Estos son siempre trivalentes.

El Ce y el Tb con desprendimiento de un electrón se transforman en tetravalentes y el Yt y Eu por captación en divalentes. Con el alejamiento de los términos extremos disminuye la tendencia a adoptar su configuración electrónica y por esto solo el Pr muestra indicios de una valencia superior y el Sm de una inferior.-

Otra propiedad periódica característica es el color de los iones trivalentes:

La incoloro	Ce incoloro	Pr verde amarillento	Nd violeta	Pm rojo	Sm amarillo	Eu incoloro	Gd incoloro
Gd incoloro	Tb incoloro	Dy verde amarillento	Ho parduzco	Er rosa	Tm verde pálido	Yb incoloro	Lu incoloro

Además se demuestra cierta periodicidad en el volumen atómico.



Todas las demás propiedades son aperiódicas. La más importante de ellas es la disminución del radio atómico con el peso atómico creciente, llamada contracción de los lantánidos, de gran importancia en las formas de presentación en la naturaleza.

No. Atómico	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ión	Cl ⁺³	Pr ⁺³	Nd ⁺³	Pm ⁺³	Sm ⁺³	Eu ⁺³	Gd ⁺³	Tb ⁺³	Dy ⁺³	Ho ⁺³	Er ⁺³	Tm ⁺³	Yb ⁺³	Lu ⁺³
Peso Atom. Peso	140.13	140.92	144.27	147	150.38	152	156.2	159.4	162.4	164.9	167.2	169.4	173.4	174.99
Radio en Å	1,18	1,16	1,15	1,14	1,13	1,13	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	0,99

Esto se explica por el incremento de la carga positiva que conduce a una unión mas fuerte de las capas electrónicas. Como consecuencia de ello los elementos que siguen a los lantánidos: Hafnio, Wolframio, tienen casi el mismo radio iónico de el zirconio o molibdeno, del período precedente.-

2) Propiedades magnéticas (3) y (4).-

En el caso de los iones trivalentes de los lantánidos la concordancia entre el cálculo teórico y la medida experimental de los momentos magnéticos es tan grande que se han podido desarrollar métodos para la determinación de pureza e identificación de elementos en base a estas propiedades.- Pero la mayor consecuencia del fuerte paramagnetismo de estos iones ha sido el esclarecimiento de las configuraciones en los distintos estados de oxidación. En la siguiente tabla se dan los valores del momento magnético, calculado y hallado experimentalmente, en magnetones Bohr.

Ion	Momento magnético	
	Calculado	Hallado
La III - Ce IV - Pr V.	0	0
Ce III - Pr IV.	2,6	2,6
Pr III	3,6	3,6
Nd III	3,7	3,7
Pm III	2,8	-
Sm III	1,5	1,5
Sm II- Eu III	3,4	3,4
SmI- EuII- Gd III-Tb IV-Dy V.	7,9	7,9
Tb III - Dy IV	9,7	9,7
Dy III	10,6	10,5
Ho III	10,6	10,5
Er III	9,6	9,6
Tm III	7,6	7,3
Tm II - Yt III	4,5	4,5
Tm I - Yb II - Lu III.	0	0

En el La III se ha encontrado un pequeño residuo paramagnético dependiente de la temperatura que no puede ser debido a impurezas paramagnéticas o a contribuciones de spin nuclear (5). Este hecho no ha sido explicado satisfactoriamente hasta el presente.-

Como ejemplo de la utilidad de las propiedades magnéticas puede mencionarse el caso del S₄Ce₂ (6). Se determinó el momento magnético de este compuesto, llegándose a la conclusión de que se trataba de un polisulfuro de Ce trivalente, de estructura S=Ce - S - Ce $\begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{matrix}$ y no de un compuesto de cerio tetravalente. El CeO₂ en cambio, con momento 0, quedó determinado como combinación tetravalente.-

Otra aplicación importante de las propiedades magnéticas es la obtención y medida de bajas temperaturas. Si el Gd₂(SO₄)₃.8H₂O se co-

loca en un campo magnético, aumenta su temperatura. Este aumento es muy pequeño a temperatura ambiente, pero si el octahidrato se enfría a la temperatura de ebullición del helio y se emplea un campo magnético de 20.000 gauss, el aumento es bastante grande. Por lo tanto, si se permite al octahidrato ceder energía al medio que lo rodea, por ej. evaporando el helio líquido y luego se lo aísla térmicamente y separa el campo magnético, la demagnetización adiabática producirá en descenso de temperatura en la sal y en recipiente de contacto. Con este método se obtuvieron temperaturas de $0,29^{\circ}$ K.

En base a lo expuesto la forma de ubicación de los lantanidos en la tabla periódica puede dar lugar a discusión.-

Actualmente se acostumbra incluir al lantano y colocar a los lantanidos al pie de la tabla dividiéndolos en dos periodos. (La a Gd y Gd a Lu). También pueden representarse espacialmente en forma vertical, con base lantano.-

Espectro: (4), (7) y (8).

Algunas de las tierras raras presentan un espectro de absorción característico, lo que se utiliza para su identificación. Muchas de estas bandas características se encuentran en él visible y otras en el infrarrojo.-

El estudio de las bandas en el visible se hizo primeramente sobre la solución clorhídrica de los hidróxidos (9), pero se obtuvo mayor claridad con soluciones acuosas de los nitratos. A pesar de esto la concentración y naturaleza del anión influye poco en las determinaciones. A continuación se dan las longitudes de onda de las bandas de absorción características de varios elementos, que se usan para el análisis:

<u>Elemento</u>	<u>Longitud μ</u>	<u>Elemento</u>	<u>Longitud μ</u>
Praseodimio	446	Holmio	452
Neodimio	521		539
	798		643
Samario	402	Erbio	489
	1088		521
Dysprosio	808		653
	910		976
	1102	Tulio	684
			780
		Yterbio	973

Por lo tanto estos elementos son fácilmente determinables por tener máximos característicos, aunque algunos se superponen. Los demás elementos son más difícilmente detectables por vía espectroscópica.

El lantano y el cerio se comprueban por sus espectros de emisión, ya sea de arco o de alta frecuencia. Sus bandas de absorción se encuentran entre los 200 y 300 μ .-

El europio tiene una banda característica en medio nítrico en 465 μ , pero muy fácilmente confundible con el samario y praseodimio. El gadolinio, y lutecio se determinan por su espectro de emisión.-

Separación de los Lantánidos

El grupo de los lantánidos comprende actualmente desde el elemento 57 (La) al 71 (Lu) en la tabla periódica. Estrechamente relacionados estos elementos y hasta hace poco incluidos en el grupo de las llamadas tierras raras, se encuentran otros, cuya naturaleza varía con el autor y la antigüedad del trabajo.-

Se han incluido al escandio, ytrio, thorio, actinio, para mencionar los casos más comunes. Actualmente los americanos tienden a llamar "lantánidos" a los 15 elementos del 57 al 71, para establecer una distinción neta.-

En este trabajo se seguirá utilizando la denominación lantanidos, pero se incluirá también al ytrio, exclusivamente por razones de comodidad en la redacción. Además la mayoría de los elementos extraños, como por ej. el escandio o thorio, se separan de las tr. con relativa facilidad antes de comenzar la separación de las mismas. Con el ytrio no ocurre lo mismo, ya que forma parte de uno de los subgrupos en los que generalmente se separan las tr.-

Los métodos de separación conocidos pueden agruparse en 4 categorías:

- 1) Cristalización fraccionada.-
- 2) Precipitación fraccionada.-
- 3) Intercambio iónico.-
- 4) Extracción con solventes.-

Generalmente antes de proceder a la aplicación de uno de estos cuatro métodos se separa el cerio, de los demás elementos, aprovechando la facilidad con que se oxida a valencia 4.- Esto se hace siempre cuando hay un exceso de cerio en la muestra, que es el caso del presente trabajo y de todas las muestras provenientes de minerales céricos.-

Para la separación del cerio se lo oxida con permanganato, bromato o iodato de potasio y precipita luego.- Para precipitarlo puede recurrirse a la hidrólisis (10) o a un medio fuertemente nítrico (12), como es nuestro caso. Existe además un método de cristalización como nitrato amónico cérico (13), utilizando en escala industrial y un método electrolítico (14).

Una vez separado el cerio pueden todavía realizarse algunos fraccionamientos utilizando la variación de valencia de algunos elementos.

El europio bivalente puede separarse de una solución de acetatos de tr. en citrato de potasio por medio de una electrólisis formando amalgama (15). Los resultados parecen haber sido buenos, ya que solo interfieren el samario y el yterbio.-

Otras separaciones previas, como la del praseodimio IV o del yterbio no han dado resultado práctico.-

En general, luego de separar el cerio se aplica uno de los cuatro métodos enunciados.-

Para la cristalización fraccionada se pueden utilizar una serie bastante grande de compuestos: los sulfatos en medio acuoso, los sulfatos dobles alcalinos, los nitratos en medio nítrico, los nitratos dobles en medio acuoso, los bromatos, etilsulfatos, acetiacetatos, formiatos y acetatos.-

Además se ha ensayado el bismuto metálico, por su isomorfismo con algunas tierras, el ácido sebácico y mandélico.-

De estos compuestos los más prácticos y usados son los sulfatos dobles alcalinos y los nitratos dobles de magnesio.-

El método de los sulfatos dobles alcalinos, debido a Auer von Welsbach (16), dió lugar a la clasificación de las tierras en tres grupos, ya que en las primeras operaciones se producen tres clases de sales de fórmula general: $A_3R(SO_4)_3$, donde "A" representa un ión alcalino y "R" un lantanido.-

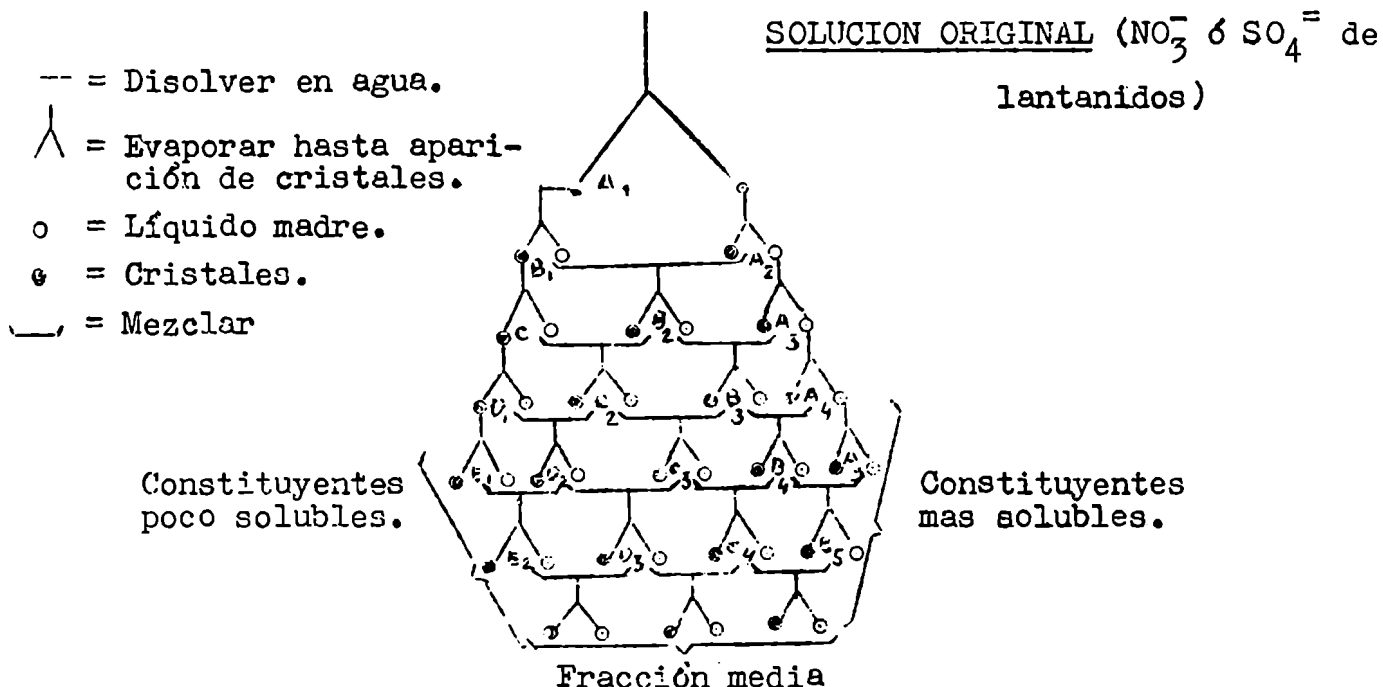
1) Solubles: Grupo del ytrio : Y, Yr, Er, Tu, Ho, Dy.-

2) Poco solubles: Grupo del terbio: Gd, Tb, Eu.-

3) Insolubles: Grupo del cerio: Ce, La, Nd, Pr, Sm.-

Un método más reciente usa los sulfatos dobles de talio, con el que las diferencias de solubilidad son más marcadas (17).-

La cristalización fraccionada como nitratos dobles de magnesio de fórmula general $Mg_3R(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, es la más utilizada para separar el grupo del cerio (18), que cristaliza en el siguiente orden: Ce, La, Pr, Nd, Mg, en exceso, Sm, Eu. Para el grupo del ytrio se prefiere la cristalización como bromatos, Pueden ilustrarse estos métodos de cristalización fraccionada con el siguiente diagrama:



La precipitación fraccionada utiliza también una gran variedad de reactivos. Las más antiguamente conocidas y todavía usadas son las precipitaciones con álcalis cáusticos (19) y con amoníaco (20). Este último método ha sido modificado (21), aumentando su eficacia al realizar las precipitaciones en presencia del nitrato de un metal bivalente, como magnesio, zinc o cadmio.-

Muy antigua es también la precipitación fraccionada con ácido oxálico y oxalatos, con la que se precipitaron Th, Sm, Nd, Pr, Ce y La, en ese orden (22).-

Más efectiva y reciente es la precipitación con carbonatos alcalinos (23). Se obtienen los carbonatos dobles de álcali y tierra rara y las diferencias de solubilidad son bastante grandes. Además permite una cómoda subdivisión en dos subgrupos netos: el del cerio, con Ce, La, Pr, Nd, Sm y Eu y el del ytrio con las demás tierras. El europio y gadolinio son los elementos de transición de ambos grupos. Este método ha sido perfeccionado (24) haciendo las ppciones. con carbonato de amonio en soluciones saturadas de anhídrido carbónico, lo que aumenta la nitidez de las separaciones.-

Otra modificación interesante de un método antiguo es la ppción. con amoníaco en presencia de percloratos (25).-

Podemos mencionar también que existen métodos de ppción. con ac. crómico y cromatos, sulfitos, tiosulfatos, nitruros alcalinos, ferrocianuros, nitritos, cacodilato de sodio y succinatos (8).-

Además hay una descomposición térmica fraccionada de los nitratos (26) que llevó al descubrimiento del yterbio y que consiste en la fusión parcial, disolución en agua; fusión del insoluble a una temperatura superior, disolución y así sucesivamente.-

La desventaja de todos los métodos descriptos, ya sean de cristalización o precipitación reside en el hecho de que las operaciones necesarias para obtener separaciones buenas son muy numerosas y generalmente no se llega a la pureza espectral. Esta última se consigue en algunos elementos que en última instancia se aíslan por cambio de valencia: Ce, Pr, Eu, Yt y Sm.- Además puede llegarse a obtener una separación buena entre los primeros de la serie, pero a partir del gadolinio los resultados son pobres.-

A todo esto se agrega el hecho de la gran cantidad de muestra inicial (del orden de los 100 mgr.) necesaria para aplicar los métodos descriptos.-

Actualmente se combinan los reactivos. Por ejemplo se subdividen las tierras en dos grupos por precipitación fraccionada con carbonatos alcalinos, previa separación del cerio por oxidación. Luego se analiza el subgrupo del cerio por cristalización con nitrato de magnesio y el del ytrio con bromato de potasio. El europio se determina bivalente por volumetría (27), una vez que llegó a una mezcla rica en elemento o por electrólisis y el praseodimio por algún método de oxidación, como el que se aplicó en este trabajo (28).-

Los métodos de separación por extracción con solventes son de desarrollo reciente. Hay uno que extrae las tierras selectivamente de una solución acuosa de sus nitratos con ortofosfato de tri-n butilo (29) y (30).-

Este método comenzó aplicándose a mezclas binarias de neodimio y samario y llevó luego hasta el análisis completo de una monacita (31). Finalmente existen los métodos cromatográficos, con resinas de intercambio iónico y en papel que son los mejores y se desarrollan en capítulo aparte. Con estos métodos se ha llegado a productos de 99,9% de pureza, separaciones en microescala y aislamiento del promecio o elemento 61.

SEPARACION CROMATOGRAFICA (63) y (64)

A partir del año 1942 (proyecto Manhattan) se hizo indispensable encontrar un método de obtención de las tierras raras en estado de gran pureza. Debido a que muchos de sus isótopos se encontraron entre los productos de fisión del uranio era necesario separarlas para poder estudiar en detalle sus propiedades (32). En éste año el prof. Boyd y sus colaboradores (Russell, Kettelle, Adamson, Pearce) iniciaron, en la Univ. de Chicago un trabajo sobre adsorción de algunos productos de fisión con resinas intercambiadoras sintéticas, especialmente Amberlita IR-1 e IR-4 (33). Desde octubre de 1943 prosiguieron los trabajos en Oak Ridge, Tenn. Desarrollaron ciertas reglas y principios básicos de trabajo.-

Sobre estas bases Cohn y Tompkins, Clinton Lab. Oak Ridge, trataron de obtener productos puros utilizando las Amberlitas, aplicándolas a la separación de Zr, Ce, Y, Ba, Sr y I.-

Encontraron que la mayoría de estos iones podría ser eluida selectivamente de la resina usando agentes complejantes como el tartrato o citrato de amonio a pH determinado (34). Al principio trabajaron con trazas de elemento llegando luego a algunos grs. En la fracción de tierras raras se encontró un emisor de rayos α de 13 días, desconocido, y uno de rayos β de 2 a 3 años. La identificación de estos emisores fué realizada más tarde por Marinsky y Glendenin, dirigidos por Charles Coryell en los Clinton Lab. El emisor γ fué identificado como Nd y el β como el elemento 61. (35 y 36).-

Los resultados finales de Cohn y sus colaboradores, en forma de curvas de elución fueron presentados en diciembre de 1944 (37),

abriendo así el camino a las múltiples investigaciones posteriores sobre el tema.-

A partir de este momento comenzaron los trabajos de Spedding y colab. en el Iowa State Coll. Aplicaron los métodos de Cohn a la separación de mezclas de tierras raras puras en macrocantidades (del orden del gr.) usando soluciones de citrato de amonio. Comenzaron con una mezcla de Ce e Y (38). Luego resolvieron la mezcla de Pr y Nd (38). En trabajos subsiguientes fueron intraduciendo cada vez más tierras a la mezcla, hasta llegar a separar todas las tierras céricas y las ítricas con pureza del 99,9 % en cantidades de 20 a 100 gr. (38 y 40). En el artículo (39) hay una excelente descripción del instrumental utilizado.- Más adelante desarrollaron técnicas para separar tierras raras en el orden del Kg. (41). El resumen de los trabajos de Spedding y sus colaboradores hasta ese momento fué publicado en 1949 (42). En el mismo año Weil, en Canadá, publicó un trabajo sobre la posibilidad de la separación industrial de las tierras raras por cromatografía (43).-

Al mismo tiempo que Spedding perfeccionó los métodos de separación, el grupo de Boyd se dedicó al estudio de la parte teórica de la adsorción y formación del complejo tierra rara-citrato, cuya naturaleza todavía no está determinada para algunas tierras. (44, 45 y 46).-

Estudios sobre complejos también fueron realizados por Aten, en Holanda (47) y por Bobertsky en la Universidad Hebrea en Jerusalén (48).-

Además se estudiaron modificaciones del instrumental utilizado por Spedding (49) y simplificaciones en el procedimiento (50, 51 y 52).-

Un estudio completo de los eluyentes utilizados hasta entonces fué realizado por Vickery en Londres (53).-

En 1954 Freiling realizó una serie de ensayos utilizando Dowex 50

y ácido láctico como complejante (54). El inconveniente del procedimiento resultó ser la alta temperatura de trabajo. Se ensayaron también otros complejantes principalmente el DETA, con resultados regulares (55).-

En 1950 comenzaron las tentativas para separar las tierras raras por columnas de material inerte o en papel. En este año Linstead y colab. (56) en Londres separaron el Th y el Sc de las tierras raras en forma de nitratos y usando como solvente una mezcla de tetrahidrosilvano, agua y HNO₃. Obtuvieron así valores del R_f para Th y Sc, mientras las tierras no viajaban. Revelaron las manchas con solución alc. de alizarina y acético normal.-

Un tiempo después Pollard y colab. intentaron la separación en una columna de celulosa con resultados dudosos (57). Usaron como complejante la 8-hidroxiquinoleína y analizaron los eluidos sobre papel por un método parecido al de Linstead. Las mejores separaciones sobre papel y la determinación de los R_f de todas las tierras fué lograda por Lederer (58, 59 y 60), cuya técnica es la aplicada en este trabajo. Describe, además de la técnica aquí utilizada, una cromatografía descendente en medio nítrico y electroforésis en papel.-

Ultimamente se ha introducido la quercitina como complejante para la técnica en papel (61), y Lederer ha combinado las técnicas con un método que usa papel impregnado en Dowex 50 (62),

MONAZITA (65) y (68)

La monazita es una de las principales fuentes de extracción de tierras raras del grupo del cerio. Se trata de un ortofosfato de torio y tierras raras. Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza 5 a 5½ en la escala de Mohs y densidad 5,0 a 5,5. La mayoría se presenta como arenas monacíticas, en las que hay un porcentaje variable de monacita (10 a 30 %) y además granate, magnetita, etc.- Se conocen muy pocos casos en que se presente el mineral masivo en la naturaleza, como en las minas de Van Rhynsdorp, en Sudáfrica. Debido a su contenido en torio (5 al 9 %), el mineral es radioactivo.-

El valor del mineral dependía de su contenido en torio, antes del año 1920. Luego, debido al uso del cerio depende del contenido en este, y desde 1948, debido a la importancia del torio en reacciones nucleares éste vuelve a marcar el valor de la monazita, que pasa a ser controlada por la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.-

En la actualidad los principales yacimientos areníferos se hallan en: Espirito Santo (Brasil), Travancore (India), Florida e Idaho (Estados Unidos) y Australia.-

A continuación las composiciones medias de distintas monacitas:

	<u>Idaho</u>	<u>Florida</u>	<u>Espirito Santo</u>	<u>Travancore</u>	<u>Ceylan</u>
ThO ₂	3,5	4,0	6,0	9,4	3,4
Ce ₂ O ₃	31,0	31,4	32,5	27,1	33,7
Di ₂ O ₃	31,0	30,6	29,2	28,2	32,5
P ₂ O ₅	29,0	28,2	26,1	27,0	30,2
SiO ₂	1,5	2,5	2,2	1,8	0,2

Como componentes secundarios tienen pequeñas cantidades de Al, Fe, Ca, Mg, Zr y Ti.-

Bajo el nombre de didimio (di), se comprende a las tierras raras libre de cerio,- En el caso de la monazita una composición media del

Di203 es:

La203	50 %
Nd203	30 "
Pr6011	10 "
Sm203	7 "
otros	3 "

La monazita trabajada en el mundo ha ido en constante aumento:

<u>Año</u>	<u>Monazita trabajada en Tm</u>
1942	1500
1950	3500
1952	4000
1955	7000

En la República Argentina se han encontrado arenas monacíticas en Valle Fértil (San Juan), en La Toma y Trapiche (San Luis) y en el cauce del Río Tercero (Córdoba). (66).-

En Valle Fértil se han encontrado cristales macizos de monazita, cuya composición aproximada es:

Humedad	0,19 %
SiO2	0,9 "
CeO2	28,0 "
ThO2	2,6 "
P2O5	28,8 "
Fe2O3	0,8 "
Al2O3	2,31 "

Además se han analizado fosfatos de la Sierra de la Huerta, San Juan (67) uno de los cuales era monazita:

ThO2	2,2
CeO2	28,4
óxidos céricos	31,6
óxidos ytrícos	4,7
P2O5	27,1
Nb2O5	1,4
ZrO2	1,5

Al₂O₃ 0,3

CaO 2,9

Obtención industrial de los lantanidos. (65), (69) y (70).-

Industrialmente se conocen tres procesos de extracción del torio y las tierras raras a partir de la monazita.-

El más importante, usado por la Lindsay y la Davison Chemical en los Estados Unidos, es el del ácido sulfúrico. Como subproducto se aprovecha el fósforo para la fabricación de ácido fosfórico.-

Se concentra el mineral por densidad y luego se lo disgrega con ácido sulfúrico concentrado hasta consistencia pastosa. Se diluye con agua, y precipita luego el torio y las tierras raras con amoníaco, a distintos pH, de modo que se separan bastante bien. El Th precipita a pH 1 y las tierras a pH 2,3. Luego se separa el cerio de las demás tierras y el resto se vende como "didimio".-

El proceso "cáustico" es utilizado en el Brasil. Se concentra el mineral y se lo disgrega con soda cáustica. El fósforo se separa soluble y el residuo se digiere con ácido clorhídrico caliente. Así se solubilizan el torio y las tierras, que se separan luego precipitándolas fraccionadamente con amoníaco. Este proceso se utiliza también en la planta de Alwaye (India).-

El tercer proceso, de origen australiano y aplicado en ese país, es el de cloración. El mineral concentrado y pulverizado (más que en los procesos anteriores) se mezcla con carbón y coloca en un reactor en atmósfera de nitrógeno. Luego se trata con cloro a presión. El fósforo se volatiliza como oxicloruro y las demás impurezas (Fe, Si, Ti, Al, Zr) también se eliminan como gases. Luego se digiere el residuo con ácido nítrico concentrado y extraen así las tierras raras. Se sigue como en los procesos anteriores. Este proceso parece dar productos muy puros, pero todavía en etapa preparativa.-

PARTE EXPERIMENTAL

La muestra sobre la que se trabajó es un mineral que se presenta en forma de una arena pesada (p. específico 3 a 4), de color gris oscuro con abundantes granos negros.-

La observación microscópica, previa molienda y fijación con nitrobenceno demostró una abundancia de cristales aislados de granate, alrededor del 90 %, y algunos cristales de monacita, casi uniaxiales y característicos (figuras de interferencia, etc.).-

La fórmula estructural de los granates, $Z_3O_{12}X_3Y_2$, en la que:

Z = Si, a veces algo de P o As.

X = Ca, Mg, Fe, raras veces Mn o Y.

Y = Fe III, Al, (Cr, Ti).

Además debido a la presencia de monacita se sospecha la presencia de: tierras raras, Th, Sc, Y, y fosfatos.-

En base a estas ideas derivadas de la observación previa se procedió a un somero examen cualitativo (Semi cuantitativo).-

EXAMEN CUALITATIVO.-

Se pesaron alrededor de 0,5 gr. de muestra y se mezclaron en un crisol de platino con unos 2 gr. de mezcla fundente. Se calentó primero suavemente y luego al rojo durante unos minutos. Se enfrió, tomó el residuo con agua y calentó suavemente. Se neutralizó con HCl concentrado y llevó a sequedad. Luego unas gotas de HCl conc. y volvió a llevar a sequedad. Se agregó al residuo un poco de agua clorhídrica y se calentó con agitación.- Se obtuvo un ppdo. blanco característico de SiO_2 . Se filtró y lavó con HCl dil. Quedó algo de mineral sin disgregar, lo que se evitó en el examen cuantitativo. El ppdo. de SiO_2 no pasaba del 10 %.-

Al líquido amarillo obtenido de la filtración se le agregó un

poco de ClNH_4 sólido y luego NH_4OH conc., gota a gota. Al llegar cerca del punto de neutralidad se observó la formación de un ppdo. blanco floculento.-

Al aumentar la alcalinidad se formó un voluminoso ppdo. pardo rojizo. Se filtró y lavó el ppdo. con agua ligeramente amoniacal.-

Una parte del ppdo. se disolvió en HCl y agregó un poco de éter y unas gotas de SCNNH_4 10 %. Un fuerte color rojo indicó la presencia de abundante Fe. -

Otra parte del ppdo. se disolvió en HNO_3 1:1 y se subdividió en dos tubos de ensayo: A y B.-

A) Se agregaron unas gotas de reactivo molibdico para P, produciéndose en débil ppdo. amarillo.-

B) Se agregó ácido tartárico como complejante del Fe, unas gotas de NH_4OH y unas gotas de H_2O_2 20 v. Se produjo un tenue ppdo. de color anaranjado, posibilidad de Ce.-

Al líquido proveniente de la filtración de los hidróxidos se lo neutralizó con HCl , agregó luego unas gotas de ácido acético y solución saturada de oxalato de amonio. Luego de raspar las paredes del vaso con una varilla se obtuvo un ppdo. blanco cristalino escaso: Ca. Se filtró.-

El filtrado se llevó a medio amoniacal y se le agregó una solución concentrada de PO_4HNa . No se produjo ppdo., pero la solución ya estaba muy diluída. Como conclusión de este muy somero exámen previo se encontró la presencia de Si en cantidades no muy grandes, Fe abundante, escaso Ca, posibilidad de Al y Ce y presencia de PO_4^{\equiv} .-

Se realizó además un ensayo para La en la siguiente forma:

Sobre una placa de porcelana se colocó una gota de la solución nítrica de los hidróxidos. Se le agregaron una gota de solución

0,01 N de I_2 , una gota de NH_4OH 1N y una gota de acetato de sodio 10 %. La aparición del anillo violeta fué muy dudosa, ya que se produjo una delicada aureola oscura, pero que no podía tomarse como seguridad de La. Se repitió el ensayo varias veces, algunas con ppción previa de los fosfatos, con resultados contradictorios, debidos posiblemente a poca concentración de lantano.--

---=O=---

ANALISIS CUANTITATIVO:

Se trabajó sobre aproximadamente 0,3 gr. de muestra. Para lograr la disgregación completa del mineral se taró el crisol ya con un poco de mezcla fundente en el fondo. Además se lo calentó durante 45 minutos. Luego se procedió como en el exámen cualitativo, pero al obtener un poco de residuo no disgregado mezclado con la sílice, se filtró, calcinó y volvió a disgregar el calcinado. Se obtuvo así la sílice blanca sin residuo alguno.-

La sílice se filtró por Whatman 1 y lavó cinco veces con agua hirviendo en porciones de 5 ml. Luego se llevó a crisol de platino, calcinó y pesó.- Una vez pesado se agregaron dos gotas de agua, dos de sulfúrico conc. y seis de fluorhídrico conc.-Se llevó a sequedad sobre tela y calcinó fuertemente un minuto. Se repitió el procedimiento fluorhídrico, pesó, y obtuvo SiO_2 por diferencia. Se observó que los crisoles de platino usados para la disgregación resultaban algo atacados, (posiblemente debido a la presencia de fosfatos).

Humedad y pérdida por calcinación: Sobre 0,3 gr. de muestra no se obtuvo humedad a 110° . Pérdida por calcinación 0,2 %.-

Precipitables con NH_4OH : Se determinaron según la técnica ya descrita en el cualitativo, sobre el filtrado de la sílice, calcinando en crisol de porcelana.-

Determinación de calcio: Se realizó sobre el filtrado de los hidróxidos, previamente concentrado a 50 ml. Una vez agregado el acético y el oxalato se calentó a ebullición un minuto y enfrió rápidamente, raspando las paredes. El ppdo. se dejó una noche en reposo. Se filtró por Whatman 2, lavó con agua acética y calcinó en crisol de porcelana.-

Luego se agregaron dos gotas de sulfúrico 1:1, calentando suavemente a sequedad y calcinando un momento. Se repitió el proceso y pesó como SO_4Ca .-

Determinación de magnesio: Se realizó sobre la solución proveniente de la ppción. del calcio con PO_4HNa 10 %, alcalinizando luego con amoníaco en caliente. Al enfriar se obtuvo un pequeño ppdo, cristalino. Se dejó en reposo una noche, filtró, lavó y pesó.-

Determinación de fosfatos: Sobre alrededor de 0,3 gr. de muestra. Se digregó en la forma ya indicada para sílice, utilizando nítrico en vez de clorhídrico, obteniéndose un residuo gris que se desecha.-

El filtrado nítrico se pasó a un matraz aforado de 200 ml. y llevó a volumen. De allí se tomaron 25 ml. sobre los que se trabajó. Se pasó la solución a un vaso de 250 y calentó a ebullición, agregando 100 ml. de reactivo molíbdico caliente. Se produjo un voluminoso ppdo. amarillo, que se filtró por Whatman 2 y lavó con agua nítrica caliente. El ppdo. de fosfomolibdato se disolvió en NH_4OH conc. en caliente. La solución obtenida se llevó a ebullición, agregando unos 20 ml. de mixtura magnesiaca 10 %. Se dejó enfriar, raspando las paredes y apareció el ppdo. cristalino de fosfato amónico magnésico. Se filtró, lavó y pesó como pirofosfato.-

Realizadas estas determinaciones, la composición resultaba la siguiente:

SiO_2 :	9,7 %
Precipitables con NH_3 (Fe, Al, Th, Ce, $\text{PO}_4^{=}$)	79,4 "
CaO	4,1 "
MgO	0,4 "
P_2O_5	13,5 "

Se procedió entonces al análisis de los pptables con NH_4OH .

Análisis de los precipitables con NH_4OH .

Se obtuvo el pptdo. en la forma ya descrita, redisolviéndolo luego en clorhídrico y repptando. con NH_4OH 1:1, lavando con agua amoniacal para la total eliminación de los alcalinos y alcalinotérreos.-

Se disolvió el ppdo. en HCl 1:1 y llevó a sequedad. Luego se agregaron 20 ml. de HCl 6N y calentó suavemente con agitación. La redisolución del residuo no fué total, quedando una parte blanca en suspensión, lo que podría indicar la presencia de Ti o Th , cuyos clóruros u oxiclóruros, llevados a sequedad son insolubles en clorhídrico.-

Se pasó la mezcla a una ampolla de decantación, sin filtrarla. Se realizaron cinco extracciones con porciones de 10 ml. de éter sulfúrico, previamente saturado con HCl 6N. Para saturar el éter con clorhídrico, se agitaron 100 ml. con 200 de ácido en una ampolla, con lo que se obtuvieron 90 ml de éter saturado. La extracción del Cl_3Fe se dió por terminada en la quinta operación al pasar la capa etérea incolora. La parte acuosa, (con el residuo blanco en suspensión), se calentó a baño maría hasta total eliminación del éter. Luego se agregó NaOH 14 % hasta alcalinidad, con lo que apareció un ppdo. blanco, mezclándose con el ya existente en la solución. Se colocó el vaso en un recipiente con hielo y sal, y agregó lentamente y agitando 1 gr. de Na_2O_2 en polvo. Se produjo un abundante ppdo. anaranjado oscuro (Ce y tierras raras). Se filtró y lavó con poca agua fría. La solución remanente era de color verdoso claro. Se tomó un poco de ppdo. con una varilla e investigó Fe, obteniéndose una reacción positiva muy débil. El resto se calcinó y pesó para tener una idea cuantitativa, obteniéndose un 14,4 % de óxidos de Th y tierras raras. Una vez calcinados los óxidos se hicieron muy insolubles en ácidos, por lo tanto no se siguió adelante con esta fracción.

Determinación de Fe.

Se pesaron alrededor de 0,5 gr. de muestra y se lo trató en la forma ya descripta: fusión, separación de sílice, ppción con NH_3 y extracción del Cl_3Fe con éter en clorhídrico 6N. Además el ppdo. obtenido con Na_2O_2 se disolvió en HCl 6N, extrajo tres veces con éter clorhídrico y repptó, en medio alcalino.-

Se reunieron todos los extractos etéreos y se llevaron a sequedad en baño maría. El residuo se disolvió completamente en 20ml. de HCl 6N y pptó el Fe con NH_4OH ; Se filtró, lavó y calcinó el ppdo.-

Análisis del líquido proveniente de la ppción con Na_2O_2 . -

Al filtrado de los hidróxidos de Th y tierras raras se lo neutralizó con HCl conc., hasta llegar a pH 8, aproximadamente, (con papel indicador). Llegado a este punto se le agregaron unos 2 gr. de CO_3HNa sólido. No se produjo ppdo. Luego se agregaron unas gotas de NH_4OH conc. con lo que se obtuvo un ppdo. blanco gelatinoso en muy pequeña cantidad que solo logró dosarse al repetir el ensayo (Al).

Ensayos sobre los hidróxidos ppdos. con Na_2O_2 .-

Una vez libres de Fe y lavados con NaOH dil. se los disolvió en 30 ml. de HCl 6N. Se obtuvo una solución límpida de color verdoso. Se la transfirió a un vaso de material plástico y se le agregaron 0,5 ml. de HF conc. Luego se calentó a ebullición durante dos minutos y enfrió. Se produjo un ppdo. blanco gelatinoso que se filtró por Whatman 1 en un embudo de goma dura y lavó varias veces con agua fría. (Confirmación de tierras raras).

Al líquido proveniente de la filtración de los fluoruros se lo neutralizó con NH_4OH hasta pH 7, agregando luego una gota de HF conc. Luego se saturó la solución con SH_2 , produciéndose un pequeño ppdo. blanco amarillento. Se filtró y lavó con agua sulfhídrica.-

Se disolvió este ppdo. de sulfuros en 10 ml. de acético hirviendo, en el cual la disolución fué total. Al líquido resultante se le agregó NH_4OH hasta alcalinidad, obteniéndose un ppdo. blanco (In?).

Para confirmar se disolvió este ppdo. nuevamente en acético caliente y volvió a hacer pasar SH_2 . Se obtuvo una turbidez amarilla que puede atribuirse a S_3In_2 .-

-----=0=-----

Determinación de torio.

Se pesáron 1 gr. de muestra y se colocáron en un vaso de 500 ml. Se agregaron 300 ml. de SO_4H_2 conc. y se calentó fuertemente con agitación mecánica, bajo campana. Se prosiguió así durante unas cinco horas, al cabo de las cuales se obtuvo una masa pastosa. Se dejó enfriar a la temperatura ambiente. A la masa pastosa fría se le agregaron trozos de hielo hasta obtener un volumen de aproximadamente 400 ml. Se observó que el mineral solo se había disgregado en parte.-

Se hicieron dos ensayos más con distintas cantidades de sulfúrico y calentamiento y se observó que el ataque al mineral no va más allá de un determinado punto, es que sólo se digrega la monacita.-

El líquido se filtró por Whatman 42, lavando tres veces con poca agua y se llevó a 500 en un matraz aforado.-

De esta solución se midieron 100 ml. con probeta, colocaron en un vaso de 400 y se le agregaron 50 ml. de HNO_3 conc. y 5 ml. de H_2O_2 30 %. La solución tomó un color anaranjado (Ce). Se hirvió unos minutos hasta reducción total del Ce, (toma color amarillo claro) y enfrió.-

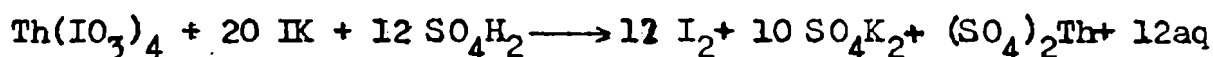
A la solución enfriada se le agregaron 15 gr. de IO_3K disueltos en 50 ml. de HNO_3 y 30 ml. de agua. Se produce un ppdo. blanco granuloso y pesado, que se dejó media hora en digestión suave.-

Luego se filtró por Whatman 42, lavándolo 3 veces con 20 ml. de una solución que contenía 2 gr. de IO_3K en 25 ml. de HNO_3 conc. y 225 ml. de agua.

Al lavarlo se notó una disminución en la cantidad de ppdo., debida probablemente a la eliminación de Y y tierras raras copptdas. Luego se perforó el papel de filtro y pasó al ppdo. al vaso original con agua caliente.-

La suspensión obtenida se hirvió a ebullición y agregó 30 ml. de HNO_3 , agitando. La disolución del ppdo. fué instantánea. Se enfrió a temperatura ambiente y repptó. el Th con una solución de 4 gr. de IO_3K en 7 ml. de HNO_3 conc. y 20 de agua. Se filtró y lavó tres veces con 10 ml. de agua helada.-

Se colocó el papel con el ppdo. en un Erlenmeyer de 500, agregando 100 ml. de sulfúrico 4N. Luego se agregaron 40 ml. de agua y desmenuzó bien el papel con una varilla hasta total disolución del ppdo. Luego se agregaron 35 ml. de IK 10% y se tituló el I_2 liberado con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1N, gastando 37,76 ml. Se realizó el cálculo según la ecuación:



Se obtuvieron 3,2 % de Th como ThO_2 .

Luego se calcinó la parte no disgregada de mineral y fundió con mezcla fundente. En el residuo se eliminó sílice como siempre y el Fe por extracción. Luego se preparó una solución nítrica de los hidróxidos ppdos. con Na_2O_2 y trató de ppar. Th como iodato en la forma descrita. No se obtuvo resultado alguno, lo que confirma que la monacita es completamente disgregada por ácido sulfúrico conc.

Determinación de sodio y potasio:

Se determinaron por el método de Lawrence-Smith. Se trabajó sobre 1 gr. de muestra y usó un crisol de platino con tapa para la fusión. Se determinaron por pesada como ClNa y ClK conjuntamente.-

----=0=----

Al cabo de todas estas determinaciones la composición del mineral quedó establecida en la siguiente forma:

SiO ₂	9,7 %
P ₂ O ₅	13,5 %
Fe ₂ O ₃	47,2 %
Al ₂ O ₃	4,2 %
ThO ₂	3,2 %
CaO	4,1 %
MgO	0,4 %
K ₂ O, Na ₂ O	4,8 %
Óxidos de lantánidos...	12,2 %
pérdida por calc.....	0,2 %

----=0=----

Una vez obtenida la composición del mineral se trató de preparar una cantidad de aproximadamente 1 gr. de tierras raras, para poder trabajar en su separación.-

Según los resultados obtenidos la muestra estudiada es en efecto una arena, mezcla de granate y monacita, esta última en un 23,5 a 24 %.-

----=0=----

Preparación de un stock de tierras raras.-

Se pesaron aproximadamente 15 gr. de la muestra y se mezclaron íntimamente con 60 gr. de Na₂O₂ en un crisol de hierro con tapa. Se calentó fuertemente durante 45 minutos, dejando enfriar luego.-

A la masa fría se le agregó agua muy lentamente (gran efervescen-

cia) y se pasó todo a un vaso de 4 l. Se comprobó que la muestra estaba totalmente disgregada y se estaba en presencia de una suspensión pesada, marrón rojiza. Se calentó suavemente con agitación y se filtró por succión por Whatman 42. Se lavó tres veces con agua caliente y desechó el filtrado.-

Se agregaron al filtro porciones de 100 ml. de HCl conc. caliente hasta disolución casi total de la suspensión, obteniéndose una solución de color de Cl_3Fe y un ppdo. blanco. Se filtró. El ppdo. blanco se calcinó y trató con sulfúrico y fluorhídrico, comprobándose que era sílice. En el filtrado (unos 900 ml.) se pptaron. los hidróxidos con NH_4OH , lavando bien y reprecipitando dos veces.-

Este ppdo. se redisolvió finalmente en 500 ml. de HCl conc. y llevó a sequedad. Se agregaron al residuo 700 ml. de HCl 6N, produciéndose los mismos fenómenos ya descritos en la técnica analítica.-

El Cl_3Fe se extrajo luego en 12 operaciones con éter clorhídrico, se evaporó el éter remanente de la solución y se pptaron. el Th y las tierras raras con NaOH y Na_2O_2 en la forma ya vista.-

El ppdo. obtenido, de color anaranjado oscuro se secó a $70^{\circ}C$ durante 24 horas y se pesó el polvo ocre resultante, dando 2,7 gr.

Evidentemente se había obtenido un concentrado de tierras raras bastante impuro todavía, al que había que purificar y separar el torio.-

Antes de operar con toda la cantidad obtenida se decidió hacer un ensayo con poca cantidad de muestra.-

Para ello se pesaron alrededor de 0,2 gr. del producto obtenido y trataron con HCl conc. El ataque es instantáneo, con disolución parcial dando una solución amarilla y un residuo blanco, granuloso y pesado.-

La disolución total se produjo con una digestión suave de cinco horas. Más tarde se ensayó la solubilidad en sulfúrico y nítrico concentrados y diluidos al medio y se produjo el mismo fenómeno.-

Se ensayó la presencia de Fe III, que dió negativa, pero luego de oxidar con unos cristales de ClO_3K sólido se obtuvo Fe III positivo.-

Se ajustó la acidez del medio aproximadamente a 6N diluyendo al doble con agua y se extrajo todo el hierro residual en tres operaciones con 10 ml. de éter cada vez. Luego se eliminó el éter remanente y pptó con NH_4OH .-

Separación del Th y Ce de las demás tierras:

Al ppdo. obtenido anteriormente y bien lavado con agua, se lo disolvió en 10 ml. de HNO_3 conc., en el que dió una solución incolora.

Se pasó a un pequeño vaso, se le agregó una punta de espátula de ClO_3K sólido y se lo calentó a ebullición. La solución tomó un color amarillo oscuro (oxidación del Ce). Una vez en ebullición se le agregaron 20 ml. de IO_3K 0,35N y se enfrió rápidamente. Se observó la rápida formación del $(\text{IO}_3)_4\text{Th}$, blanco, y la más lenta del $(\text{IO}_3)_4\text{Ce}$, amarillo, que se deposita sobre el anterior.-

Se centrifugó y lavó el ppdo. con IO_3K 1 %.-

El líquido contiene los iodatos de las tierras raras, sin Ce, en medio nítrico. Se lo neutralizó con NH_4OH conc., obteniéndose un ppdo. blanco sobre cuya parte superior aparecía un depósito negro. Se centrifugó y lavó tratando luego de disolverlo en acético conc., lo que no dió resultado. Al neutralizar la solución acética con NH_4OH el ppdo. negro se disolvió quedando la parte blanca.

Se centrifugó y secó esta parte. Luego se disolvió en HNO_3 conc. y repptó. con NH_4OH , con lo que se obtuvo un ppdo negro azulado, que

secado resultó ser explosivo: I3N.

Separación del Th y Ce:

Al ppdo. de los iodatos de Th y Ce, se le agregaron unos 10 ml. de H₂O₂ de 10 v. y 10 ml. de HNO₃ conc. La ^{disolución p.s.} diferencia fué total dando una solución de color amarillo. Se agregaron entonces 10 ml. de IO₃K 0,35N, calentando a ebullición y enfriando bruscamente. Se obtuvo un ppdo. blanco de (IO₃)₄Th, mientras que el Ce trivalente quedó en solución.-

El ppdo. de (IO₄)₄Th se disolvió en 5 ml. de HCl conc., evaporó a sequedad, trató el residuo con unas gotas de HCl conc., volvió a llevar a sequedad y disolvió en HCl 6N, pptando luego con NH₄OH 1:1 el Th(OH)₄.-

La solución amarilla de (IO₃)₃Ce se alcalinizó con NH₄OH 1:1 y obtuvo un ppdo. anaranjado claro de CeO₂.H₂O₂. Para su purificación se lo disolvió en HCl 6N y repptó. con NH₃.-

---=O=---

Estas operaciones se repitieron luego con todo el producto restante (2,4g) ajustando las cantidades de reactivo usadas proporcionalmente y se lo separó en tres fracciones:

a) Un ppdo. blanco de Th(OH)₄, cuya pureza se comprobó por intermedio del espectro de absorción y de la cromatografía en papel.-

b) Un ppdo. anaranjado de CeO₂.H₂O₂ que se calcinó, pesó y estudió por el espectro y papel.-

c) Un abundante ppdo. blanco conteniendo seguramente iodatos, cloratos e hidróxidos de tierras raras, que se estudió por cromatografía en columna intercambiadora de iones (Amberlita IR-120), y a la que se aplicó una pequeña marcha para separar las tierras y estudiar las frac-

ciones por el espectro y papel.-

-----o-----

Análisis de la fracción c), separación de los lantánidos.

Se trabajó sobre la fracción c) descrita anteriormente. Se la secó y pesó, utilizándose la mitad para esta separación química y dejando la otra parte para los tratamientos cromatográficos.-

Se disolvió la muestra en 30 ml. de HCl 6N. La disolución fue instantánea, con gran desprendimiento de cloro y dando una solución verdosa. Se llevó a sequedad. A medida que aumentaba la concentración de la solución, ésta tomaba un color más y más rojizo quedando finalmente un residuo de color blanco amarillento.-

Se le agregaron unas gotas de HCl conc. y se volvió a llevar a sequedad, dando esta vez un residuo blanco. Se continuó el calentamiento hasta total desaparición de olor ácido.-

Al residuo se le agregaron 15 ml. de CO_3K_2 50%. Se calentó suavemente hasta disolución total, agregaron 100 ml. de agua y dejó en digestión suave durante dos horas, reemplazando de vez en cuando al líquido evaporado.-

Se produjo un voluminoso y flocculento ppdo. blanco azulado. (posibilidad de subgrupo del La: La, Pr, Nd, Sm y Eu). Se filtró y lavó dos veces con 10 ml. de agua fría.-

El filtrado se acidificó con HCl 6N, hirvió hasta eliminación del CO_2 y alcalinizó con NH_4OH conc. Se obtuvo un ppdo. blanco rojizo, en muy pequeña cantidad, alrededor del 5-10 % del anterior. (Posibilidad del subgrupo del Y). El líquido se desechó.-

Tratamiento de los hidróxidos del subgrupo del Y:

El ppdo. secado y calcinado (0,042 gr.) se disolvió en 10 ml. de HCl 6N caliente. Se evaporó a sequedad hasta desaparición del olor áci-

dp.

Al residuo se le agregaron 3 ml. de ácido fórmico 90 % y se lo agitó hasta disolución total. Se agregaron luego 10 ml. de NH_4OH 6N y se lo calentó hasta ebullición, enfriando luego rápidamente. Se lo dejó en la heladera a 5°C agitando de vez en cuando. Al cabo de 15 minutos se observó la formación de un escasísimo ppdo. cristalino, blanco. (Restos de Nd o Sm). Como al cabo de media hora la cantidad de ppdo. se mantenía muy pequeña, se filtró y desechó el ppdo.-

En el filtrado se repptó, el subgrupo del Y con NH_4OH conc.

Todo el proceso se repitió, esta vez sin obtener ppdo. con el formiato y finalmente los hidróxidos del subgrupo del Y se filtraron, lavaron y calcinaron. Luego de pesados se disolvieron en HCl conc. para su posterior estudio. Algunos mgr. se disolvieron en acético para cromatografía en papel % sobre el mineral total: 0,3.-

Tratamiento del subgrupo del La:

El ppdo. de carbonatos de La, Pr, Sm, Nd, y Eu se disolvió en 20 ml. de HNO_3 6N y luego pptó como hidróxidos con NH_4OH 1:1. Se calcinó a 700°C obteniéndose una mezcla de óxidos de color gris, que se pesó. Luego se pasaron a una cápsula de porcelana y disolvieron en 20 ml. de NO_3H 6N. Se llevó a sequedad, agregando al residuo 4 gotas de HNO_3 con., 4 gotas de agua y 10 gr. de NO_3Na . Se cubrió con un vidrio de reloj y colocó en el horno a 445°C durante 5 horas.

Se retiró del horno, dejó enfriar y obtuvo una masa blanca con abundantes manchas de color negro parduzco, posiblemente PrO_2 .

Se trató la masa con agua fría para disolver el NO_3Na y las demás tierras pero hubo que romper la cápsula para poder hacerlo.-

Una vez disuelto se filtró, quedando el residuo negro. Se lavó bien con agua fría y colocó el filtro en un vaso y lo trató con 20 ml. de

acetato de sodio y 8 ml. de acético, todo 1N, en frío, durante 10 minutos. Se filtró, lavó y calcinó a 700° , obteniéndose el PrO_2 , negro. Se disolvió en HCl y acético para su posterior estudio. % obtenido: 2,8.-

La solución acuosa proveniente de la filtración del fundido con NO_3Na se alcalinizó con NH_4OH 1:1. Se obtuvo un ppdo. blanco muy pequeño lo que hizo suponer que mucho La, Nd y Sm pudo haber quedado en el PrO_2 antes del tratamiento acético.-

Se centrifugó y lavó con agua, luego disolvió en 5 ml. de CO_3K_2 50 % y agregó 40 ml. de agua. Se tapó el tubo y calentó media hora a baño maría.-

Se produjo un ppdo. blanco que se lavó y disolvió en HNO_3 , la solución fué incolora (La). Se reppió con NH_4OH 1:1, calcinó y pesó como La_2O_3 , blanco. Se lo disolvió en acético y clorhídrico para su posterior estudio. %: 3,2.-

Al líquido proveniente de la ppción. del La con CO_3K_2 se le acidificó con HCl, calentó para expulsar el CO_2 y alcalinizó con NH_4OH . No se obtuvo ppdo. (ausencia de Nd y Sm).-

A la solución acética proveniente de la purificación del PrO_2 se la alcalinizó con NH_4OH 1:1. Se obtuvo un ppdo. blanco mayor que el obtenido a partir de la solución de los nitratos. Se lo lavó, calcinó y pesó, disolviéndolo para su posterior estudio. Se pesó como óxidos de Nd, Sm, y Eu, con algo de La. %: 1:1.

-----=O=-----

Resumen: La composición aproximada de la parte monacítica del mineral solamente en tierras raras, sin fosfatos ni Th es:

Ce2O3	5,6 %
La2O3	3,2 %
PrO2	1,8 %
0.3(Sm,Nd,Eu)2.....	1,1 %
O3 (sub. Y)2	0,3 %
no determinado.....	0,2 %

-----o-----

SEPARACION DE TORIO Y LANTANIDOS (LA)

Hidróxidos de Th y La.- Posibles trazas de Sc e In. Ausencia total de Fe, Al, y Cu: + HNO ₃ + ClO ₃ K + IO ₃ K			
Precipitado: IO ₃ ⁻ de Ce y Th: + H ₂ O ₂ + IO ₃ K + HNO ₃	Solución: IO ₃ ⁻ de lantanidos en medio nítrico. Presencia de ClO ₃ ⁻ : + NH ₄ OH 1:1 : Ppdo. Blanco abundante + HCl(sequedad)+CO ₃ K ₂ 50% + H ₂ O + θ (digestión)		
Precipitado blanco: (IO ₃) ₄ Th	Solución: (IO ₃) ₃ Ce		
+HCl+θ(sequedad)+ +HCl+NH ₄ OH: Ppdo:Th(OH) ₄	+NH ₄ OH → Ppdo. anaranjado CaO ₂ ·H ₂ O ₂	Precipitado: Subgrup. del La (La, Pr, Nd, Sm, Eu) +NO ₃ H+NH ₄ ⁺ → +HNO ₃ (sequedad)+NO ₃ Na → → fusión 445 ^o C+H ₂ O	Solución: Subgrup. del Y +HCl + θ + NH ₄ OH Ppdo: subgrup. Y Rojizo +HCl(sequedad) + HCOOH + NH ₃
+AcOH IN → Cromatografía en papel. Rf = 0,08	+ AcOH IN → cromatografía en papel Rf = 0,38	Ppdo: pardo: Pr ₄ O ₁₁ +AcOH+AcONa	Solución: La, Nd, Sm, Eu +NH ₄ OH → Ppdo: blanco +CO ₃ K ₂ 50%+ H ₂ O
		Ppdo: Pr ₄ O ₁₁	Solución: Nd, Sm Eu
		Espectro de absorción y Rf	+NH ₄ OH Ppdo: blanco espectro de absorción y Rf
			Soluc.: Nd, Sm Eu +NH ₄ OH No dio ppdo.
			Ppdo: subgrupo Y Espectro y Rf

Obtención de una cantidad del orden de 50 g. de lantánidos:

Se pesaron aproximadamente 200 gr. del mineral y se le agregaron 100 gr. de ácido sulfúrico concentrado. Se calentó fuertemente con agitación hasta la obtención de una masa pastosa. Se dejó enfriar y vertió dentro de 1 lt. de agua. Se agitó fuertemente media hora y filtró. Se obtuvo una solución amarilla no muy límpida. Se llevó a tres litros con agua (aproximadamente pH 1) y se dejó en reposo una noche.-

Al día siguiente se había formado un ppdo. blanco azulado (pirofosfato de torio) y la solución sobrenadante era limpia. Se filtró y agregaron 300 gr. de ácido oxálico sólido, agitando y en frío. El ppdo. abundante obtenido se filtró, secó a 110 grados y pesó. Se obtuvieron 65 gr. de un polvo rosado, libre de hierro.-

Se tomó 1 gr. de los oxalatos obtenidos y se los calcinaron a 800 grados. Se obtuvo una mezcla de óxidos de color pardo rojizo. Se trataron con 5 ml. de HNO₃ conc. y 1 ml. de H₂O₂ 10 % y calentó suavemente hasta disolución total. Luego se llevaron a casi sequedad en cápsula de porcelana, agregaron unas gotas de HNO₃ conc. y llevó nuevamente a casi sequedad, disolviendo el residuo pastoso en 8 ml. de agua. Esto constituyó la muestra que se observó en el espectrofotómetro, obteniéndose el siguiente gráfico,- pág 47 IV

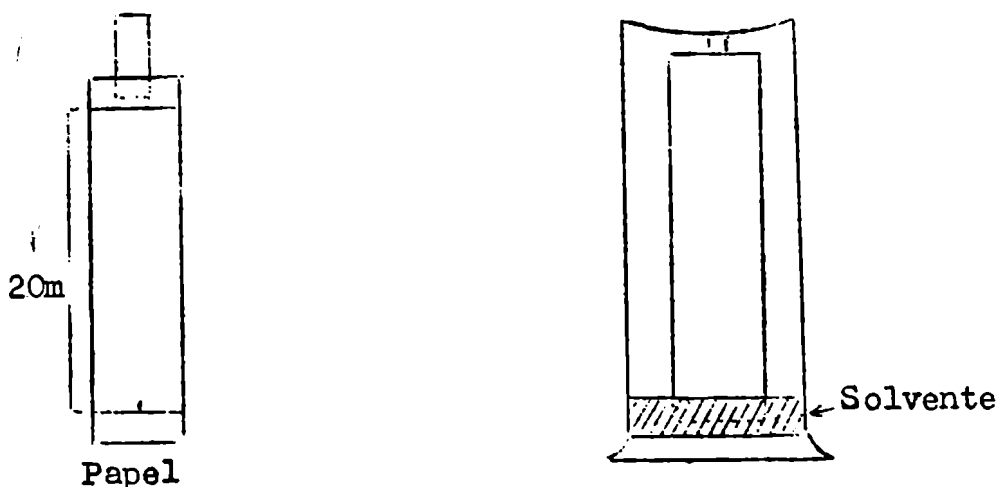
-----0-----

CROMATOGRAFIA EN PAPEL DE Th Y TIERRAS RARAS

Para realizar la cromatografía en papel de las tierras raras se obtuvieron las fracciones a analizar al estado de hidróxidos. Luego de calcinados y pesados, los óxidos se disolvieron en ácido acético 1N, a razón de 5 mgr. de óxido por ml. de ácido. Esta disolución es muy lenta, se consiguió al cabo de una digestión de 4 a 5 horas en tubo cerrado. Los primeros ensayos hechos con ácido concentrado fracasaron, pues la mancha no avanzaba sobre el papel. Pero como en ácido concentrado la disolución es más rápida, los últimos ensayos se realizaron disolviendo en acético conc. y diluyendo luego.-

Se utilizó la técnica ascendente sobre papel Delta 3000 y Whatman No. 1. En estos dos papeles los Rf son equivalentes. En los primeros ensayos se usó Schleicher y Schüll No. 595, con el que se obtuvieron Rf muy bajos.- El Whatman No. 1 puede usarse directamente pues tiene un pH aproximadamente neutro, en cambio el Delta 3000 es algo alcalino y las manchas pierden intensidad al secarse. Conviene dejarlo unas horas en remojo en acético L: 1:1, secarlo a temperatura ambiente y usarlo así.-

El dispositivo usado era sencillamente una probeta con tapa (cierre hermético) en el fondo de la que se colocaban unos 10 ml. de solvente y la tira de papel pescando en él. Todo el conjunto colocado en una estufa, ya que se trabajó a 60°C. A menos de 45°C el avance de la mancha es imperceptible.-



El solvente se hizo correr 20 cm., distancia que recorre en dos horas y media aproximadamente. Se utilizó como solvente una mezcla de: 20 partes de acetilacetona, 3,32 partes de ácido acético glacial; 66,50 partes de butanol normal; y 43,20 partes de agua. Se mezcla todo en una ampolla, agita muy bien y separa la capa acuosa, usando lo demás. Se guardó siempre en contacto las dos capas.-

También se intentó preparar el solvente mezclando las partes, calentando a 60°C y separando luego; pero se obtuvieron los mismos resultados.-

Para revelar las manchas se usó una solución acuosa de alizarina S, aproximadamente al 0,5 %.-

Se utilizó, después de una serie de ensayos, la siguiente técnica general:

a) Por medio de una micropipeta doblada en su extremo (fig.) se coloca una gota sobre un punto marcado de la tira de papel, y se seca flameando cerca de la llama o en la estufa a 60°C .-

b) Se coloca el solvente en la probeta y luego la tira de papel, sin que pesque en aquél. Se cierra la probeta y coloca todo a 60° durante 15 minutos para lograr el equilibrio.-

c) Se endereza la tira, colocándola en la posición indicada en el es-

quema y comienza la operación a 60°C.-

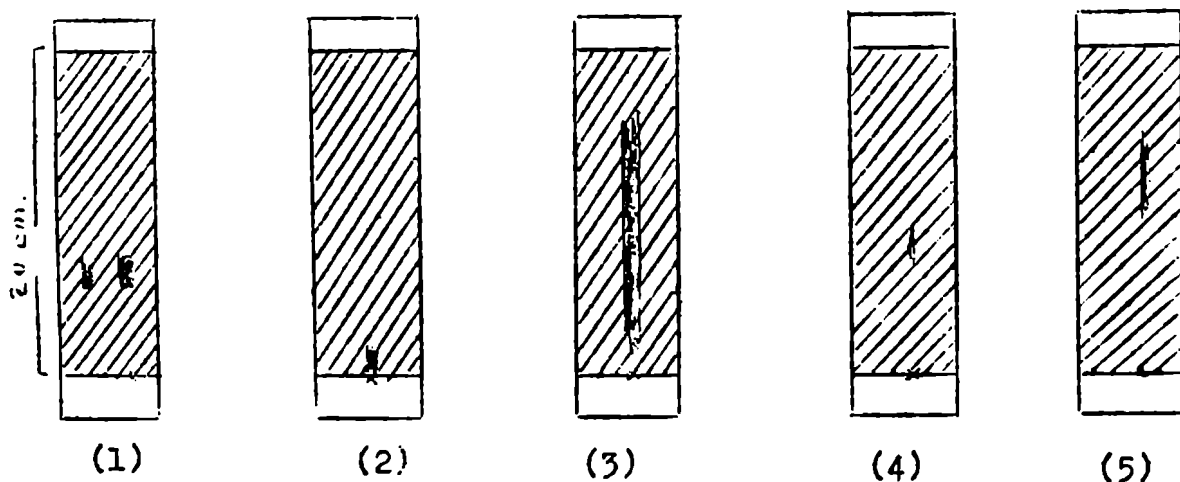
d) Cuando el frente de solvente, que a veces tiene una ligera línea marrón, llega a recorrer 20 cm. se abre, saca el papel y lo seca en la misma estufa a 60°.-

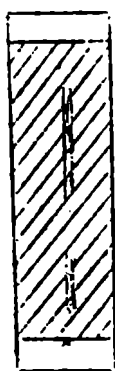
e) Se sumerge la tira rápidamente en la solución de alizarina. Tanto el torio como las tierras raras dan manchas violetas sobre fondo amarillo. Se seca al aire. El color de fondo toma una tonalidad rosada. Se mide el Rf.-

La única solución testigo de que se dispuso fué la Ce. Por lo tanto se hizo correr esta solución junto con la fracción de Ce obtenida químicamente en una misma tira (fig.1). Se obtuvo para ambas un Rf de 0,38, coincidente con el valor teórico (Lederer).-

La fracción de Th (fig.2) dió una mancha con Rf 0,08, también teórico.-

La fracción c), (pág. 13) no dió mancha alguna. Después de eliminado el cloro y yodo con HCl se obtuvo una línea continua (fig.3). Además se hicieron los cromatogramas de las fracciones de Pr, La, subgrupo del Y y mezcla de Nd, Sm y Eu. (fig. 4 a 7).-





(6)



(7)

VALORES DE R_f PARA LOS LANTANIDOS A 60°C

ION ⁺³	LEDERER	OBTENIDOS
La	0,31	- 0,40
Cl	0,38	0,38
Pr	0,38	0,39
Nd	0,22	0,20
Sm	0,47	0,36
Eu	0,49	-
Gd	0,43	-
Dy	0,62	} 2 manchas con 0,29 y 0,60
Ho	0,56	
Er	0,60	
Yb	0,59	

CROMATOGRAFIA EN COLUMNA INTERCAMBIADORA DE IONES

Se trató de hacer la separación de las tierras raras con Amberlita IR-120. La resina seca se pasó por un tamiz de 20 mallas separando las partículas más gruesas. Luego se agitó con agua, lavando repetidas veces para eliminar las partículas muy finas. Finalmente se colocó el barro con partículas del tamaño adecuado en un tubo de vidrio de unos 80 cm. de altura y 1,7 cm. de diámetro. El tubo tenía un estrangulamiento y disco de porcelana filtrante en su parte inferior. Se colocó la resina hasta una altura de 60 cm.-

Se dejó escurrir el agua y dejó la resina durante media hora en contacto con una solución de ClNa 2%. Se escurrió y dejó otra media hora con una solución de HCl 5%. Este proceso se repitió otra vez y dejó la resina en ciclo ácido.-

Luego se agregó la fracción de Ce obtenida por vía química. Aproximadamente una solución 1 %. Se agregaron 10 cc.. En el líquido que salió por la base de la columna se ensayó Ce tomando una gota sobre placa de porcelana y agregando una gota de H_2O_2 y una NH_3 conc. La ausencia de coloración demostró que el Ce se había retenido en la columna íntegramente.-

Luego se eluyó con una solución de ácido cítrico 1%, neutralizada con NH_4OH conc. hasta pH 2,8, usándose 50 ml. (con una gota de fenol). Se sacaron muestras de a 40ml. del eluido, pudiéndose comprobar la presencia de Ce en las fracciones 2,3 4 y 5.-

Estas fracciones se calcinaron y determinó Ce por pesada del Cl_2O_3 . En base a esto se construyó una curva.

Eluido	Ca_2O_3
ml.	gr.
40	0,000
80	0,005
120	0,010
160	0,080
200	0,003
240	0,000

Una vez finalizada la parte de Ce se procedió a analizar la fracción que contenía a las demás tierras.-

Para ello se sometió a la columna nuevamente al tratamiento con ClNa y HCl , dos veces. Luego se agregaron las tierras disueltas en HCl 5 %. y se procedió a eluir como para el Ce, dividiendo el eluido en porciones de 2 ml.-

Para ensayar la presencia de algún catión de las tierras raras se tomó una gota de cada fracción de eluido y se la absorbió en un papel de filtro. Se seca y agrega una gota de sol. acuosa de alizarina S al 0,2 %. La presencia de alguna tierra se revela por una mancha violeta, con lo que se comprobó que el complejo cítrico de esta reacción al igual que el acetilacetónico.-

Las fracciones que contenían tierras se calcinaron y pesaron y trazó el gráfico pero no se observaron picos pronunciados. El producto calcinado se llevó al análisis espectrográfico.-

Se repitió luego el proceso con soluciones de ácido cítrico + citrato de sodio de pH 2,5, que no eluye y pH 3,0 que dió un gráfico menos claro.-

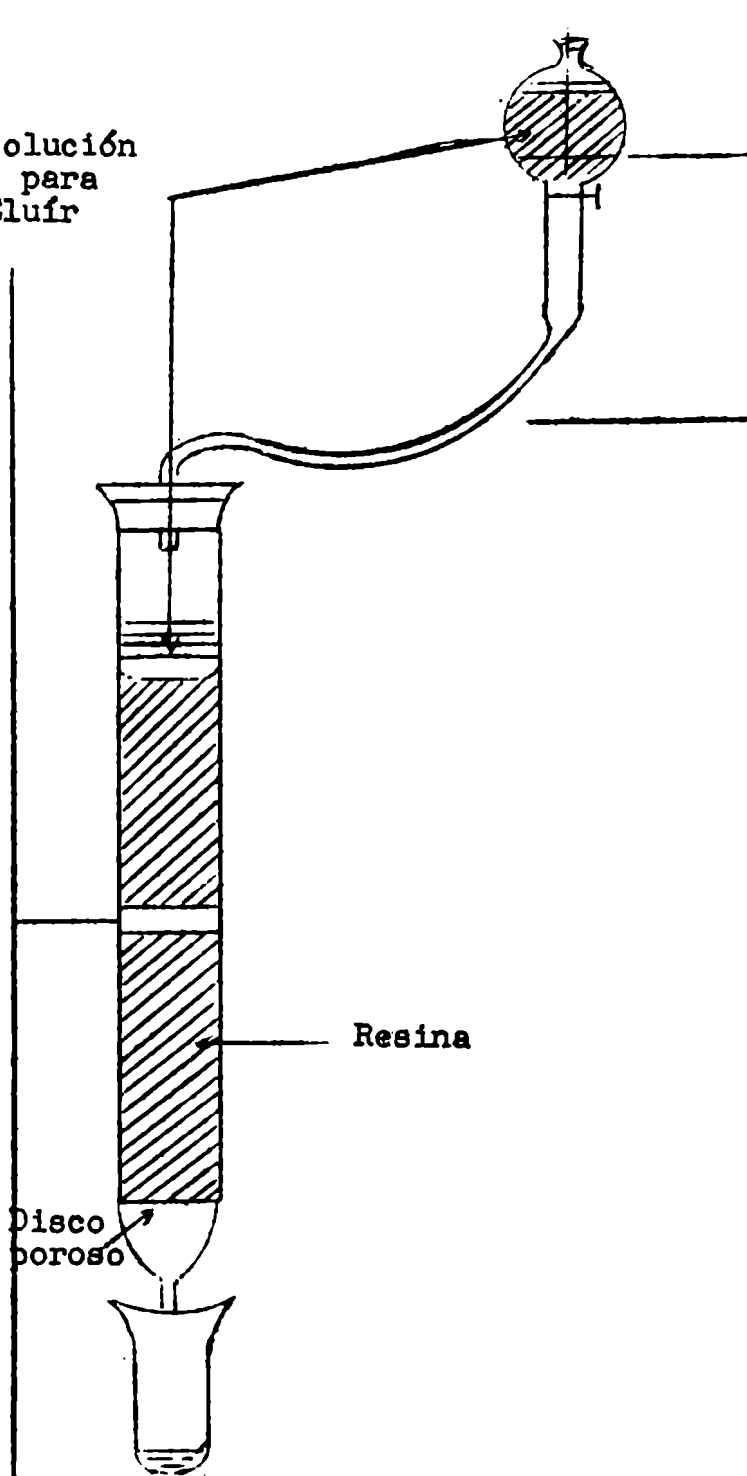
pH 2,8

Eluido	Oxidos tr
ml.	mlg.
20	-
40	-
60	-
80	-
100	8
120	12
140	24
160	10
180	14
200	20
220	12
240	-
260	-
280	-
300	-

pH 3.

Eluido	Oxidos tr
ml.	mlg.
20	-
40	-
60	-
80	-
100	-
120	25
140	50
160	20
180	-
200	-
240	-

Solución
para
Eluir



Resina

Disco
poroso

DETERMINACION ESPECTRAL

A continuación se insertan los gráficos obtenidos con el espectrofotómetro Beckman, al observar las muestras obtenidas por vía química y cromatográfica.-

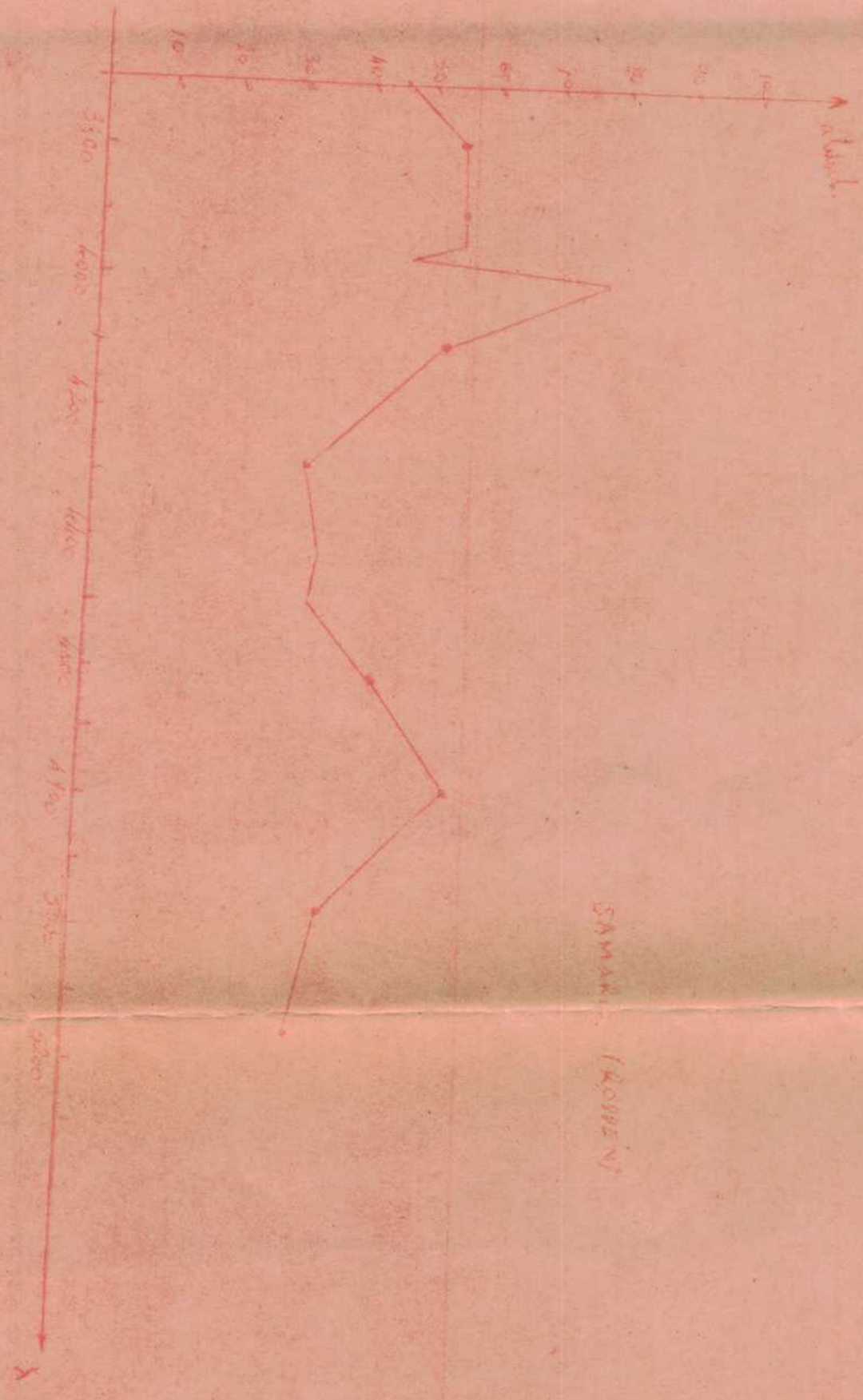
La preparación de las muestras consistió en todos los casos en la calcinación a óxidos, pasaje a nitratos y disolución acuosa de los nitratos.-

La técnica seguida para las determinaciones fué la siguiente:

1) Se mide el solvente como testigo, en nuestro caso agua destilada. Para ello se coloca la cuba con el solvente frente al rayo de luz. Los diales de transmitancia y absorbancia en cero, la célula en "On" y la ranura que se decide usar, por ej. 0,2.-

Se prueba la coloración oscura con el aparato en "check". Luego se pasa la perilla a 1 y el dial de longitud de onda a la longitud que se desea medir. Se coloca la aguja en cero con la sensibilidad.-

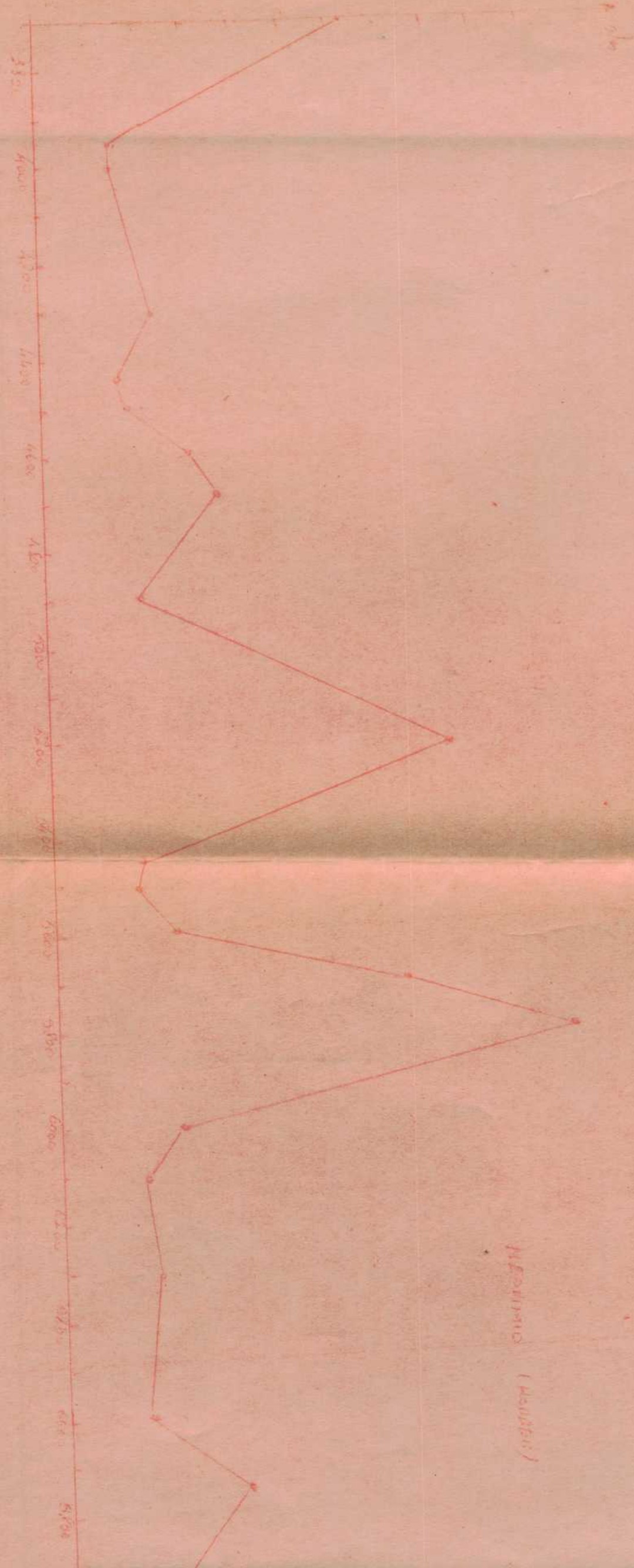
2) Se corren las cubas y coloca a la solución problema frente al haz de luz y equilibra con el dial de absorbancia donde se lee directamente el valor del logaritmo.-



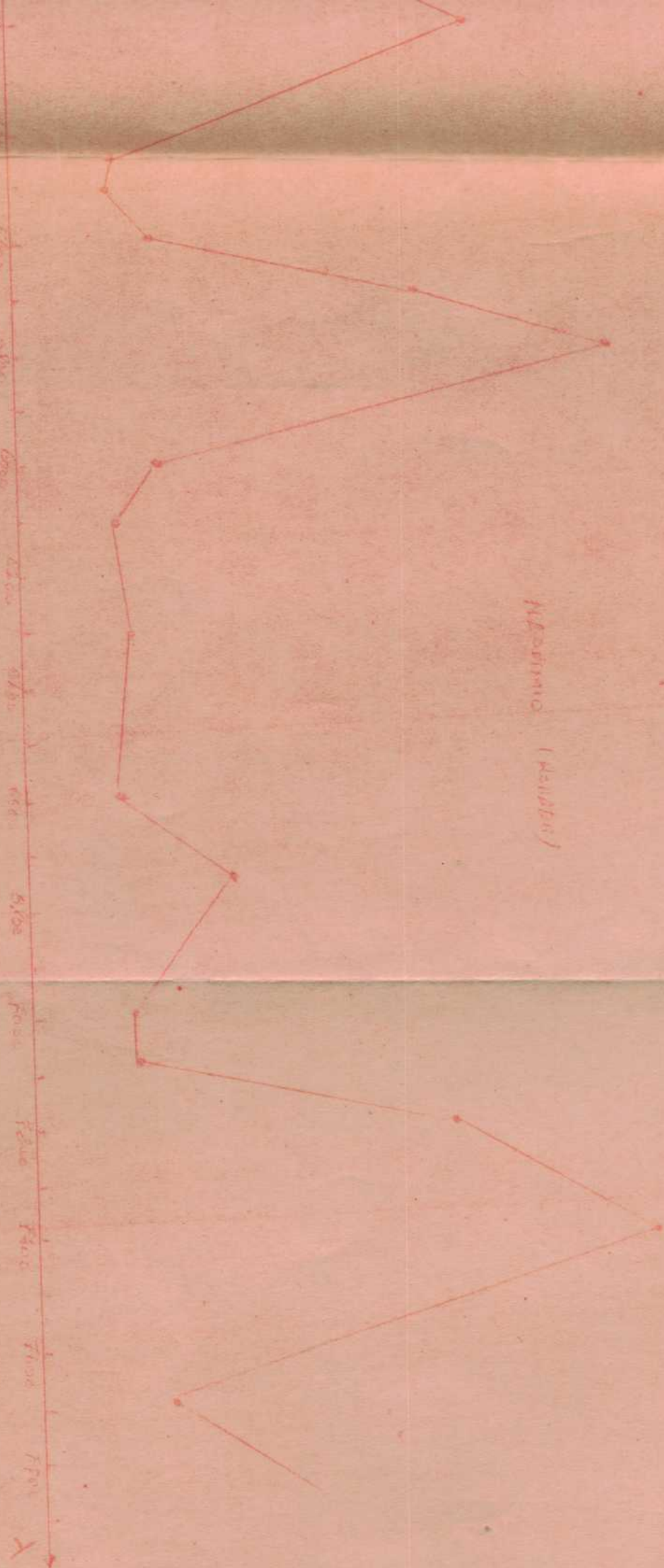
SAMARITAN (ROBIN)



PHASE (DINNO
(Rabbit)



Temperature (Average)



M. P. P. P. (P. P. P. P.)

0.20 absorbance

0.19

0.18

0.17

0.16

0.15

0.14

0.13

0.12

0.11

0.10

0.09

0.08

0.07

0.06

0.05

0.04

0.03

0.02

0.01

3800

4000

4200

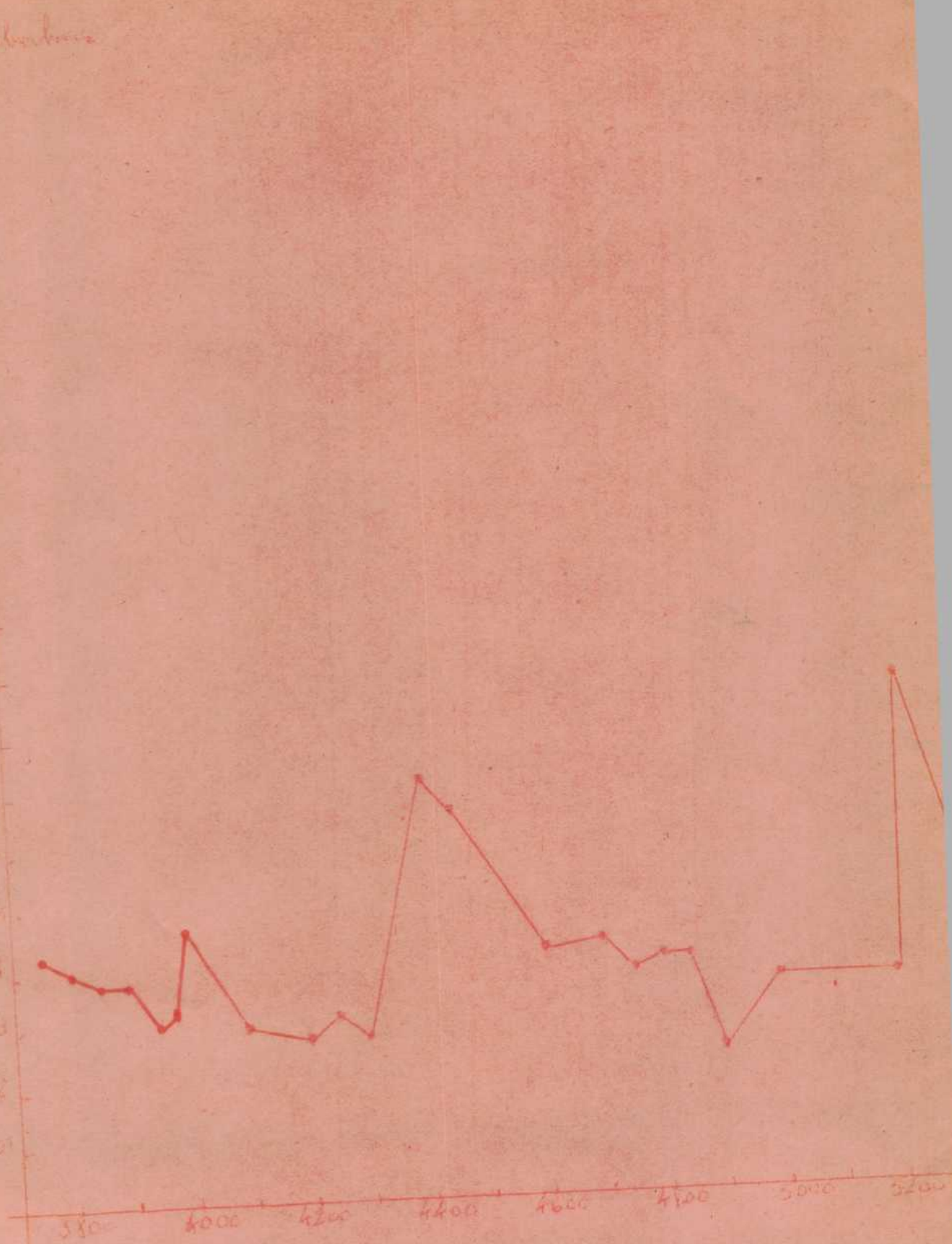
4400

4600

4800

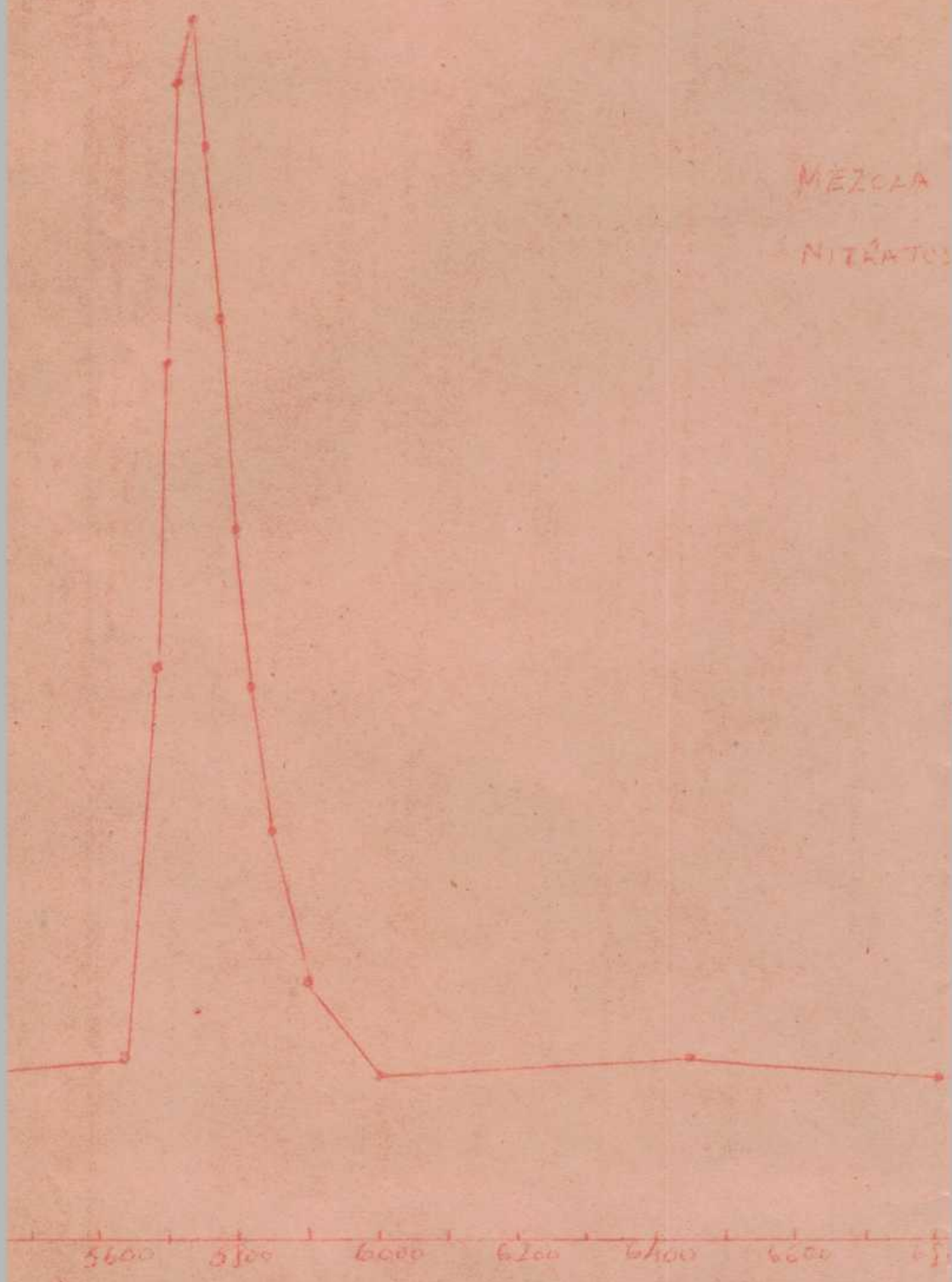
5000

5200



MEZCLA

NITRATO

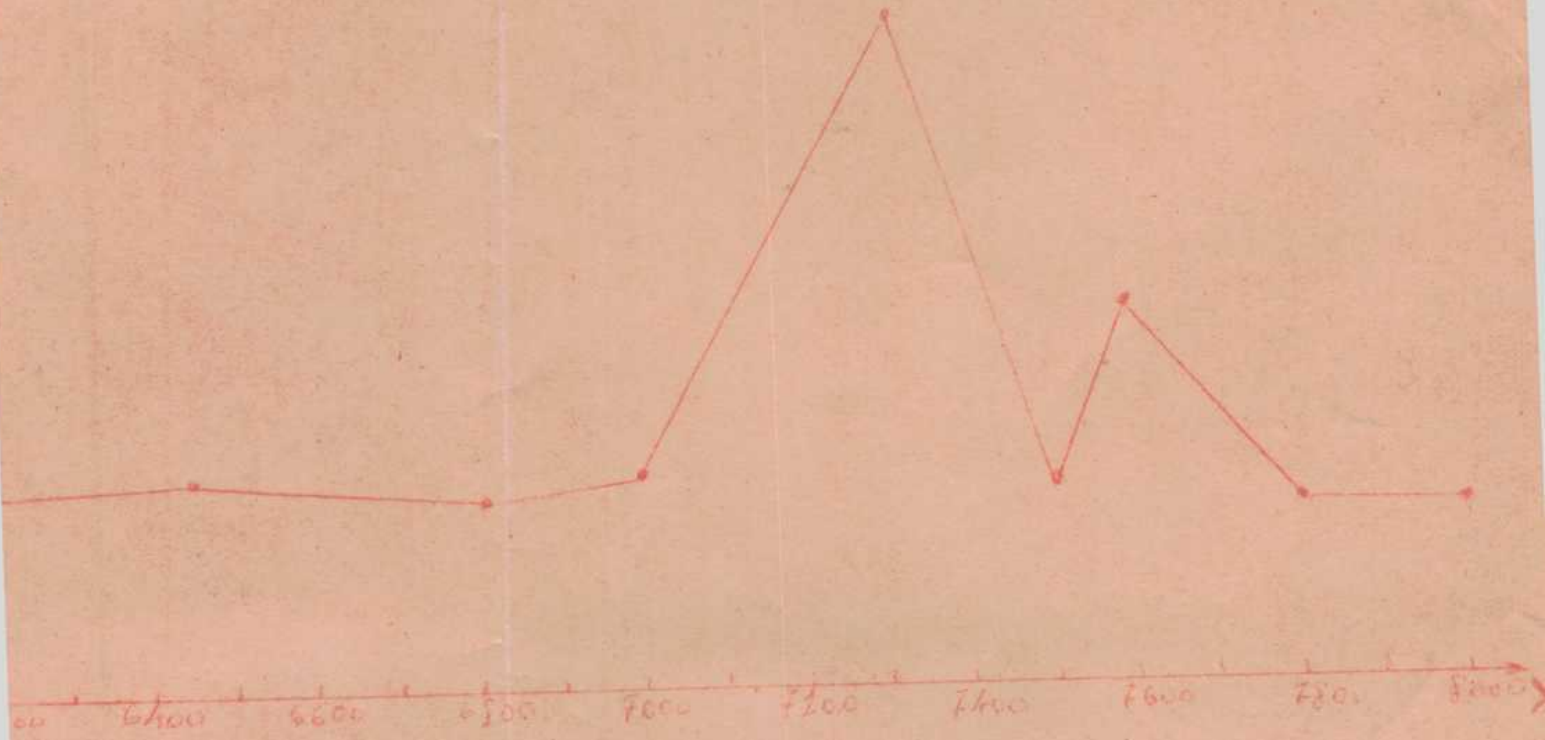


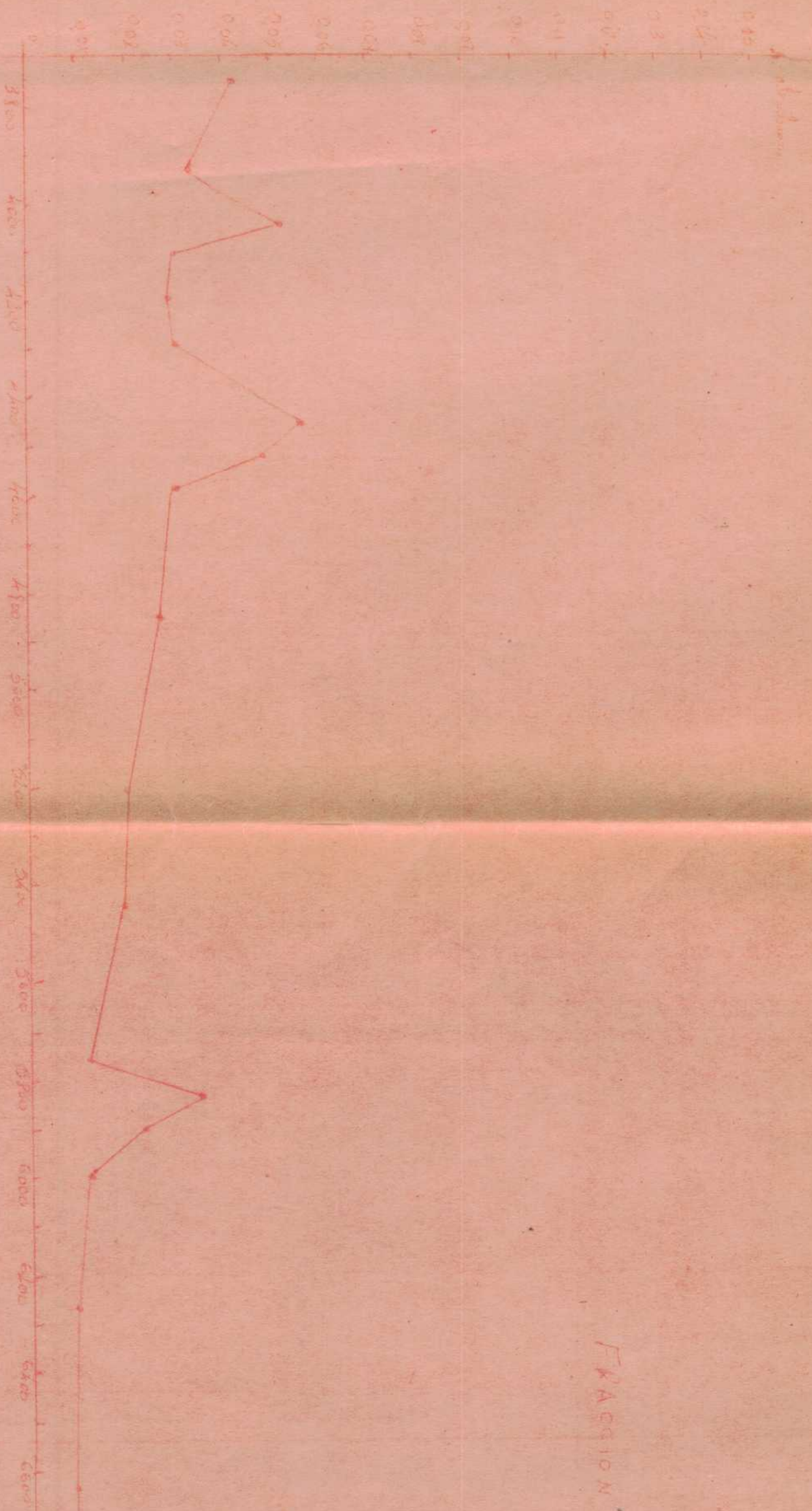
Máximos de absorción observados

Elemento Longitud de onda \AA°

Sm	3980
Pr	4400
	5800
Nd	5210
	5800
	7320

MEZCLA DE LANTANOS COMO
NITRATOS SE IDENTIFICAN Nd, Sm y Pr





FRACTION

FRACCION SANGRE - NEDIMID

Máximos de absorción observados

Elemento Longitud de onda λ

Sm	4000
	4460
Nd	5820
	7200



Discusión de resultados

El mineral fué analizado por los métodos comunes. En la marcha general fué un inconveniente la indebida eliminación del hierro. El éter en medio clorhídrico extrae al Cl_3Fe pero parece quedar siempre algo de hierro II sin extraer. O sea que para la eliminación total del hierro se necesitan una serie de extracciones y oxidaciones sucesivas. Posiblemente el hierro se reduzca algo por impurezas presentes en el éter. (Reductores como alcohol). Así que, si no es necesario el análisis completo, debe preferirse la extracción con sulfúrico y la ppción. de los lantánidos con oxalico sólido, con lo que el hierro queda complejado.-

El fraccionamiento de los lantánidos en dos grupos con CO_3K_2 50 % debe realizarse con las cantidades utilizadas, ya que sino la separación es imperfecta. En general se siguió luego el esquema de Noyes y Bray, que se adapta muy bien a mezclas de lantánidos con gran predominio del grupo cérico. Este esquema presenta la ventaja de no recurrir a cristalizaciones o ppciones fraccionadas sino en un mínimo (lantano), utilizando más bien separaciones por oxidación. Claro está que en el grupo del ytrio esto no es posible, pero debido a la pequeña cantidad presente no se intentó separarlo.-

El procedimiento de Lederer de cromatografía en papel parece dar buenos resultados. Los R_f varían bastante de un ión al otro y se separan. Pero el método no se pudo desarrollar completamente por la dificultad de conseguir acetilacetona por un lado y sales puras de lantánidos por el otro. Como las condiciones de trabajo son casi imposibles de reproducir exactamente debe hacerse correr siempre un testigo para obtener el propio R_f . Evidentemente si se consiguen salvar las dos dificultades enunciadas podría llegarse a obtener una técnica rá-

pida de separación cuali y cuantitativa. El hierro no interfiere en pequeñas cantidades.-

Para la separación por intercambio iónico se importó la resina. Sin embargo aquí también se tropieza con la dificultad de que éstas no existen comunmente en el mercado. Se utilizó la Amberlita IR-120 que es la más moderna, equivalente a la Dowex 50. Las eluciones con citrato no ofrecen dificultades. Una dificultad que se presenta es el crecimiento de hongos en la solución, que solo se inhiben parcialmente con fenol. Por lo tanto ésta debe usarse rápido.-

Las determinaciones espectrofotométricas se hicieron como nitratos, ya que el único patrón completo disponible son los gráficos de Rodden que no traen todos los detalles de concentración. Por esto es que hay algunas discrepancias en la intensidad de máximos y mínimos. Además las determinaciones de Rodden fueron efectuadas en soluciones puras, mientras aquí fueron aplicadas a mezclas de lantánidos, a veces en presencia de otros elementos.-

La determinación del torio no es aconsejable por cromatografía en papel por la técnica de la acetilacetona, ya que el R_f es muy bajo y el color de las manchas con la alizarina es más rojizo que el de los lantánidos y se confunde más fácilmente con el fondo.-

En cambio la determinación iodométrica del ppdo. de iodato no presenta dificultades, aunque por las diluciones se pierde un poco de exactitud.-

C O N C L U S I O N E S

1) Se ha estudiado un mineral proveniente de la provincia de San Luis, cuya composición permite que se lo utilice como materia prima interesante para la explotación industrial. La composición es la siguiente: monacita, 26 %; granate, 74 %.-

La monacita contiene: ThO_2 10 a 11 %
 Ce_2O_3 26 %

Se trata de una monacita muy rica en torio. La mayoría poseen del 6 a 9 % y las analizadas hasta ahora en el país bastante menos (2 a 3 %).-

2) El mineral puede tratarse por el proceso sulfúrico, separar el torio por dilución y precipitar los lantánidos como oxalatos o sulfatos. Puede aumentarse el contenido de estos elementos realizando una concentración previa por densidad.-

El torio se determinó por el método iodométrico cuya eficacia y rapidez fué ampliamente comprobada.-

3) Se ha aplicado la cromatografía en papel a mezcla de lantánidos, con o sin torio y a fracciones aisladas. La mencionada técnica no da un método de separación total pero sí un excelente y rápido criterio de pureza.-

4) Se han determinado espectros de absorción de soluciones de nitratos de lantánidos en mezclas totales y parciales y se dan las curvas completas.-

5) Se han separado e identificado cerio, lantano, samario y el subgrupo del itrio. La identificación espectrofotométrica del neodimio se basa en un máximo muy débil y no se tuvo éxito con el praseodimio.-

6) La cromatografía por intercambio iónico necesita un fraccionamiento previo de los lantánidos provenientes de la monacita. Es conveniente separar el cerio praseodimio y lantano químicamente y luego el resto por cromatografía.-

Se trazó una curva de elución para el cerio en Amberlita IR-120. No se tuvo éxito con los demás lantánidos.-

-----0-----

BIBLIOGRAFIA

- 1) MARY E. WEEKS : "Historia de los Elementos Químicos", M. Marín 1950.
- 2) SPENCER : "The Metals of the rare earth", Longmans, 1919.
- 3) WIBERG.E.: "Química Inorgánica Moderna". M.Marín, 1951.-
- 4) YOST, RUSSELL Y GARNER: "The Rare Earth Elements and their Compounds
J. Wiley & Sons, 1947.-
- 5) HALLER Y SELWOOD: J. Am. Chem. Soc., 61 , 85, (1939).-
- 6) KLEMM, MEISEL Y von VOGEL: Z. anorg. Algem. Chem., 190 , 133, (1930)
- 7) RODDEN: "Analytical Chemistry of the Manhattan Project". Mc Graw-
Hill, (1950).-
- 8) PASCAL: "Traité du Chimie Minerale", VIII, Paris, (1933).-
- 9) PRANDTL Y SCHREINER: Z. Anorg. Chem., 220 , 107, (1934).-
- 10) PEARCE Y BUTLER: Inorganic Syntheses, Vol II, 48, (1946).-
- 11) LANGE Y NAGEL: Z. Elektrochem. 42 , 210 (1936).-
- 12) NOYES Y BRAY: "Analytical Chemistry of the Rare Elements",.
- 13) SMITH: "Ceric Sulfate", p. 14, Smith Chemical Co., Columbus, Ohio,
(1933).-
- 14) NECKERS Y KREMERS: J. Am. Chem. Soc., 50, 955, (1928).-
- 15) McCOY : Inorganic Syntheses, Vol II, 65, (1946).-
- 16) AUER von WELSBACH : Monatshefte f. Chem., 4, 630 , (1883).
- 17) ROLLA Y FERNANDES: Gazz. Chim. Ital., 54, 617, (1924).
- 18) JAMES J.: J. Am. Chem. Soc., 34, 757, (1912)
" " 38, 41 (1916)
- 19) MOSANDER: Phil. Mag., 28, (1843)
- 20) CROOKES : Proc. Roy., 40, 236, (1886)
- 21) PRANDTL : Z. Anorg. Chem., 120, (1921)
" " , 122, (1922)
" " . 122, (1922)
" " , 127, (1923)
" " , 136, (1924)
- 22) CrOOKES : Chem. News, 70, (1894)
- 23) MEYER : Z. Anorg. Chem., 41, (1904)
- 24) PURUSHATAN Y RAYHAVA : An. Chim. Acta., 12, 589, (1955)
- 25) DORFURT : Z. Anorg. Chem. 170, (1928)

FOIA - B.A.

- 26) MARIGNAC : Ann. Chim. 14, 247, (1878)
- 27) CANNERI : Gazz. Chim. Ital., 55, 33 (1925)
- 28) VICKERY : "The Chemistry of Lanthanons", Londres, (1953).
- 29) PEPPARD, FARIS, GRAY Y WILSON : US Atomic En. Com. Rep. AECD - 3327 195.-
- 30) WEAVER, KAPPELMAN Y TOPP: US Atomic En. Com. Rep. ORNL -1408 (1952)
- 31) TOPP: ISC - 348, Ames Lab., Iowa State College (1953)
- 32) JOHNSON, QUILL Y DANIELS: Chem. and Eng. News, 25, 35, 2494 (1947)
- 33) RUSSELL Y PEARCE: J. Am. Chem. Soc., 65, 595, (1943)
- 34) COHN Y TOMPKINS: Metallurgical Projects Report, CH-1619, 21, (1944)
 " " " " CH-1649, 24, "
 " " " " CH-1862, 16, "
 " " " " CH-2023, 23, "
- 35) MARINSKY, GLENDEWIN Y CORYELL: J. Am. Chem. Soc., 69, 2781, (1947)
- 36) MARINSKY J.A.: Metallurgical Projects Report, CN-2809 (1945)
 " " " " CS-2980 "
- 37) COHN Y Colab.: Metallurgical Projects Report, CS-2614 (1954)
- 38) SPEEDING, VOIGT, GLADROW Y SLEIGHT: J. Am. Chem. 69, 2777 , (1947)
 " " " " 2786 , "
 " " " " 2812 , "
- 39) SPEEDING, FULMER, BUTLER Y POWELL: J. Am. Soc., 72, 2349, (1950)
 " " " " 2354, "
 " " " " 73, 642, (1951)
 " " " " 4840, "
- 40) SPEEDING Y POWELL: J. Am. Chem. Soc., 74, 2340 (1952)
- 41) SPEEDING Y COLAB.: J. Am. Chem. Soc., 70, 1671 (1948)
- 42) SPEEDING : Discuss. Faradays Soc., 7, 214, (1949)
- 43) WEILL H. : Can. Chem. Process Ind., 33, 956, (1949)
- 44) KETTELLE Y BOYD: J. Am. Chem. Soc., 69, 2781, (1947)
- 45) BOYD, SCHUBERT Y ADAMSON: J. Am. Chem. Soc., 69, 2818, (1947)
 " " " " " 2836, "
 " " " " " 76, 1021, (1954)
- 46) KETTELLE Y BOYD: J. Am. Chem. Soc., 73, 1862, (1951)
- 47) ATEN Y VAN der HEIJDE: J. Phys. and Colloid Chem. 55, 740, (1951)
- 48) BOBELTSKY Y GRAUS: J. Am. Chem. Soc., 77, 1990, (1955)

- 49) BRUNISHOLZ G. Helv. Chim. Acta, 35, 1003, (1952)
50) TROMBE Y LOSIER : Compt. rend., 236, 1670, (1953)
51) INUMA E IWANAGA: Research Report Fac. Eng. Gifu Univ., 3, 62,
(1953).
52) FITCH Y RUSSELL: Can. J. Chem. 29, 363, (1951)
53) VICKERY R.C. J. Chem. Soc., (1953), 4357.
54) FREILING Y BUNNEY : J. Am. Chem. Soc., 76, 1021, (1954)
55) ACHARD J.C. Compt. rend., 241, 800, (1955)
56) BUFSTALL, DAVIES, LINSTAD Y WELLS: J. Chem. Soc., (1950), 516.
57) POLLARD, Mc OMIE Y STEVENS: J. Chem. Soc., (1952), 4730.
58) a 60) LEDERER, MICHAEL: Compt. rend., 200, (1953)
 " " 1957, (1953)
 Nature 4479, 462, (1955)
61) MICHAL, J.: Chem. Listy (Praga), 50, 77, (1956)
62) LEDERER M. : An. Chim. Acta, 12, 142, (1955) .
63) LEDERER M.: "Chromatography"
64) CRAMER F.: "Papierchromatographie", Verlag Chemie, Weinheim,
1954 pág. 111.
65) Chem. Eng. enero 1953, pág. 120.
66) COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA. Bs.As.
67) KITTL Y TOSI : Revista Minera, Soc. Arg. de Minería y Geología,
XXI, 2, (1954)
68) KIRK-OTTMER; "Encyclopedia of Chemical Technology", New York,
1953.
69) CHEMICAL WEEK, Julio 1956, pág. 68.
70) KRUMHOLZ y Gottdenker: "The extraction of Thorium and Uranium
from Monezite". Informe P. 133, Conferencia de Ginebra, 1955.

-----=O=-----

