62

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE TIERRAS RARAS EN LA REPUBLICA MEXICANA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

PRESENTAN:

MYRNA CARRILLO CHAVEZ

ELIZABETH NIETO CALLEJA

MEXICO, D. F. 1975.

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. 11-68

Jurado

Presidente:	Alberto Obregón Pérez
Vocal:	Alicia Benítez R. de Altamirano
Secretario:	Martha Rodríguez Pérez
1er. Suplente:	Gloria Acosta Alvarez
2o. Suplente:	Luis Guajardo Guzmán

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química U.N.A.M.

Nombres completos y firmas de los sustentantes:

Myrna Carrillo Chávez

Elizabeth Nieto Calleja

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Quím. Alicia Benítez R. de Altamirano

"Un conocimiento profundo de las cosas no lo obtendremos ni ahora ni nunca en tanto que no las contemplemos en su crecer desde el principio".

ARISTOTELES.

A nuestros padres.

A todas aquellas personas que en una u otra forma han influido en nuestra vida y en nuestro desarrollo humano.

Agradecemos en una forma muy especial

la cooperación que nos brindó :

la Profra. Alicia Benítez R. de Altami-

rano en la realización de este trabajo.

Gracias Licha.

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

México posee entre sus reservas naturales sin explotar una gran riqueza en potencia de tierras raras, que, aunque actualmente no existe industria extractiva ni de transformación, por el número cada día mayor de sus aplicaciones en la industria y en la ciencia, se contempla en un futuro muy próximo la necesidad de la instalación de este tipo de industrias. Muchas posibilidades de su aplicación, actualmente limitadas por su escasez y elevado precio, se realizarán a medida que estos metales se hagan más accesibles.

El presente trabajo señala el panorama real de la localización actual de las tierras raras en la República Mexicana así como la necesidad de nuevos proyectos de búsqueda. También señala que México actualmente tiene una fuga económica muy grande, ya que vende las tierras raras como Tierras Fuller, etc., y basándose en las técnicas analíticas recompiladas en esta tesis, se podría analizar su contenido en tierras raras y venderlas a un precio justo.

Se presenta también la descripción de los procesos seguidos por países poseedores de tecnologías más avanzadas y que dan una idea del costo y magnitud de las plantas necesarias para su extracción.

Se pretende que los estudios realizados en este trabajo sean del conocimiento de un gran número de personas que desconocen esta gran ri

queza existente en el país y que con los medios adecuados puedan conti--
nuar con esta labor pionera.

I N D I C E

Capítulo I — páginas

Estado Natural:

A.- Geoquímica 1

B.- Minerales y Abundancia 13

C.- Yacimientos en México, su localización 19

D.- Elementos que presentan mayor número de usos. 31

Capítulo II

Obtenciones e Importación.

A.- Obtenciones industriales 43

B.- Importación de metales de las tierras raras. 51

C.- Causas por lo que no se extraen ni procesan en México. 52

Capítulo III

Estudio estructural de tierras raras por bloque.

A.- Localización en la tabla periódica 53

B.- Estudio comparativo del bloque "f" con respecto al bloque "s" y "d" 54

C.- Datos específicos del bloque "f" 62

Capítulo IV

Propiedades químicas de las tierras raras. 65

Capitulo V

Métodos Analíticos de las tierras raras. 77

Capítulo VI

Conclusión 97

Bibliografía. 99

CAPITULO I

Estado Natural

A.- Geoquímica

B.- Minerales y Abundancia

C.- Yacimientos en México, su localización

D.- Elementos que presentan mayor número de usos.

Estado Natural

GEOQUIMICA

Composición mineralógica de la corteza terrestre.

El número de minerales que forma un elemento en el ambiente - geológico en el que se le encuentra, depende en gran parte, de su abundancia y de su carácter geoquímico.

Es notable que la corteza terrestre, la cual está formada por -- más de 80 elementos, excluyendo a los radioactivos de corta vida, contiene solo alrededor de 2,000 compuestos minerales diferentes y muchos de ellos bastante raros. El número total de compuestos inorgánicos es mucho mayor, pero muchos de ellos no se encuentran como minerales.

En la naturaleza solo pueden ocurrir como minerales compuestos muy estables.

Otra limitación en el número de minerales es la asociación geoquímica de ciertos elementos. Por ejemplo, no hay minerales de rubidio, a pesar de que es un elemento relativamente abundante; puesto que los procesos geológicos fallan al separar este elemento del potasio más abundante, de manera que, el rubidio de la corteza terrestre está dis-- perso en los minerales de potasio. De manera similar, las 15 tierras raras forman muy pocos minerales; de hecho, todas juntas forman me-- nos compuestos que el antimonio, que es un elemento mucho menos abundante que la mayor parte de ellas. Esto se debe principalmente a que -

su radio iónico es similar a su carácter litófilo uniforme; consecuente-- mente, su cristaloquímica es esencialmente la misma.

Así pues, la mineralogía de la corteza es mucho más simple de lo que se podía esperar por su composición elemental. Las limitacio-- nes en variaciones mineralógicas son aún más marcadas cuando se deja de considerar a la corteza terrestre como un todo y se trata un ambien- te geológico particular.

En general se pueden reconocer tres tipos principales de forma- ciones geológicas: ígneo, sedimentario y metamórfico. Cada uno de ellos puede ser subdividido en ambientes subsidiarios de acuerdo a la varie-- dad de condiciones físicas y químicas. El tipo de minerales formados - en cada uno de ellos depende de las temperaturas y presiones de crista- lización y de la variación en la composición química de los minerales.

Así, todos los ambientes sedimentarios están caracterizados por un rango moderado de temperaturas (generalmente entre 0°C y 40°C) y presión esencialmente constante (atmosférica); pero los materiales origi- nales pueden ser rocas ígneas; rocas metamórficas; rocas sedimentarias preexistentes, vetas mineralíficas o; de hecho, cualquier mineral de la corteza.

Los ambientes ígneos están caracterizados por temperaturas que fluctúan entre altas a moderadas y una amplia variación de presión, pe- ro en general una variación más limitada en composición química.

Los ambientes metamórficos cubren un amplio rango de temperaturas y presiones, y los materiales pueden ser rocas preexistentes de cualquier clase. Es, por lo tanto, conveniente considerar el origen y asociación de minerales dentro de la estructura de estos tres grandes agrupamientos.

Clasificación geoquímica de los elementos

Siderófilos	Calcófilos	Litófilos
Fe, Co, Ni	Cu, Ag	Li, Na, K, Rb, Cs
Ru, Rh, Pd	Zn, Cd, Hg	Be, Mg, Ca, Sr, Ba
Os, Ir, Pt	Ga, In, Tl	B, Al, Sc, Y.
Au, Re, Mo	(Ge) (Sn) Pb	Tierras Raras
Ge, Sn	As, Sb, Bi	(C), Si,Ti,Zr, Hf,Th
C, P	S, Se, Te	(P), V, Nb, Ta
(Pb) (As) (W)	(Fe) (Mo) (Cr)	O, Cr, W, V
		(H), F, Cl, Br, I
		(Tl) (Ga) (Ge)
		(Fe), Mn

Atmófilos

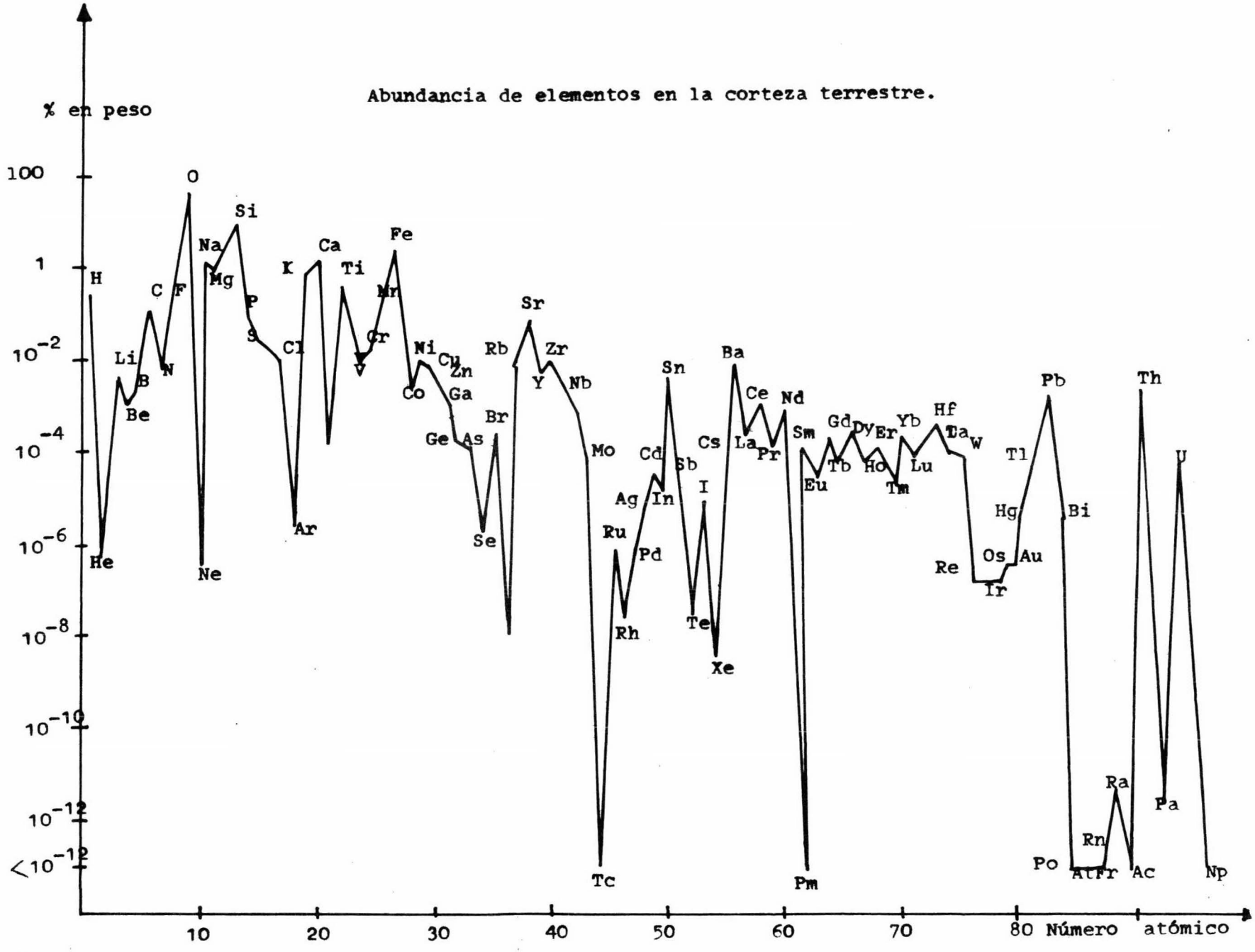
H, N, (C), (O)

Gases Inertes.

Cantidad promedio de los elementos en rocas de la corteza terrestre en g/ton ó en ppm

O	466 000	Y	40	Cs	1
Si	277 200	Li	30	Ho	1
Al	81 300	Nd	24	Eu	1
Fe	50 000	Nb	24	Tl	1
Ca	36 300	Co	23	Tb	0.9
Na	28 300	La	18	Lu	0.8
K	25 900	Pb	15	Hg	0.5
Mg	20 900	Ga	15	I	0.3
Ti	4 400	Th	10	Sb	0.2
H	1 400	Sm	7	Bi	0.2
P	1 800	Gd	6	Tm	0.2
Mn	1 000	Pr	6	Cd	0.2
F	700	Sc	5	Ag	0.1
S	520	Hf	5	In	0.1
Sr	450	Dy	5	Se	0.09
Ba	400	Sn	3	Ar	0.04
C	320	B	3	Pd	0.01
Cl	200	Yb	3	Pt	0.005
Cr	200	Er	3	Au	0.005
Zr	160	Br	3	He	0.003
Rb	120	Ge	2	Te	0.002
V	110	Be	2	Rh	0.001
Ni	80	As	2	Re	0.001
Zn	65	U	2	Ir	0.001
N	46	Ta	2	Os	0.001
Ce	46	W	1	Ru	0.001
Cu	45	Mo	1		

Nota: En esta tabla se omiten algunos elementos con menor cantidad de 0.001 g/ton : Ne, Kr, Xe, y algunos elementos radioactivos de vida muy corta.


Abundancia de elementos en la corteza terrestre.
% en peso
100
1
10^{-2}
10^{-4}
10^{-6}
10^{-8}
10^{-10}
10^{-12}
$<10^{-12}$
10
20
30
40
50
60
70
80
Número atómico
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
I
Te
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
At
Rn
Fr
Ra
Ac
Th
Pa
U
Np

Composición química de la corteza terrestre.

Los minerales que se encuentran en la corteza terrestre dependen en última instancia de la abundancia y distribución de los elementos químicos. La determinación de la abundancia de los diferentes elementos en la corteza terrestre, es un campo muy activo de investigación, pero está lleno de dificultades puesto que la corteza terrestre no es homogénea y solo puede muestrearse en la superficie o a profundidades someras, en minas o barrenos. Por otra parte, ciertos procesos geológicos, tales - como los que intervienen en la formación y denudación de montañas, han expuesto en la superficie a rocas y depósitos minerales que deben haberse formado a profundidades de varios kilómetros. Es probable que se - tengan suficientes conocimientos de la corteza terrestre como para dar - una estimación bastante confiable, de la composición de los 20 kilómetros exteriores, como máximo al menos en las áreas continentales.

La composición promedio de estos 20 kilómetros exteriores, es, de hecho, la de las rocas ígneas ya que la cantidad total de rocas sedimentarias y metamórficas es insignificante en comparación con el volumen de rocas ígneas, el cual es de un 95%.

Se han hecho varios miles de análisis de rocas, y es significativo que en esos análisis solo pocos elementos, y siempre los mismos, están presentes como constituyentes esenciales.

El análisis de una roca normal puede considerarse razonablemente completo si se determinan los siguientes constituyentes:

SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, H_2O, y CO_2.

Los elementos raros no se determinan usualmente a menos que haya razón para esperarlos por ejemplo tierras raras. Es conveniente determinarlas si se conoce que la roca contiene una cantidad apreciable de ellas.

Durante los últimos años se han hecho muchos análisis por constituyentes menores y trazas de elementos, debido en gran parte a la disponibilidad de técnicas analíticas sensitivas, tales como los métodos espectroscópicos y colorimétricos.

Entre los elementos más abundantes, el oxígeno es absolutamente predominante, siendo aproximadamente la mitad de la corteza en peso.

La corteza como un todo es esencialmente un paquete de aniones oxigenados ligados por silicio y los iones de los metales comunes.

Juntos, el oxígeno, el silicio, y aluminio, forman el 90% de los átomos en la corteza terrestre. Es por lo tanto obvio, que los minerales dominantes tienen que ser; el cuarzo, silicatos y aluminio-silicatos, de hierro, magnesio, calcio, sodio y potasio.

Todos estos elementos juegan un papel importante en la vida económica del hombre, los cuales son bien conocidos y ampliamente utilizados, algunos son en realidad bastante raros y por el contrario, muchos elementos poco familiares son relativamente abundantes. Por ejemplo;-

el zirconio es más abundante que el cobre, el plomo es comparable en - abundancia al galio, el mercurio es más raro que las llamadas tierras - raras.

El grado de familiaridad de un elemento particular es en gran parte reflejo de su mineralogía, la cual a su vez refleja su química cristalina.

Si un elemento forma un cierto mineral que se presenta en gran - cantidad en un ámbito geológico particular, es probable que atraiga la -- atención y eventualmente su uso industrial.

Abundancia y carácter geoquímico de los metales de las Tierras Raras.

Elemento	Meteoritos Silíceos	Rocas Arcillosas	Rocas Igneas
	(g/ton)		
La	2.05	18.3	19.6
Ce	2.30	46.1	24.7
Pr	0.97	5.53	-
Nd	3.37	23.9	18.1
Pm	-	-	-
Sm	1.23	6.47	-
Eu	0.30	1.06	-
Gd	1.84	6.36	-
Tb	0.58	0.91	-
Dy	2.34	4.47	-
Ho	0.66	1.15	-
Er	1.93	2.47	-
Tm	0.34	0.20	-
Yb	1.85	2.66	-
Lu	0.60	0.75	-

Los metales de las tierras raras forman un grupo geoquímico - coherente.

Concentraciones medias individuales de los elementos de las tierras raras en rocas o suelos

Elemento	Fase silicato de meteoritos (condritas)	Rocas Básicas	Rocas Intermediarias	Rocas Acidas	Rocas Sedimentarias
La	*0.0002 **0.57	0.0027 2.7	0.004 2.0	0.0046 1.2	0.004 2.2
Ce	0.00023 0.66	~0.001 1.0	0.003 1.5	0.006 1.5	0.003 1.65
Pr	0.0001 0.28	0.00013 0.13	- -	0.001 0.25	0.0005 0.28
Nd	0.00035 1.0	~0.001 1.0	0.002 1.0	0.004 1.0	0.0018 1.0
Sm	0.0001 0.28	0.00015 1.5	- -	0.0006 0.15	0.0005 0.28
Eu	(0.00003) 0.085	- -	- -	(0.00017) 0.042	(0.0001) 0.055
Gd	(0.0002) 0.57	(0.0002) 2.0	- -	(0.001) 0.25	0.0005 0.28
Tb	(0.00006) 0.17	- -	- -	(0.0025) 0.062	0.00009 0.050
Dy	(0.0002) 0.57	(0.00015) 1.5	- -	(0.0005) 0.125	0.0004 0.22
Ho	(0.00007) 0.20	- -	- -	- -	(0.0001) 0.055
Er	(0.0002) 0.57	0.0001 1.0	- -	(0.00025) 0.062	0.00025 0.14
Tm	(0.000035) 0.10	- -	- -	(0.0002) 0.050	(0.00002) 0.011

Yb	(0.0002)	0.0001	-	(0.0002)	0.0002
	0.57	1.0	-	0.050	0.14
Lu	-	-	-	(0.0002)	(0.00002)
	-	-	-	0.050	0.011
Y	0.0007	0.0018	0.003	(0.002)	0.0033
	2.0	1.8	1.5	0.50	1.8

Nota:

* = valor promedio absoluto contenido en % en peso.

** = cantidad relativa tomando al neodimio como unidad.

( ) = valor incierto

Minerales y Abundancia

Originalmente, a los elementos que constituyen el grupo de los - lantánidos se les denominó tierras raras, debido a que se les encuentra como mezcla de óxidos. (Tabla de Oxidos (1)). Como grupo, los lantánidos constituyen aproximadamente el 0.008% de la corteza terrestre.

Los lantánidos no son tan escasos como comúnmente se cree, así el cerio es tan abundante como el estaño (40 ppm), el neodimio y el lantano son un poco más abundantes que el plomo (16 ppm), de igual manera el tulio y el promecio se encuentran en la naturaleza en la misma proporción que el cadmio y el bismuto; estos valores promedio son obtenidos del análisis de diversos materiales que constituyen la corteza terrestre. (Tabla 2).

* Hasta hace poco el único mineral importante era la monacita y actualmente la bastnesita resulta una importante fuente del europio y de lantánidos ligeros. Ambos son minerales de las tierras del cerio. Los minerales que contienen predominantemente tierras del grupo del ytrio (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) son raros y comercialmente de poca importancia. Los ele-- mentos de este grupo son obtenidos de la monacita y como subproductos en la recuperación del torio y del uranio.

Los depósitos que contienen estos elementos están formados por - un gran número de minerales que se señalan en la Tabla 3.

Características de los minerales más importantes.

La monacita se encuentra generalmente en forma de arena oscura pesada y de composición variable, esencialmente está formada por ortofosfatos de tierras raras y torio, con fórmula general: (Ce, La, Dy)PO_4, la distribución de los lantánidos en los minerales generalmente es la siguiente: La, Ce, Pr y Nd forman el 90%, el resto está formado por ytrio y los elementos más pesados, la mayoría de los análisis muestra la presencia de ThO_2 y SiO_2 generalmente, pero no siempre en la cantidad necesaria para formar el silicato de torio. La monacita cristaliza en el sistema monoclínico, tiene una gravedad específica de 4.9 a 5.5 y una dureza de 5.0 a 5.5.

La gadolinita es un silicato de berilio, fierro con tierras del grupo del ytrio, puede también contener cerio. Se presenta en algunos minerales raros de rocas pegmatíticas, se le encuentra asociada con alanita y minerales que contienen elementos raros. Su dureza es de 6.5 a 7 y su gravedad específica de 4 a 4.5.

La xenotima es un ortofosfato del grupo del ytrio; es un mineral secundario en vetas de pegmatita, cristaliza en el sistema tetragonal, tiene una dureza de 4 a 5 y una gravedad específica de 4.4 a 5.1, aunque es menos abundante que la monacita, se encuentra asociada a ella.

La bastnesita de fórmula: (RF) CO_3 donde R= Ce, La, Dy. Es un fluorocarbonato de las tierras raras; al igual que la monacita se compone principalmente de los elementos ligeros de las tierras raras. El mine-

ral puro es de color café rojizo transparente, cristaliza en el sistema hexagonal, su dureza es de 4 a 4.5 y una gravedad específica de 4.9 a 5.2.

La euxenita: $(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2 O_6$ es un niobato y titanato de ytrio, cerio, erbio y uranio, es un mineral de color negro, cristaliza en el sistema seudortorrómbico, su dureza es de 5.5 a 6.5 y su gravedad específica de 4.7 a 5.

La alanita es un silicato de composición variable: $(R_2R'_3SiO_4)_3(OH)$: donde R = Ca, Ce, La, Na y R' = Al, Fe, Mn, Be y Mg, cristaliza en el sistema monoclínico, presenta un brillo metálico de aspecto resinoso de color café a negro, es poco translúcida y transmite la luz a través de sus aristas, es ligeramente radioactiva. La alanita se encuentra más característicamente como un mineral secundario en las rocas ígneas profundas, como granito, sienita, diorita, también en pegmatitas, ocurre en expulsiones volcánicas. Tiene una dureza de 5.5 a 6 y su gravedad específica es de 3.5 a 3.95.

La nagatelita es un silicato y fosfato de aluminio, tierras raras, calcio y fierro; cristaliza en el sistema monoclínico, es de color negro, radioactiva, su dureza es de 5.5 y su gravedad específica es de 3.91.

La samarskita es un niobato y tantalato variable: $R_3R'_2(Nb,Ta)_6O_{21}$; donde R = Fe, Ca, UO_2 y R' = cerio y tierras del grupo del ytrio principalmente; cristaliza en el sistema ortorrómbico, es de color rojo oscuro, tiene una dureza de 5 a 6 y una gravedad específica de 5.6 a 5.8.

La fergusonita es un niobato y tantalato de ytrio con erbio, cerio, uranio en cantidades variables, también tiene fierro y calcio; cristaliza en el sistema tetragonal-piramidal, es de color negro y de lustre opaco, su - dureza es de 5.5 a 6 y su gravedad específica de 4.3 a 5.8. Se le en-- cuentra en pegmatitas graníticas, particularmente en aquellas ricas en tie- rras raras, niobio, tantalio y berilio, se le encuentra asociada con zircón, biotita, magnetita, monacita, gadolinita, talenita, ortita, euxenita, y otros minerales de tierras raras, su fórmula general es: $R(Nb,Ta)O_4$; donde -- R = Y, Er, Ce.

La talenita es un silicato de ytrio, cristaliza en el sistema mono clínico, es de color rojo carne.

La sinchisita es un fluorocarbonato del grupo del cerio, con fórmu la general: $2RFCO_3$ $CaCO_3$; donde R = Ce, La, Dy. Cristaliza en el - sistema romboédrico, es de color amarillo oscuro.

La betafita es un niobato y titanato del uranio y de tierras raras, su dureza es de 5 y su gravedad específica es de 4. Es de moderado a - fuertemente radioactiva.

Los minerales de las megmatitas pueden contener concentrados -- los siguientes elementos: litio, berilio, boro, flúor, rubidio, cesio, zir-- conio, hafnio, tierras raras y uranio.

Abundancia de Tierras Raras en la Biósfera.- Los metales de las tierras raras se encuentran en pequeñas concentraciones como constituyen-

tes temporales de plantas y animales; su presencia es reportada también en algas.

Con excepción del holmio, terbio y lutecio, los elementos de las tierras raras han sido encontrados en algunas plantas por ejemplo en las hojas del árbol de castaña y del nogal, en el tabaco y en el arroz.

Se les encuentra también en las cenizas de carbón: el contenido de lantano es superior a 500 g/ton.

La presencia de tierras raras también se ha establecido en huesos y como constituyentes de algunos de los animales marinos.

Las observaciones de los investigadores: Golschmidt y Thomassen en minerales lantánidos; las de Russell en la atmósfera solar; las de -- Minami sobre rocas arcillosas y las de Noddack en rocas meteóricas son la base de las tablas presentadas.

Goldschmidt ha expresado que la poca abundancia de cerio con -- respecto al neodimio en meteoritos silíceos se debe probablemente a un - error analítico.

La abundancia de tierras raras en la parte superior de la litósfera y en algunos elementos de rocas ígneas no ha sido aún determinado. Tabla 4 y Gráfica I.

* Resumiendo, se puede decir que a pesar del gran número de tipos de mineralización de tierras raras, sólo unos cuantos de los minerales propios de ellas poseen concentraciones importantes:

* La monacita, xenotima, bastnesita, euxenita, gadolinita, sinchisita, samarskita, fergusonita, talenita y otros.

Los yacimientos se forman por procesos minerales, en los cuales los lantánidos se dispersan poco, estas condiciones se cumplen en formaciones pobres en calcio, ya que los minerales de calcio dispersan las - tierras raras, debido a la sustitución isomorfa del calcio por tierras raras.

Las formaciones ricas en componentes ligeros como el flúor toman parte en el transporte de tierras raras, a partir del magma y favorecen asimismo la formación de yacimientos.

Unicamente unos cuantos tipos de mineralización de tierras ra-- ras tienen importancia económica:

a) Placeres del litoral marino, aluviales y placeres metamorfizados de monacitas y euxenita.

b) Pegmatitas graníticas con gadolinita, talenita, samarskita, - euxenita y fergusonita.

c) Yacimientos hidrotermales de magnetita con sinchisita, de - carbonatos con bastnesita y de cuarzo con monacita.

T a b l a 1

Oxidos complejos de los minerales

de las Tierras Raras .

(concentración en %)

Mineral	I	II	III
Knopita	6.81	-	-
Loparita	31 - 33	-	-
Piroclora	4.36 - 5.90	0.46	4.36 - 6.36
Koppita	9.83	-	-
Fergusonita	0.2 - 4.0	28-40	31 - 41
Euxenita	0.4 - 2.4	24-28	25 - 30
Policrasa	0.6 - 2.6	25.27	26.90
Aeschinita	19.50	4.53	25.0
Priorita	2 - 4.3	17-29	21 - 30
Smarskita	0.9- 4.2	8-17	10 - 19
Klopinita	-	17.65	-
Breumerita	0.3 - 7.3	1.8 - 4.3	> 7.35
Vikita	0.5 - 8.6	0.8 - 29	3 - 33
Uraninita	-	-	> 4.40
Cleveita	-	-	15.0
C a r b o n a t o s			
Parisita	55 - 61	0.0 - 7.86	5.5 - 61.0
Bastnesita	73 - 76	-	-

F o s f a t o s

Xenotima	0.9 - 2.1	57 - 68	57 - 68
Monacita	52 - 74	1.1 - 5.0	56 - 75
Rabdofanita	55 - 62	0 - 8.5	62 - 64
Apatita	0.7 - 4.9	-	-

S i l i c a t o s

Ytrialita	3.3 - 8.2	43.4 - 49.3	49 - 51
Ortita	11 - 22.5	0.1 - 6.1	11 - 23.3
Cirtolita	>1.16-	>8.93	>10.1
Rincolita	13.7 - 14.4	0.9 - 1.8	15.5 - 19.1
Lovchorita	11 - 15	1.3 - 3.4	14 - 17
Gadolinita	5 - 32	22 - 50	-

N o t a :

I = óxidos de las tierras del cerio $(Ce)_2O_3$

II = óxidos de las tierras del ytrio $(Y)_2O_3$

III = óxidos de lantano $(La)_2O_3$

T a b l a 2

Abundancia de Tierras Raras en la corteza terrestre

Elemento	Núm. atómico	Concentración en la corteza terrestre. % en peso	Concentración relativa en las series. %
La	57	0.00180	11.4
Ce	58	0.00450	28.6
Pr	59	0.00070	4.45
Nd	60	0.00250	15.9
Pm	61	-	-
Sm	62	0.00070	4.45
Eu	63	0.00012	0.8
Gd	64	0.00100	6.4
Tb	65	0.00015	1.0
Dy	66	0.00045	2.9
Ho	67	0.00013	0.8
Er	68	0.00040	2.5
Tm	69	0.00008	0.5
Yb	70	0.00030	1.9
Lu	71	0.00010	0.6
Y	39	0.00280	17.8
		0.01573'	100.0

Nota: Los datos tabulados no incluyen la concentración de tierras raras en la hidrósfera y atmósfera.

' = en otras palabras 157.3 g/ton de corteza terrestre.

T a b l a 3

Minerales de las Tierras Raras

Mineral	Composición química.
Knopita	$(Ca,Ce)\ TiO_3$
Loparita	$(Na,Ca,Ce)_2\ (Ti,Nb)_2O_6$
Piroclora	$NaCaNb_2O_6F$
Koppita	$NaCaNb_2O_6F$
Fergusonita	$(Y,Fe,Ce)\ (Nb,Ta,Ti)O_4$
Euxenita	$(Y,Ca,Ce,U,Th)\ (Nb,Ta,Ti)_2O_6$
Policrasa	$(Y,Ca,Ce,U,Th)\ (Ti,Nb,Ta)_2O_6$
Aeschinita	$(Ce,Ca,Fe^{2+},Th)\ (Ti,Nb)_2O_6$
Priorita	$(Y,Er,Ca,Fe^{2+},Th)\ (Ti,Nb)_2O_6$
Samaskita	$(Y,Er)\ (Nb,Ta)_2O_6$
Klopinita	$(Y,U,Th)\ (Nb,Ti,Fe)O_3$
Vikita	$(Y,U,Fe,Ca)\ (Nb,Ta,Ti)_2\ (O,OH)_6$
Breumerita	$(U,Ca,Fe)\ TiO_6$
Uraninita	$(U,Th)O_2\ mUO_3\ .\ n\ PbO$
Broggerita	(T.R. y Th)
Cleveita	(T.R. y Th)
Parisita	$(Ce,La)_2Ca\ (CO_3)_3F_2$
Bastnesita	$(Ce,La)\ (CO_3)\ F$
Xenotima	YPO_4
Monacita	$(Ce,La,Y,Th)PO_4$
Rabdofanita	$(Ce,Y)PO_4$

Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
Ytrialita	$(Y,Th,U,Fe)_2Si_2O_7$
Ortita	$(Ca,Ce)_2(Al,Fe)_3Si_3O_{12}(O,OH)$
Cirtolita	$ZrSiO_4 \cdot n\ H_2O$
Rincolita	$Na_2Ca_4CeTi\ (Si_4O_{15})(F,OH)_3$
Lovchorita	$Na_2Ca_4CeTi\ (Si_4O_{15})(F,OH)_3$
Gadolinita	$Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$

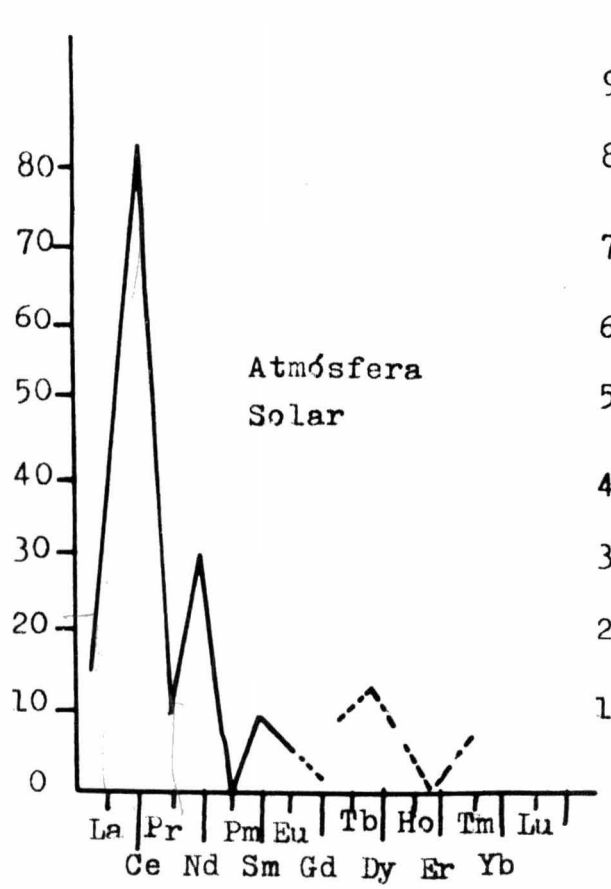
Tabla 4

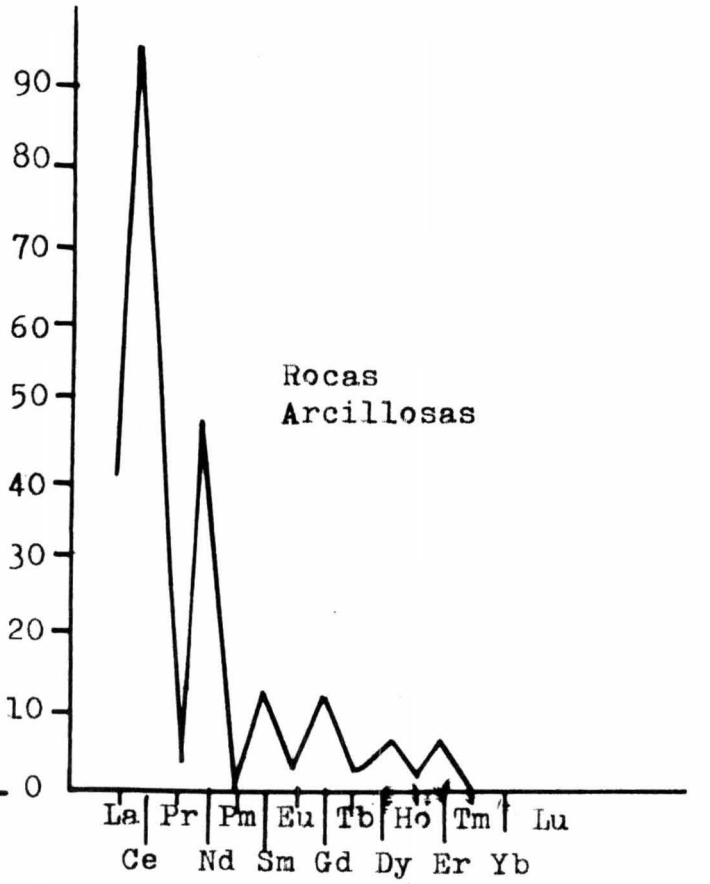
Abundancia de Tierras Raras en: Rocas Igneas, en Meteoritos y en la Atmósfera Solar

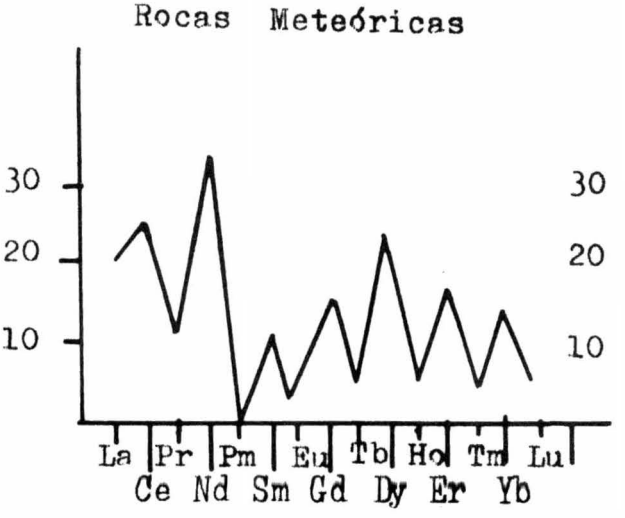
Elemento	Rocas Igneas		Meteoritos		Atm. Solar	
	g/ton	% de Atomos de Si	g/ton	% de Atomos de Si	100 mg m^2	% de Atomos de Si
La	18.53	0.00128	1.58	0.000208	0.008	0.00017
Ce	46.1	0.00321	1.77:	0.000232:	0.04	0.0008
Pr	5.53	0.000389	0.75	0.0000964	0.0006:	0.000012:
Nd	23.9	0.00162	2.59	0.000331	0.016	0.0003
Pm	presencia inestable		-		presencia inestable	
Sm	6.47	0.000419	0.95	0.000115	0.005	0.000093
Eu	1.06	0.000068	0.25	0.000028	0.004:	0.000074:
Gd	6.36	0.000394	1.42	0.000165	0.002:	0.000036:
Tb	0.91	0.000056	0.45	0.000052	-	-
Dy	4.47	0.000269	1.80	0.000203	0.006:	0.0001:
Ho	1.15	0.000068	0.51	0.000057	inestable	
Er	2.47	0.000144	1.48	0.000163	0.0002:	0.000003:
Tm	0.20	0.0000115	0.26	0.000029	0.0005:	0.000008:
Yb	2.66	0.000149	1.42	0.000150	0.0016:	0.000026:
Lu	0.75	0.000037	0.46	0.000048	0.0016:	0.000026:

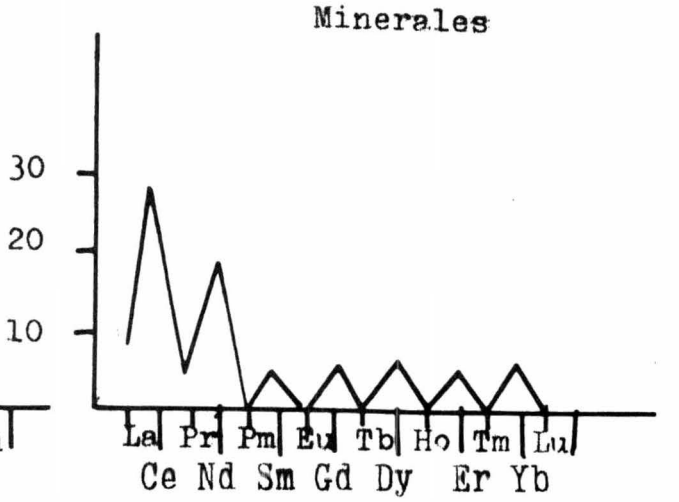
Nota : = valor incierto

Abundancia atómica de las Tierras Raras en:









" YACIMIENTOS EN MEXICO ,

SU LOCALIZACION "

Yacimientos de Tierras Raras en México.

No es gran cosa lo que hasta la fecha se ha logrado en materia de descubrimientos referentes a tierras raras dentro del territorio mexicano. En concreto, hasta antes de la investigación de las pegmatitas -- del estado de Oaxaca no se había descubierto específicamente ningún depósito mineral que contuviera elementos así clasificados. Su presencia en las pegmatitas de Santa Ana y La Crisis se ha confirmado con toda - certeza gracias a los resultados de los análisis espectrográficos practicados en los laboratorios del servicio geológico del Museo Nacional de los Estados Unidos.

El mineral más importante en México que contiene las tierras - raras es la alanita que se presenta en forma de cristales tubulares y - generalmente alterados en su superficie por óxidos ferrosos de color amarillo (limonita), etc., que forma una capa hasta de 2 milímetros cubriendo a la alanita de color amarillo brillante, dura y quebradiza. Los cristales tubulares referidos varían en tamaño desde pocos centímetros hasta 5 centímetros. El mineral pesado, muestra fractura irregular y semi-- concoidal. Por su color, se le llama localmente brea negra mineral y - se encuentra ocupando grietas, formando rosetas, o bien, rodeando cristales de pertita. Este tipo de mineral se ha localizado en las zonas intermedias y de los respaldos de las pegmatitas. Al efectuarse los análisis necesarios se obtuvieron los siguientes resultados:

	% de T. R.
1) Muestra promedio representativa de un terreno	1.2 a 3.65
2) Muestra de alanita	19.8 a 22.30
3) Muestra de fergusonita	16.5 a 20.56

Con las porciones de las muestras anteriores, analizadas químicamente, se hicieron tres análisis espectrográficos en los laboratorios - del servicio geológico de Estados Unidos, obteniéndose los siguientes resultados:

Muestra Núm.	Más de 10%	1.0 a 10.0%	0.1 a 1.0%	0.01 a 0.1%	0.001 a 0.01%	0.0001 a 0.0019%
1	Si,Al	Na,Fe, Zr.	Ca,Ti,Ce, Mg,Y, La,Nd	Mn,Th,Ba, Cd,Ga,Sr, Pb.	Yb,Lu,Sc, Cu.	Be
2	Ce,Si	Fe,Al, Ca,La.	Th,Nd,Mg,Mn, Gd,Ti,Y.	Pb,B,Sr, Yb.	Sc,Lu,Ba, Cu.	Be
3	Ti	Y,Nb, Fe,Si, Th,U, Al.	Er,Ca,As,Pb, Gd,Dy,Ba,Yb, Ce.	Lu,Mn,B, Tm,La,Sr, Zr.	Mg,Cu,Sc, Be.	

Como se puede observar, las pegmatitas se han localizado principalmente en Oaxaca, Guerrero y Puebla, dentro de una gran superficie integrada por rocas metamórficas de grano grueso que ofrecen un amplio - campo para las investigaciones geológico-económicas sobre minerales que contienen tierras raras.

Los minerales de alanita encontrados en las pegmatitas de Oaxaca tienen altos contenidos de tierras raras y en especial de cerio, en un futuro ésta puede ser una fuente importante de producción de estos minerales en México.

No se conoce en México la existencia de arenas de monacita comercialmente explotables.

En la península de Baja California no se han llevado a cabo trabajos para determinar las regiones de mayores perspectivas, para la búsqueda de yacimientos de tierras raras, ni tampoco se han realizado trabajos de prospección de tierras raras en la zona.

Sin embargo se puede decir que el territorio de Baja California debe ser explotado cuidadosamente para la búsqueda de tierras raras, ya que además de condiciones geológicas favorables, en el territorio de la península se encuentra una mineralización polimetálica de: oro, plata, cobre, cinc, plomo, arsénico acompañados de estaño y wolframio en la zona norte de la península.

Este tipo de mineralización con estaño y wolframio están vinculados con frecuencia a la presencia de tierras raras.

DISTRIBUCION GEOGRAFICA DE LOS CRIADEROS DE URANIO:TIERRAS RARAS EN LA REPUBLICA MEXICANA.

U R A N I O ⊙

Baja California:

El Fenómeno y la Paz

Sonora:

Trincheras

Nacozari

Arcos

Chihuahua:

Placer de Guadalupe

Puerto del aire

Sinaloa:

Durango:

Mar Coneto

Mapimí

Zacatecas:

Villanueva

San Luis Potosí:

Guadalcazar

Guanajuato:

Cuatralva.

T I E R R A S R A R A S +

Oaxaca:

Inutechi +

Carbonera +

Zona de Suchiquitengo + ⊙

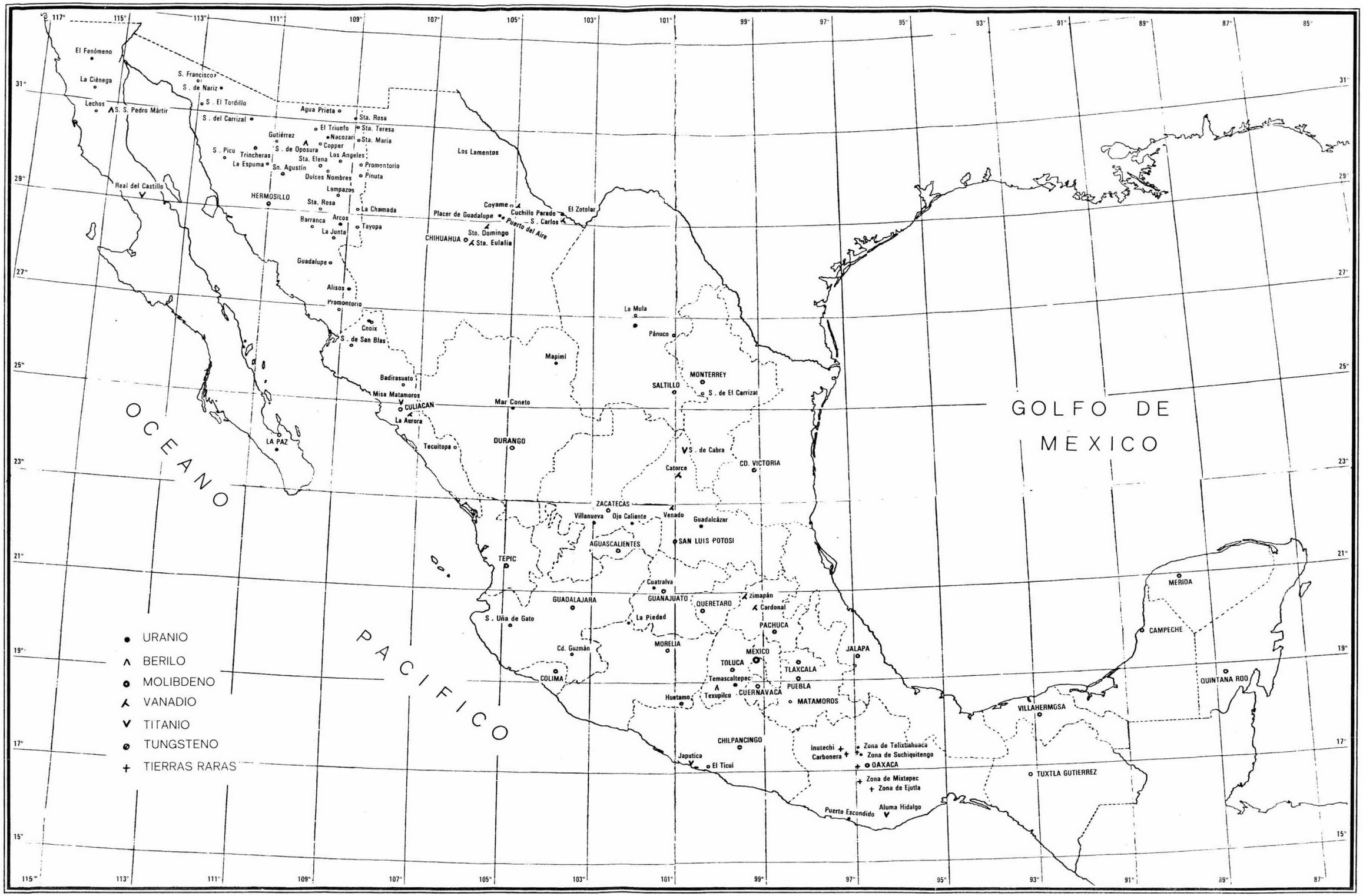
Zona de Telixtlahuaca ⊙

Oaxaca +

Zona de Mixtepec +

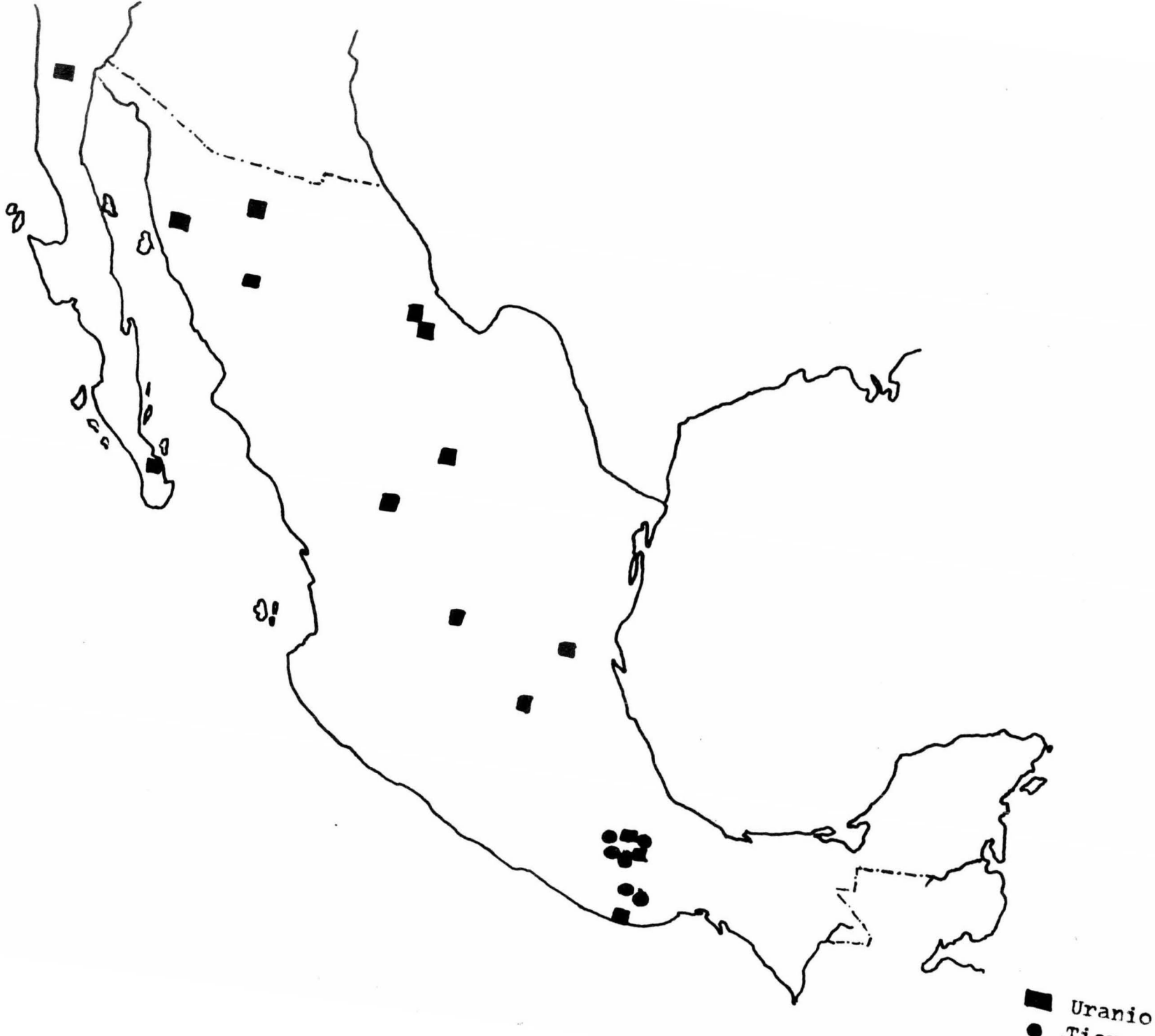
Zona de Ejutla +

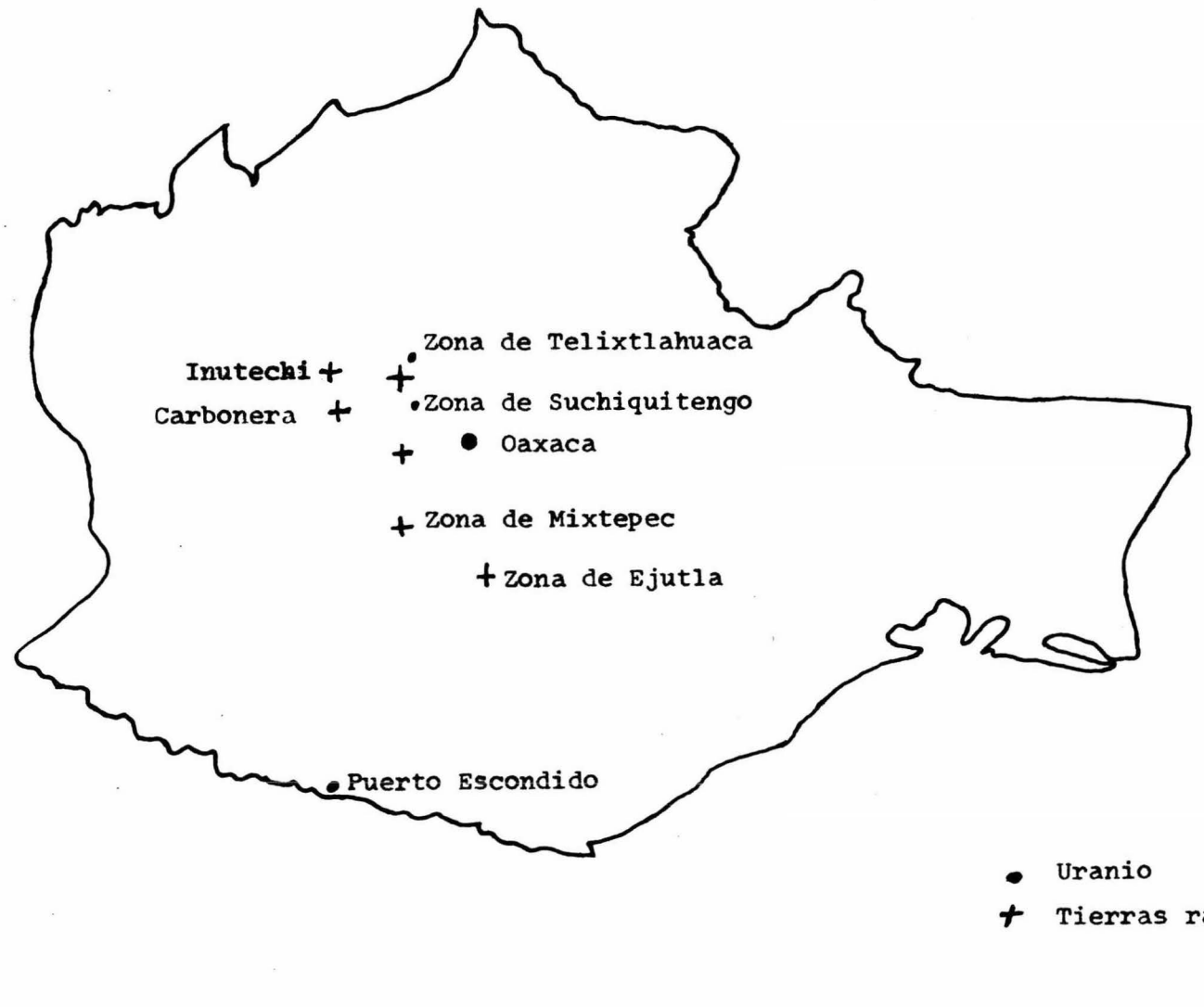
Puerto Escondido ⊙



DISTRIBUCION GEOGRAFIA DE LOS CRIADEROS DE URANIO, BERILO, MOLIBDENO, VANADIO, TITANIO, TUNGSTENO, TIERRAS RARAS EN LA REPUBLICA MEXICANA

200 0 200 400 600 800 1000 Kms.


Uranio


Zona de Telixtlahuaca
Inutechi
Carbonera
Zona de Suchiquitengo
Oaxaca
Zona de Mixtepec
Zona de Ejutla
Puerto Escondido
Uranio
Tierras raras

Las pegmatitas del estado de Oaxaca

A principios de siglo, ya se conocían las rocas pegmatíticas en México, principalmente en Sonora y en el Norte de Baja California, donde fueron estudiadas por algunos ingenieros del Instituto Geológico de México, por primera vez en nuestra historia minera, describiéndose en relación con minerales radioactivos. Por tanto, este tipo de investigaciones, recien iniciadas es bastante nuevo en México.

En la República Mexicana, existen grandes yacimientos de minerales radioactivos que contienen cantidades económicamente satisfactorias de uranio, los principales se encuentran en: Sonora, Coahuila, Oaxaca, Durango y San Luis Potosí.

En ciertos casos, los yacimientos muestran lunares o porciones mineralizadas que contienen cantidades muy pequeñas de mineral de uranio; unos cuantos kilogramos de alta ley. Otras veces el contenido de uranio de los yacimientos aparece como producto de importancia económica muy secundaria y mezclado con tierras raras, pero que, podría llegar a ser utilizable.

Finalmente, existen pegmatitas cuyo contenido de uranio es en extremo bajo, cuyas proporciones son totalmente antieconómicas para intentar su aprovechamiento comercial.

Por lo ya indicado y refiriéndose de manera general a las posibi

lidades de llegar a descubrir suficientes pegmatitas que contengan minerales de uranio y de tierras raras costeables para su explotación, vale la pena y es necesario llevar a cabo la exploración de las rocas metamórficas del estado de Oaxaca, que también poseen los estados de Guerrero y Puebla en sus regiones limítrofes con el de Oaxaca.

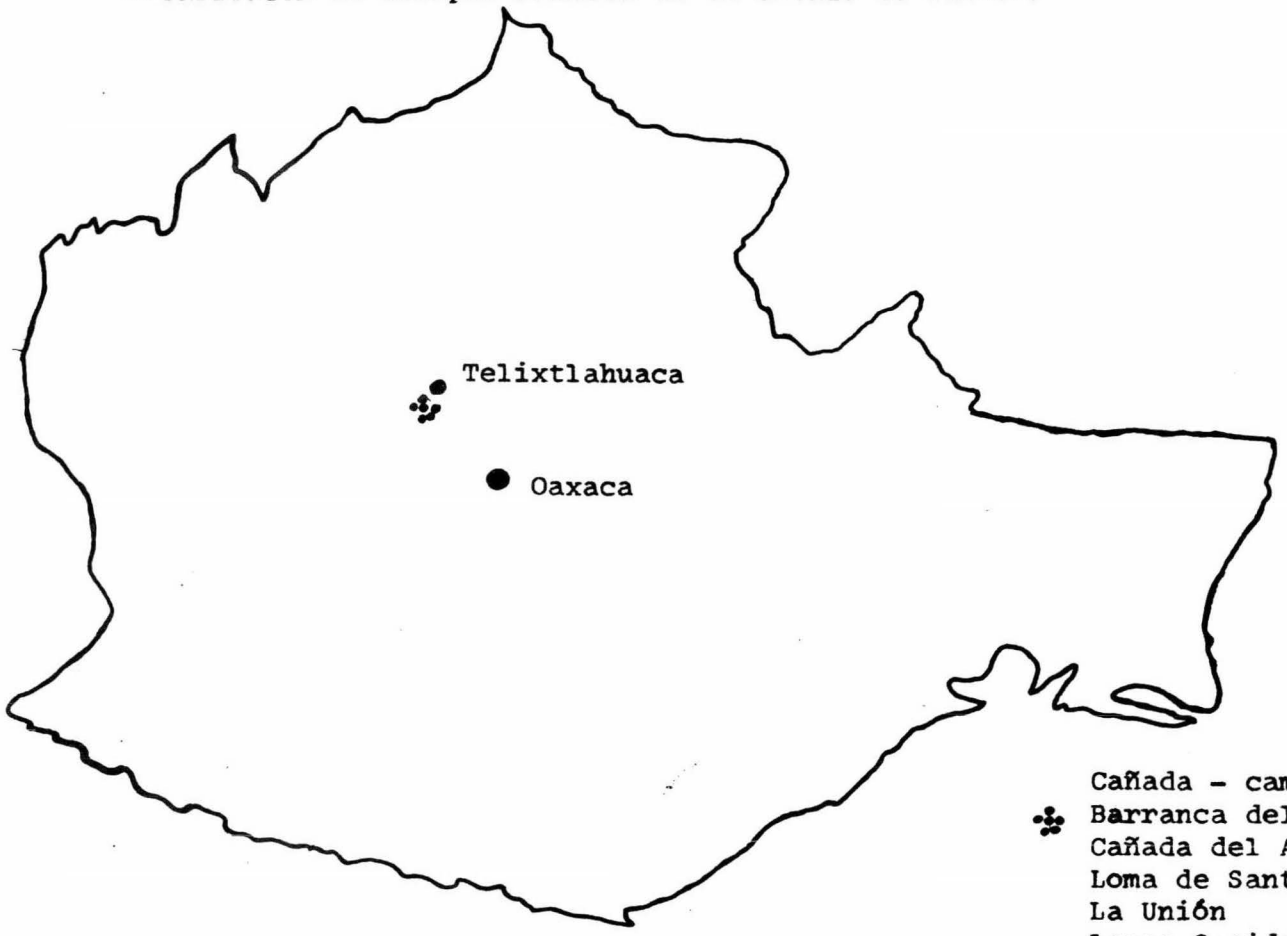
Los trabajos de campo deben de tener por mira el descubrimiento de mayor número de cuerpos capaces de rendir, en conjunto, la producción de minerales de uranio y tierras raras en la cantidad y calidad necesarias para cubrir los requerimientos actuales y futuros.

Dentro del municipio de Telixtlahuaca en el estado de Oaxaca, en una superficie de unos 9 kilómetros cuadrados, se han examinado 17 pegmatitas que podrían llamarse mayores, así como muchas pequeñas, en su mayoría diques pegmatíticos.

Los cuerpos examinados se encuentran, con excepción de uno, en la parte occidental de la Cañada del Maguey, en donde se operó de preferencia por tenerse descubiertas ya las pegmatitas, de las que se explotó o se estaba obteniendo feldespato.

De dichas pegmatitas, las de mayor importancia económica se localizan en: Cañada Camino, Barranca del Ocotal, Cañada del Aguacate, Loma de Santa Ana, La Unión y lomas occidentales de la Cañada del Maguey. (ver mapa).

Localizacón de cuerpos mineros en el estado de Oaxaca.



Cañada - camino
Barranca del Ocotal
Cañada del Aguacate
Loma de Santa Ana
La Unión
Lomas Occidentales de la Cañada del Maguey.

Aunque la mineralogía de las pegmatitas de Santa Ana y La Cri-- sis no es complicada por el número de sus especies mineralógicas, es - de todos modos, muy importante e interesante desde varios puntos de vis ta, principalmente económico y científico.

Los minerales encontrados en las pegmatitas de la región pueden separarse por su origen, en primarios y secundarios. Estos últimos se han derivado de los primeros. Los minerales primarios a su vez, deben de considerarse en dos grupos: los principales y los accesorios.

Los constituyentes principales de esas pegmatitas son aquellos que como el cuarzo y los feldespatos, vienen a ser los minerales más abun- dantes y mejor desarrollados, mientras que entre los accesorios, deben incluirse minerales como: ilmenita, alanita, fergusonita, etc., que aun- que de origen primario, por lo que respecta a su abundancia en la peg-- matita sólo ocupan un lugar de segundo orden.

Minerales.- Considerando en general los minerales encontrados - en todas las pegmatitas de la región de Telixtlahuaca, y principalmente - en Santa Ana y La Crisis, pueden reunirse de acuerdo a los grupos que pertenecen por su origen:

Minerales Primarios

Minerales Principales

Cuarzo

Ortoclasa

Pertita

Albita y Clevelandita

Minerales Accesorios

Berilio

Turmalina

Espodumena

Ilmenita

Tierras Raras

Fergusonita

Columbita

Muscovita

Minerales Secundarios

Micas:

Biotita

Vermiculita

Sericita

Arcillas

Caolín

Oxidos de fierro

Las pegmatitas se encuentran asociadas con muchas rocas plutónicas, pero más comúnmente con granitos, como es de esperarse si los granitos mismos son el resultado de la cristalización fraccionada de un

magma (líquido silíceo rico en álcalis y aluminio, que contiene agua y - otros volátiles).

Las pegmatitas graníticas contienen esencialmente cuarzo y feldespatos alcalinos, generalmente con muscovita y biotita, y por lo tanto son similares en composición al granito la diferencia esencial estriba tanto en la textura como en la forma que adoptan, ya que las pegmatitas son típicamente de grano muy grueso y de forma usualmente tabulares o tabulares con estructura zonada.

Muchas pegmatitas son química y mineralógicamente simples, pero las complejas son espectaculares por su contenido de elementos raros y minerales poco comunes, motivo por el cual han sido intensamente estudiadas.

Las pegmatitas son económicamente importantes y se trabajan por minerales industriales tales como feldespato, muscovita, flogopita, turmalina y cuarzo, lo mismo que por minerales usados como materia prima - para extraer elementos raros como el berilio, niobio, tántalo, litio, tungsteno y en general las llamadas tierras raras.

Producción de Minerales Metálicos

Producto	Lugar mexicano en la producción mundial	Producción actual 1 2 3 4 5	Reservas conocidas 6 7 8 9 10	Reservas potenciales 11 12 13
Uranio	-----	x	x	x
Torio	-----	x	x	x
Tierras Raras	-----	x	x	x

Nota:

x = escala nacional

y = escala mundial

1 = muy importante

2 = importante

3 = mediana

4 = reducida

5 = nula

6 = muy considerables

7 = considerables

8 = suficientes para las necesidades internas

9 = insuficientes

10 = desconocidas

11 = considerables

12 = limitadas

13 = desconocidas

Usos principales de las Tierras Raras.

Elemento: lantano.

Compuesto: ciertas sales de lantano

Propiedad: son sensibles a las radiaciones roja e infrarroja.

Uso: como activadores

Compuesto: óxido de lantano

Propiedades: actúa compensando la temperatura, las propieda-- des dieléctricas y permeables de ciertas composiciones cerámicas a base de titanato de bario; incrementa la profundidad de foco y la abertura de objetivos fotográficos.

Uso: en capacitores (mejorando los resultados a base de titanato de bario); se le usa también en vidrios ópticos no-silíceos utilizados en la fabricación de objetivos fotográficos de gran calidad.

Otros compuestos de lantano pueden substituirse por el ytrio - cuando se desea obtener buenos rendimientos espectrales.

Elemento: cerio

Compuesto: hidróxido de cerio

Propiedad: buen agente oxidante

Uso: decoloración de vidrio

Compuesto: algunas sales de cerio

Propiedad: impiden la coagulación de la sangre

Uso: en medicina.

Compuesto: oxalato de cerio

Propiedad: preventivo de náuseas

Uso: en medicina.

Compuesto: óxido de cerio

Propiedades: presenta una gran dureza; previene el ennegrecimiento en lentes fotosensibles originados por la radiación de materiales radioactivos.

Usos: se le usa como catalizador y en lentes fotosensibles usados como protección en el manejo de materiales altamente radioactivos, por su gran dureza se le usa en el pulido de vidrios para espejos, placas para recubrimiento para tubos de televisión, cristales de cuarzo, así como en el pulido de lentes óptico-oftálmicos (esto representa un mercado considerable del orden de 680,000 a un millón de kilogramos al año). Existen varios tipos diferentes de óxidos pulidores de tierras raras que se fabrican como los llamados pulidores de vidrio al alto cerio que contienen cerca de un 90% de CeO_2 (fabricado por calcinación del hidróxido a una temperatura de 800 a 1,000°C); estos óxidos se encuentran en el mercado con los nombres de "Cerox", "Rareox" (óxidos de cerio y tierras raras respectivamente que contienen de 45 a 48% de CeO_2); aunque su costo es considerablemente mayor que el del aluminio o el de sílice, pulen con mayor rapidez produciendo superficies mejor pulidas. La mayor parte de lentes oftálmicas se pulen en la actualidad por este procedimiento.

Compuesto: cerio en forma metálica

Propiedades: incrementa la dureza, la conductividad térmica y - la eléctrica, mejora las características a altas temperaturas con respecto a la resistencia mecánica y corrosiva.

Uso: se adiciona en pequeñas cantidades a aleaciones de Cr-Ni haciéndolos más durables; es usado en materiales magnéticos permanentes.

Compuesto: mischmetal (este término es utilizado para denotar las combinaciones de los elementos de las tierras raras en forma metálica, es decir como aleaciones conteniendo aproximadamente un 50% de - cerio).

Propiedad: incrementa la dureza y mejora la resistencia al impacto, mejora la ductibilidad y la capacidad para soldar acero es un buen agente reductor y desulfurador.

Usos: en aleaciones hechas a partir de mischmetal con pequeñas cantidades de aluminio o magnesio, el ferrocerio es una aleación de mischmetal con fierro; es también utilizado como agente desulfurador de ferroaleaciones, ya que los óxidos y productos sulfurados se encuentran en cantidades apreciables; el mischmetal contrarresta el efecto de ciertos metales como el plomo, samario, aluminio y otros los cuales impiden - la nodulación del grafito en hierros colados: el uso más grande del mischmetal se encuentra en la manufactura de piedras de gran resistencia para encendedores las que contienen un 70% de éste, siendo el resto fierro.

Elemento: praseodimio

Compuesto: sales de praseodimio

Propiedad: son reductoras y buenos agentes decolorantes del -- hierro oxidado contenido en el vidrio, son de color verde.

Uso: en objetos de fantasía, en adición al vidrio hace resaltar los colores individuales de éste, la adición debe ser de una pureza de - 95% mínima para obtener los resultados deseados.

Compuesto: praseodimio en forma metálica

Uso: en la fabricación de materiales magnéticos.

Elemento: neodimio

Compuesto: sulfoisonicotinato de neodimio

Propiedad: impide la coagulación de la sangre

Uso: como preventivo de la trombosis.

Compuesto: óxido de neodimio.

Propiedades: buen agente reductor y decolorante, es tan eficiente como algunos masers cristalinos.

Usos: es usado en lasers y masers, en disolventes de hidróge- no-libre que contienen neodimio u otros óxidos en solución; es usado en cerámica y en porcelana para producir colores de tono pastel y permantes en la cerámica, el incremento de selenio con óxido de neodimio per

mite mejorar e incrementar el color rojo disminuyendo la proporción del óxido.

Compuesto: algunas sales de neodimio

Propiedad: buenos reductores y agentes decolorantes, son rojas.

Uso: en objetos de fantasía así como en vidrio, aunque su costo es relativamente elevado, producen colores muy hermosos y presentan dicroismo, como en el caso del praseodimio su adición al vidrio debe ser de una pureza mínima del 95% para obtener buenos resultados.

Compuesto: neodimio en forma metálica.

Propiedad: Incrementa la dureza, la conductividad térmica y la eléctrica, mejora las características a altas temperaturas con respecto a la resistencia mecánica y corrosiva, y a las propiedades dieléctricas y - permeables.

Uso: en capacitores.

Compuesto: óxido de didimio.

Propiedad: a la aleación que consta en su mayor parte de neodimio y praseodimio es considerada comercialmente como metal-didimio. - Las bandas de absorción del neodimio y praseodimio en la región amarilla absorben eficazmente la luz del sodio.

Uso: por la anterior razón el óxido de didimio se utiliza en las gafas de los sopladores de vidrio y en ciertas gafas usadas en soldadu-- ras; con frecuencia se hacen lentes coloreados, protectores de la luz solar los cuales contienen pequeñas cantidades de sales de didimio; las lentes oftálmicas que contienen neodimio acentúan los colores de las señales: rojo, amarillo y verde; y a la vez son eficaces protectores de la luz solar.

Elemento: promecio

Propiedad: No se encuentra libre en la naturaleza, sino en trazas pequeñas de minerales de uranio como fragmentos de la fisión espontánea del uranio. Es radioactivo, sus isótopos son inestables con vidas medias cortas, por lo cual actualmente no se reportan usos de dicho elemento.

Elemento: samario

Compuesto: óxido de samario

Propiedad: incrementa y mejora ciertos tipos de aceros.

Uso: Se adiciona en varillas de control de acero inoxidable que se usan en poderosos reactores nucleares.

Compuesto: ciertas sales de samario

Propiedad: son sensibles a las radiaciones roja e infrarrojas.

Uso: como activadores.

Compuesto: samario en forma metálica

Propiedad: su facilidad a ser fabricado en polvo, permite ser - empacado densamente dando una densidad de flujo final a la saturación - del material masivo.

Uso: en materiales magnéticos de reciente uso.

Elemento: europio

Compuesto: óxido de europio

Propiedad: incrementa dureza y mejora ciertos aceros.

Uso: se adiciona a varillas de control de acero inoxidable usadas en reactores nucleares.

Compuesto: ortovanadato de ytrio y europio

Propiedad: es una substancia luminiscente que su brillo se incrementa linealmente con la densidad de corriente del rayo, dando un -- brillo más extenso.

Uso: en tubos de televisión a color, produciendo colores unifor_

mes y contrastables.

Compuesto: ciertas sales de europio.

Propiedad: sensibilidad a radiaciones roja e infrarroja.

Uso: como activadores.

Elemento: gadolinio

Compuesto: algunos compuestos de gadolinio

Uso: en el campo electrónico tiene aplicación en lasers; en el - campo de las micro-ondas se le usa en "filtros de ruido" permitiendo la detección a muy bajos niveles de intensidad.

El gadolinio puede substituirse por el ytrio cuando se quiera obtener altos rendimientos espectrales.

El gadolinio es el elemento que tiene mayor capacidad para absorber neutrones, y por esta razón puede utilizarse en el control de - reactores nucleares.

Compuesto: gadolinio en forma metálica

Propiedad: imparte al titanio una resistencia mayor a la tensión, incrementa la dureza, la conductividad término y la eléctrica, mejora las características a altas temperaturas con respecto a la resistencia mecánica y corrosiva.

Uso: la aleación gadolinio-titanio es usada en reactores de absorción y de blindaje.

El gadolinio en combinación con otros óxidos forma una estructura de cristal sintético de color rojo.

Usos Generales

Los demás elementos que integran el grupo de los lantánidos no poseen usos específicos, sino como compuestos de tierras raras en general.

Los principales compuestos de las tierras raras que se expenden en el comercio son: los cloruros, hidróxidos, fluoruros, óxidos y carbonatos.

Los fluoruros y óxidos de las tierras raras se utilizan en los núcleos de los carbones, del alumbrado por arco, en reflectores; la luz producida por dichos arcos es superior a la del sol por lo que se les emplea en la industria cinematográfica.

Los cloruros se aplican como activadores (catalizadores) en algunas reacciones, por ejemplo la adición de cloruros de tierras raras en - la descomposición térmica de la gasolina da como resultado un mayor rendimiento.

Los cloruros y acetatos de las tierras raras se utilizan en la impermeabilización de telas con jabones insolubles de estos elementos: como

dichos jabones no son fácilmente atacados por los álcalis, son más seguros para este uso que los jabones de aluminio. Los secantes para pinturas formulados con jabones de tierras raras tienen aplicaciones especiales, particularmente para los acabados en caliente.

Los hidróxidos de las tierras raras se usan en pequeñas cantidades en la decoloración, y en cantidades mayores se utilizan como absorbentes de la luz ultravioleta.

Se siguen investigando y desarrollando nuevos usos de las tierras raras, sobre todo con el advenimiento de la tecnología nuclear, y es de esperar que en pocos años los usos y la demanda de estos elementos sean mayores a los presentados en este trabajo. (ciertos elementos tienen su valor ya aprobado en algunas aplicaciones nucleares).

Usos principales de las Tierras

Raras en la industria de México.

a) En Metalurgia:

En la elaboración de aleaciones resistentes a la oxidación; en -- aleaciones con magnesio para aumentar su resistencia e incrementar la - vida de elementos caloríficos; en la fabricación de aceros especiales, aleaciones para aviación, etc.

b) En industria vidriera:

Como colorantes

c) En industria electrónica:

En la fabricación de televisores a color y en aparatos de microondas.

Las ferritas de tierras raras son muy importantes, así como las sales de gadolinio y tantalo en la fabricación de masers.

d) En industria nucleoenergética:

Para el control de neutrones térmicos y neutrones lentos; para - la construcción de reactores (el ytrio es inerte al uranio fundido a altas temperaturas); además el torio y el selenio se usan como fuentes portátiles de rayos X; con el Pm^{147} se han fabricado pequeñas baterías atómicas.

Usos de los elementos de las Tierras Raras

Elemento	I	II	III	IV	V
La	34,14,24	14,24,34	25,25	34,25	34,14,24,35,25
Ce	34,14,24	34,14,24	25,35	34,25	34,14,24,35,25
Pr	14,24	34,14,24	25,	34,25	34,14,24,35,25
Nd	14,24	34,14,24	25,	34,25	34,14,24,35,25
Pm'	---	-----	---	-----	----- '
Sm	14,24	14,24	25,	34,25	34,14,24,35,25
Eu	14,	34,14	---	-----	34,14,35
Gd	14,24	14,24	25,	34,25	14,24,34,35,25
Tb	14,	14,	---	-----	14,24,35
Dy	14,	14,	---	34,	14,24,35
Ho	14,	14,	---	34,	14,34,35
Er	14,	34,14,24	---	34,	34,14,24,35
Tm	14,	14,	---	-----	34,14,24,35
Yb	14,	14,	---	34,	34,14,35
Lu	14,	14,	---	-----	14,34,35

Nota:

I = refinación de petróleo
II = vidrio,pulido y decoloración
III = piedras, aleaciones diferentes
IV = Componentes eléctricos y electrónicos
V = instrumentos ópticos, en metalurgia, cerámica, lasers, aplicaciones nucleares,televisión,investigaciones y otros.

1 = mezcla natural
2 = mezcla especial
3 = elemento individual
4 = en forma de compuesto
5 = en forma de metal

C A P I T U L O I I

A .- Obtenciones industriales

B .- Importación de metales de las tierras raras.

C .- Causas por lo que no se extraen ni procesan en México.

Obtención Industrial de Tierras Raras.

El proceso industrial de los concentrados de monacita consiste inicialmente en una digestión con ácido sulfúrico o sosa caústica, posteriormente una separación del torio y de otros elementos y finalmente la recuperación de los compuestos de las tierras raras como un grupo en estado puro.

Proceso ácido.- En el proceso ácido, los minerales de monacita son concentrados finamente, después son mezclados con ácido sulfúrico - concentrado en calderas de hierro, posteriormente son calcinados bajo - condiciones de concentración y temperatura controlados, el torio y los - elementos de las tierras raras son disueltos en forma de sulfatos en --- agua y las impurezas insolubles son separadas por filtración.

El torio es precipitado a partir de la solución en que se encuentra, y se separa; subsecuentemente los elementos de las tierras raras - son también precipitados ya sea como sulfatos dobles insolubles con solución de sulfato de sodio, o bien son precipitados como oxalatos de tierras raras con ácido oxálico.

Las sales dobles se hacen reaccionar con hidróxido de sodio, el - hidróxido resultante es posteriormente tratado con ácido clorhídrico para formar el cloruro correspondiente.

Los oxalatos son convertidos a óxidos por ignición.

Los procesos ácidos son adaptables a una gran variedad de minerales de tierras raras.

De cualquier modo este proceso presenta serios problemas de corrosión y pasos adicionales durante el proceso.

Proceso alcalino.- En el proceso alcalino los concentrados de monacita son finamente molidos y se hacen reaccionar con una solución concentrada, en caliente, de sosa caústica.

En la reacción, los hidróxidos de los elementos de las tierras raras y torio son poco solubles y el trifosfato de sodio remanente en la solución es recuperado por medio de cristalizaciones a partir del filtrado.

Los hidróxidos son lavados y disueltos en ácido clorhídrico, son sujetos después a una neutralización parcial para permitir la separación del hidróxido de torio de la solución que contiene los cloruros de las tierras raras.

Los cloruros de las tierras raras pueden ser recuperados por evaporación precipitando los hidróxidos; o bien la solución puede pasar directamente a través de intercambio iónico para obtener individualmente los elementos de las tierras raras.

Este método es usado en algunas plantas químicas en: Francia, - India y Brasil. Su uso es simple y permite la separación de mezclas - puras de concentrados de tierras raras fácilmente durante el proceso y tener el trifosfato de sodio como un subproducto. De cualquier modo el

proceso es más costoso que el proceso ácido y no es aplicable a una -- gran variedad de minerales.

Otros procesos.- En el tratamiento de los óxidos múltiples del - mineral euxenita, la cloración ha sido usada para convertir los constituyentes a cloruros.

La extracción con solventes es después usada para remover los - cloruros de tántalo, niobio y los elementos de las tierras raras del residuo de la cloración.

Otra técnica efectiva para la recuperación de metales a partir de la euxenita es por fusión con sulfato de amonio seguida de una lixiviación con agua.

Otra técnica ha sido usada para los concentrados de euxenita, la cual consiste en una digestión con ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico o - mezcla de los dos (éste último da mejores resultados).

En Finlandia, los compuestos de las tierras raras son extraídos a partir de apatitas. Han sido reportados depósitos de apatitas en la - península de Kola en Rusia conteniendo grandes potenciales de reserva - de óxidos de tierras raras, y que en plantas químicas de Rusia y Polonia se han recuperado éstos óxidos durante la producción de ácido fosfórico y fertilizantes.

Los procesos usados incluyen la descomposición con ácido nítrico concentrado, sales de sílice y ácidos fluorosilícicos con nitrato de sodio,

filtración posterior, y precipitación de los fosfatos de las tierras raras a partir del filtrado con una neutralización parcial con amoniaco, disolución de los concentrados de las tierras raras en ácido nítrico y una - purificación final por precipitación en forma de oxalatos.

Separación de los elementos de las tierras raras.

Todos los datos referidos en este capítulo, han sido tomados de - industrias extranjeras, dado que México todavía no posee ninguna.

Muchas sales comerciales de tierras raras poseen una concentración semejante al mineral tratado.

La extracción con solventes y por medio de intercambio iónico -- son los métodos más usados comercialmente para la separación de los - elementos, de las tierras raras. Una o ambas técnicas son usadas por todas las compañías que producen compuestos de tierras raras.

Otros métodos usados para la separación de dichos elementos son: cristalización fraccionada por evaporación, reacciones térmicas donde se incluye fusión y volatilización.

Separación en forma metálica.

El método más común para la preparación de cerio y mischmetal es por electrólisis de los cloruros anhidros de las tierras raras a 900°C, usando hierro como cátodo y varilla de grafito como ánodo. El metal -

fundido se acumula al fondo.

Otros métodos electrolíticos que han sido empleados incluyen electrólisis de óxidos y fluoruros en mezcla fundida; electrólisis a partir de electrolitos fundidos de metales de bajo punto de fusión tales como el Zn y el Cd, y electrólisis acuosa con cátodos de Hg.

También es usada la reducción metalotérmica de los compuestos de las tierras raras con Li, Na, K y Mg para obtener los metales.

Se ha reportado que el samario, europio y el yterbio pueden ser obtenidos por la reducción de sus óxidos con otros metales de las tierras raras, circonio o mischmetal.

La purificación de los metales de las tierras raras se ha logrado por varios métodos tales como destilación y electrólisis del estado sólido.

Han aportado y continúan aportando grandes cantidades de dinero para las investigaciones sobre tierras raras, tanto la industria como instituciones educacionales y de investigación, fundaciones privadas, agencias federales y gobiernos extranjeros.

La compañía "Lindsay Light" conocida ahora como "Rare Division

Earth of American Potash and Chemical Cosp." fue en un principio la industria pionera en desarrollar usos para los materiales de las tierras raras.

El advenimiento de la tecnología nuclear ha incrementado el interés por estos elementos. Varias instituciones están trabajando con la Comisión de Energía Atómica, tales como "The Ames Laboratory" donde han descubierto técnicas de intercambio iónico, y se ha investigado la destilación de los metales de las tierras raras. Otras instituciones han efectuado investigaciones sobre: la extracción con solventes, extracción por electrólisis acuosa, propiedades físicas de los metales, el comportamiento de compuestos de tierras raras en absorbedores de neutrones, el uso de materiales de tierras raras en lasers, en materiales termoeléctricos, en semiconductores, etc. La compañía "Molybdenum Corp. of America" ha cooperado con el estudio de la bastnesita.

Todos los aspectos referentes a las investigaciones de tierras raras se discuten en conferencias periódicas desde 1960 en Estados Unidos, donde se hace énfasis en la importancia de las tierras raras en diversos campos de la investigación.

Obtención industrial de tierras raras, por el método de "The Molybdenum Corp." (Molycorp.)

Esta compañía ha propuesto, probado y usado un método para producir metales de las tierras raras por la reducción directa de sus óxidos.

Este método se ha llevado a nivel comercial en celdas electrolíticas.

Por medio de esta técnica se espera se reduzca el costo de producción en la manufactura de los metales de las tierras raras que promoverá una mayor producción de usos industriales, que hasta la fecha se ha visto limitada por el alto precio de los productos elaborados.

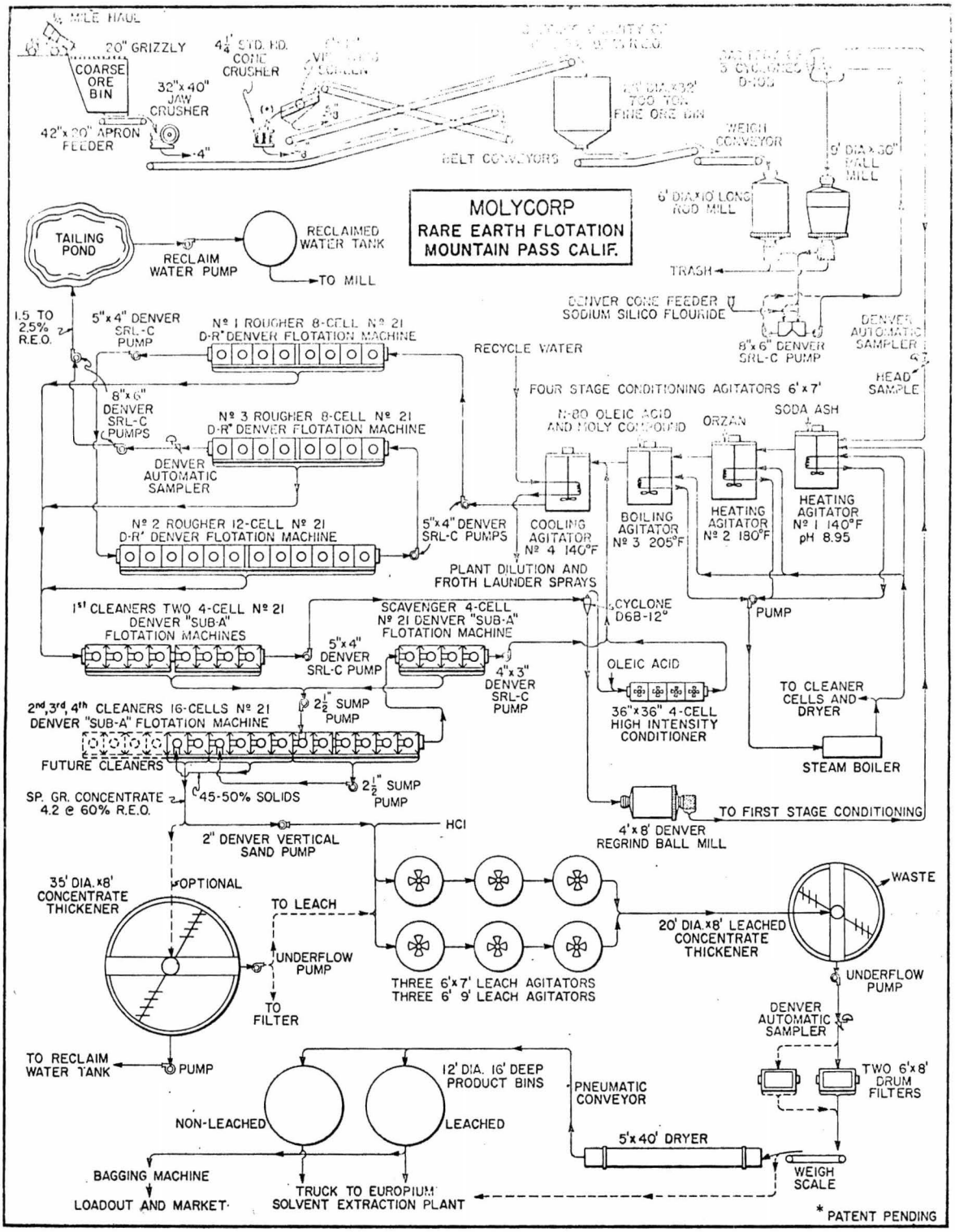
La Molycorp es la planta más grande en el mundo, donde se concentran la mayor cantidad de tierras raras, se localiza a 15 millas al - suroeste de Las Vegas, Nevada a 1,428.5 m sobre el nivel del mar, en la región montañosa del desierto de Mojave en San Bernandino, California.

Esta planta química, facilita la producción de óxido de europio altamente puro como producto primario junto con concentrados de óxidos - de cerio, lantano, praseodimio y neodimio, y un concentrado de samario y europio.

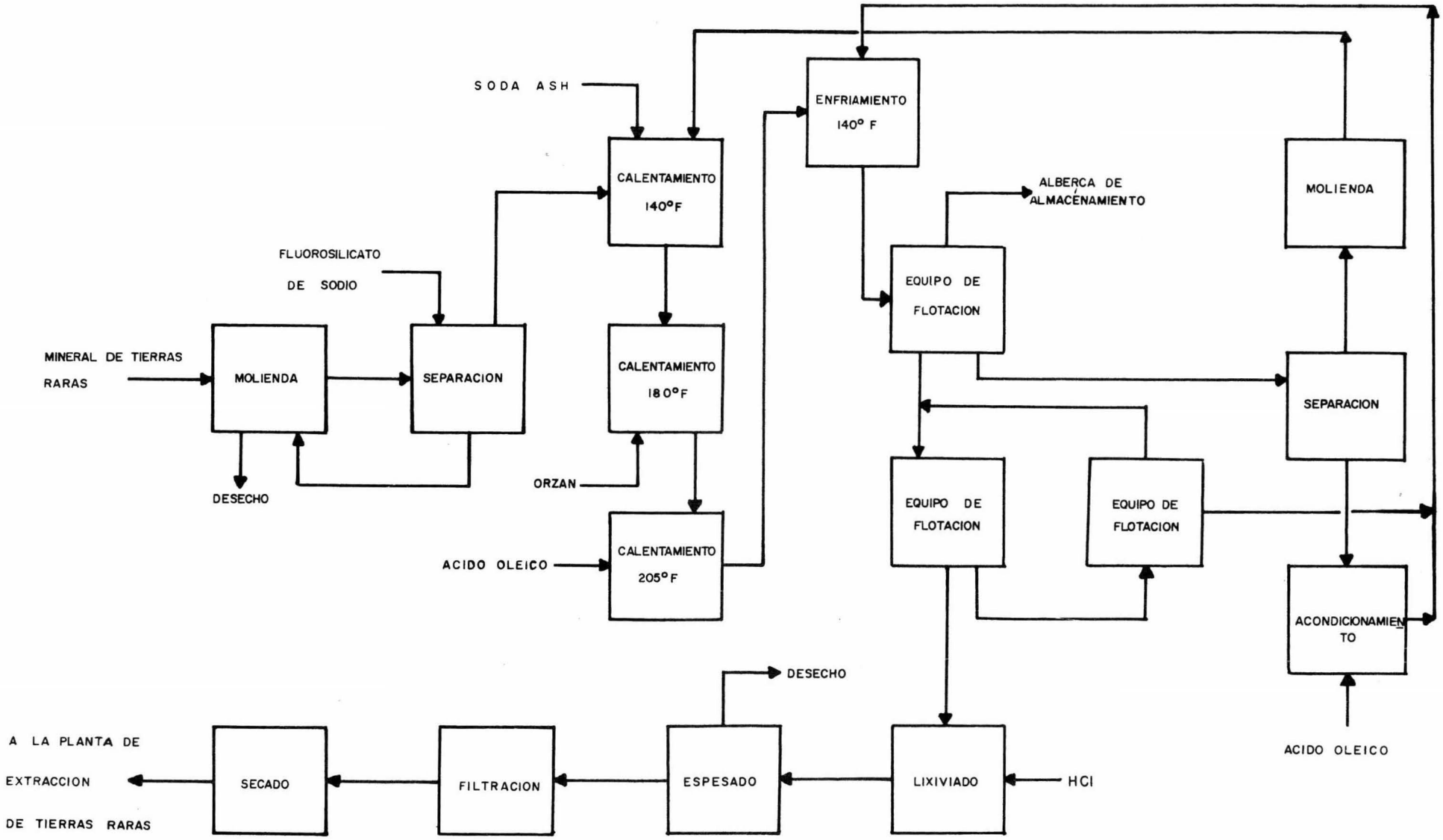
El mineral del cual se parte fue descubierto en 1949 cerca de la

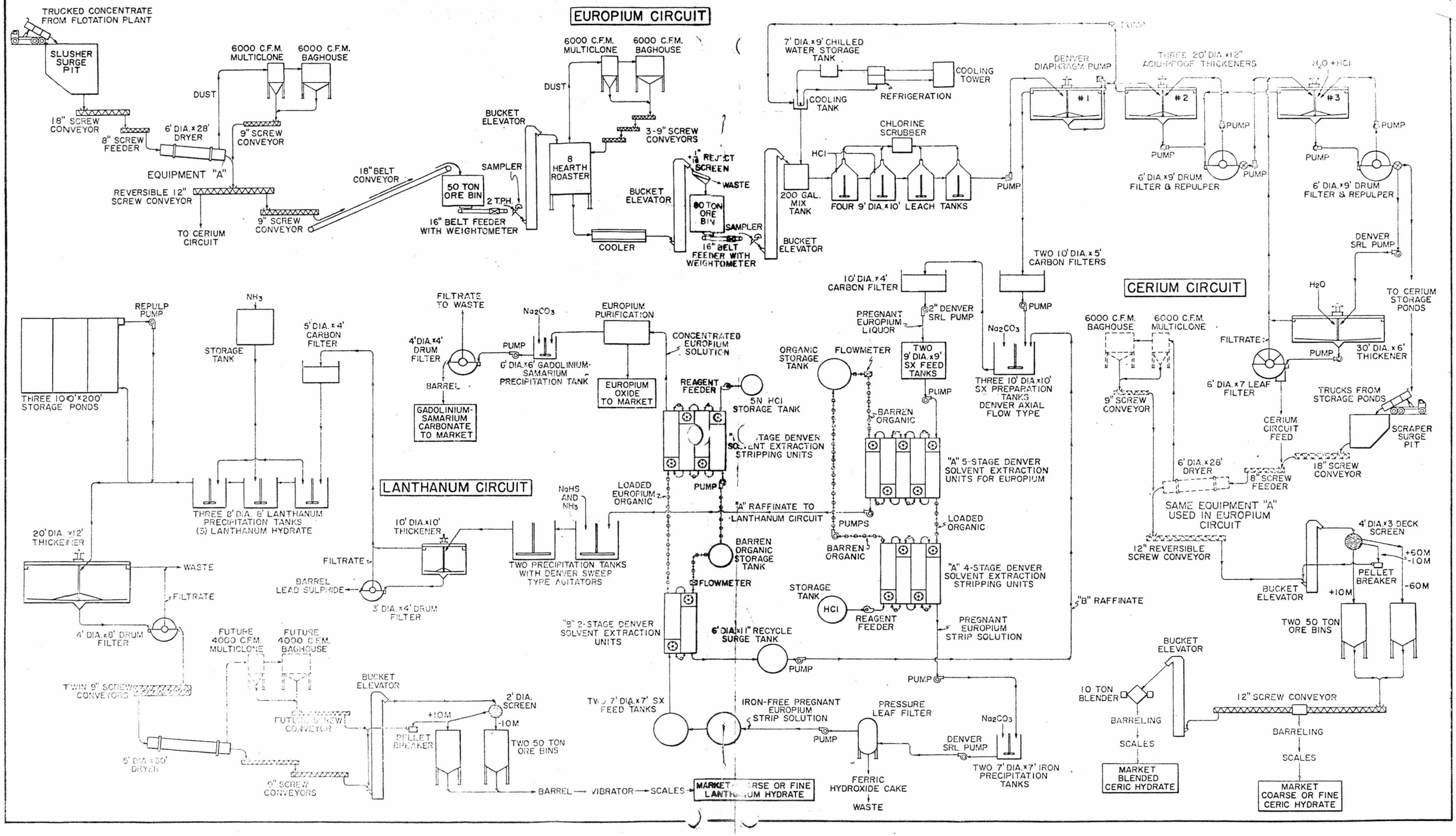
mina de oro "sulfide Queen", de la cual se aprovechó equipo para el proceso de flotación durante 15 años, lo que facilitó la demanda del mercado que ha ido en aumento.

El diagrama (1) ilustra los pasos más importantes del proceso.

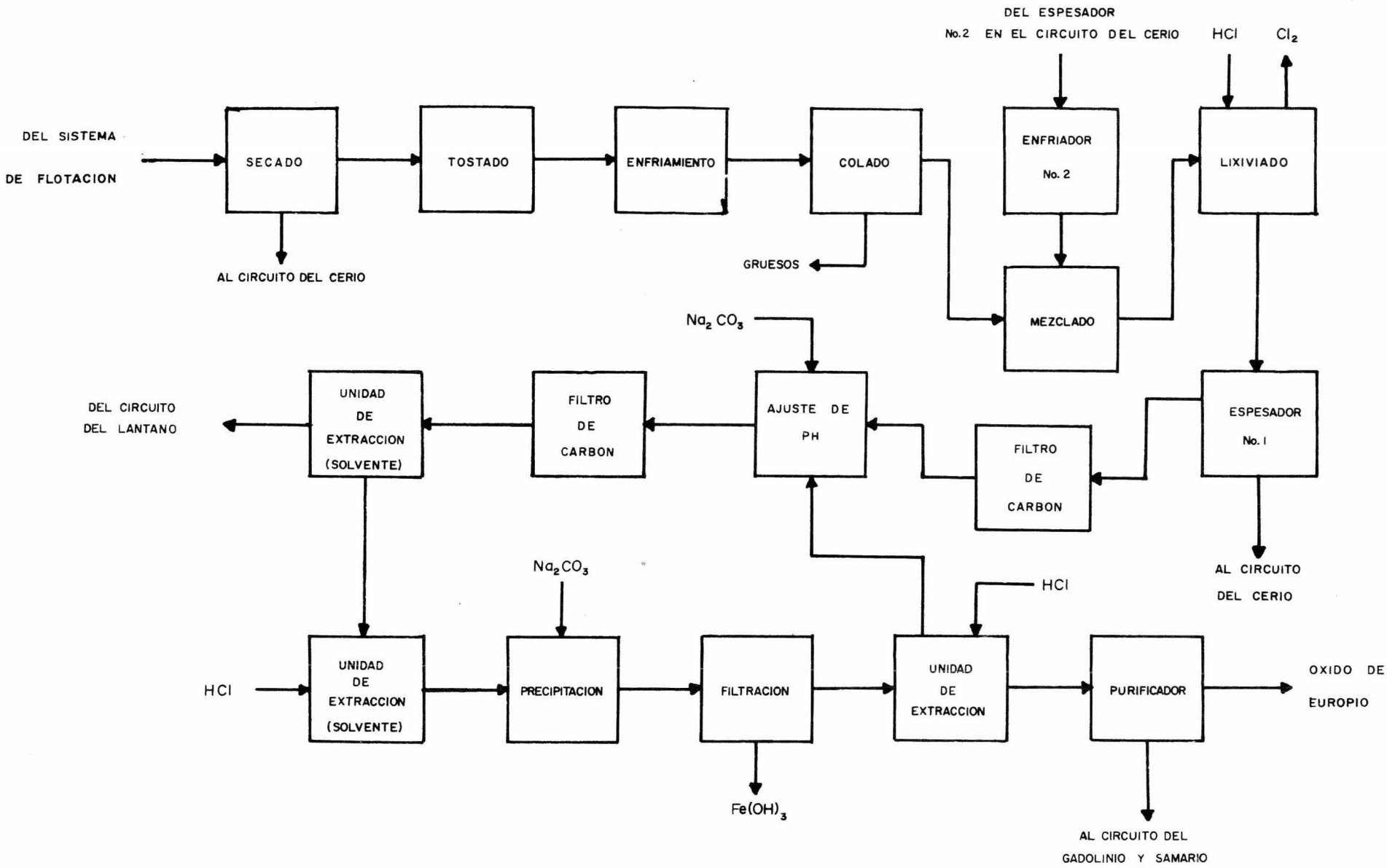


DECO TREFOIL, AUGUST-SEPTEMBER-OCTOBER, 1966

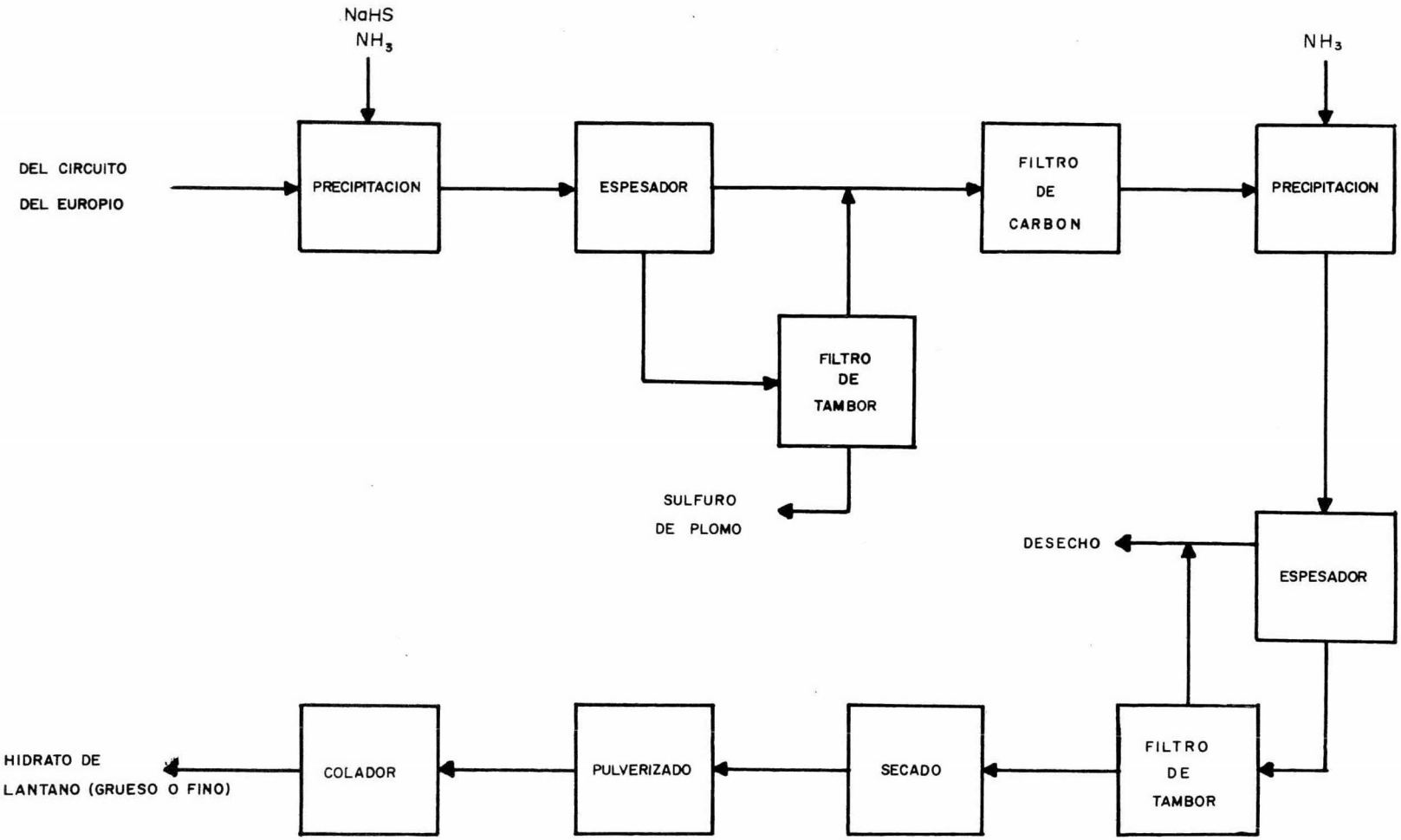

SODA ASH
ENFRIAMIENTO 140° F
CALENTAMIENTO 140°F
ALBERCA DE ALMACENAMIENTO
MOLIENDA
FLUOROSILICATO DE SODIO
EQUIPO DE FLOTACION
MINERAL DE TIERRAS RARAS
MOLIENDA
SEPARACION
CALENTAMIENTO 180°F
SEPARACION
DESECHO
ORZAN
EQUIPO DE FLOTACION
EQUIPO DE FLOTACION
ACIDO OLEICO
CALENTAMIENTO 205°F
ACONDICIONAMIENTO
DESECHO
A LA PLANTA DE EXTRACCION DE TIERRAS RARAS
SECADO
FILTRACION
ESPESADO
LIXIVIADO
HCl
ACIDO OLEICO



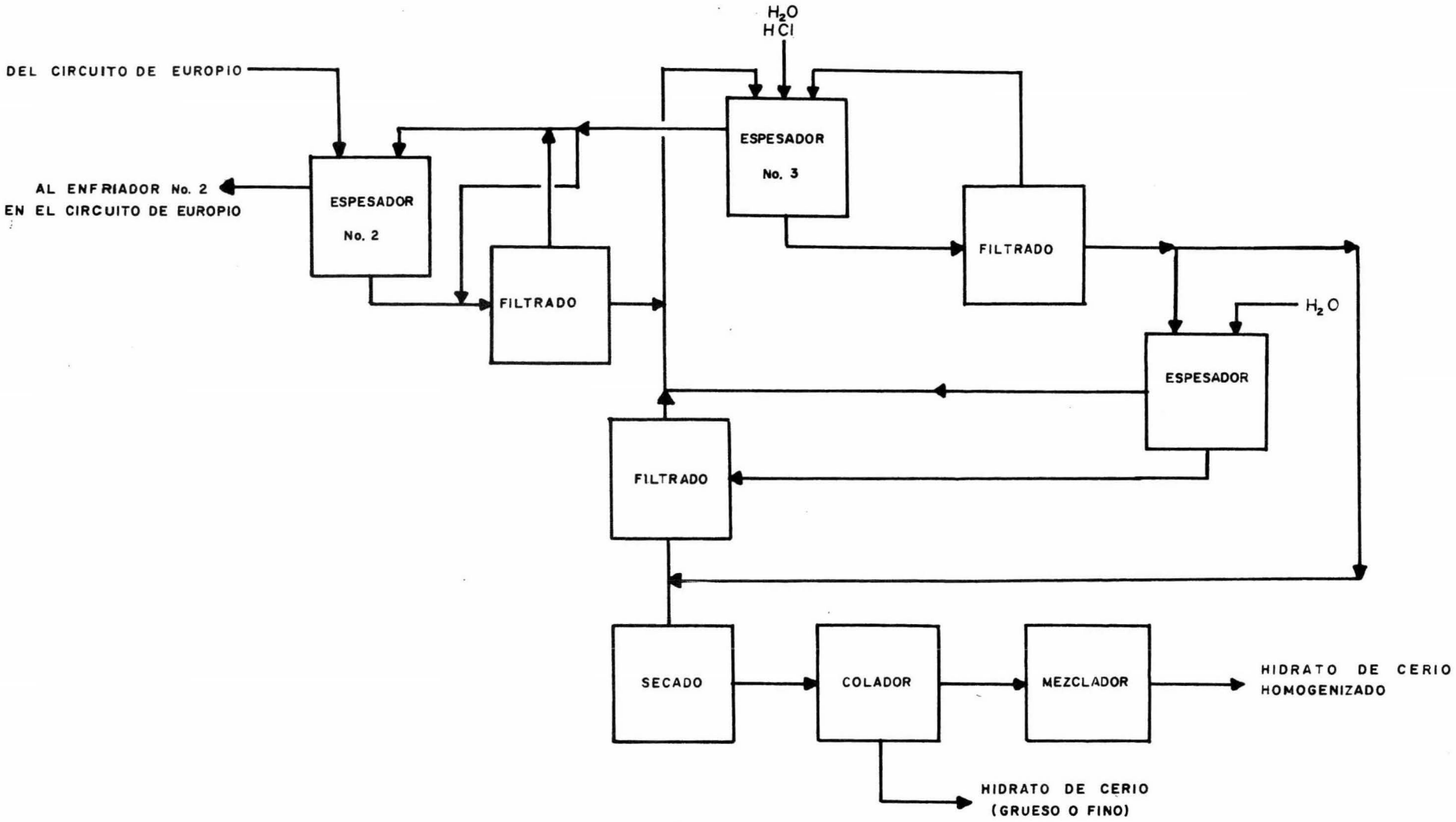
DECO TREFOIL, NOVEMBER-DECEMBER, 1967



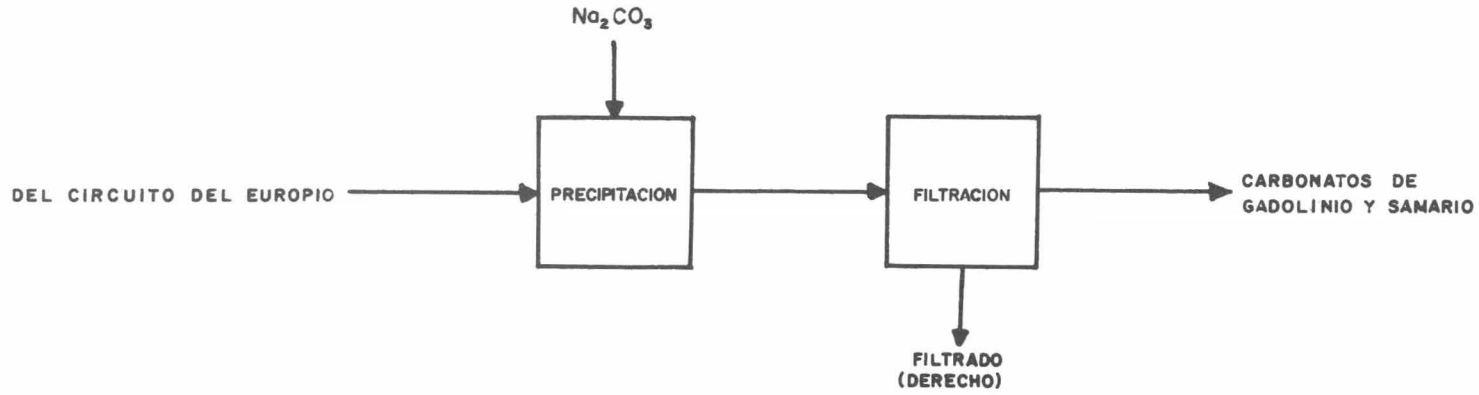
CIRCUITO DEL EUROPIO



CIRCUITO DEL LANTANO



CIRCUITO DEL CERIO



CIRCUITO DEL GADOLINIO Y SAMARIO

INFORMACION SOBRE LA IMPORTACION DE METALES DE TIERRAS RARAS QUE EFECTUA EL PAIS

CUADRO ESTADISTICO QUE CONTIENE DICHA INFORMACION Y QUE ABARCA LOS AÑOS DE

1968 - 1974

IMPORTACION NACIONAL DE METALES DE TIERRAS RARAS (INCLU-- YENDO YTRIO Y ESCANDIO).

AÑOS	KILOGRAMOS	VALOR (PESOS)
1968	463	225 892
1969	542	22 375
1970	1 678	82 185
1971	43	4 665
1972	26	2 880
1973	48	5 558
1974 (Enero-Sep.)	48	5 936

Fracción Arancelaria 28.05.c.001

Fuente: Anuario estadístico del Comercio Exterior. S.I.C.

Causas por las que no se extraen ni procesan en México

Por los datos de las importaciones de metales de las tierras ra-- ras de 1968 a 1974 se puede deducir, que su uso es muy limitado y el valor de la importación correspondiente de 1974 es aproximadamente de -- $6,000, por lo que no se justificaría el gasto de instalación de una planta que, como se puede suponer por el diagrama de flujo presentado en este - capítulo, sería sumamente costoso.

CAPITULO III

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE TIERRAS RARAS POR BLOQUE

a) LOCALIZACION EN LA TABLA PERIODICA

b) ESTUDIO COMPARATIVO DEL BLOQUE "f" CON RESPECTO AL BLOQUE "s" Y "d".

c) DATOS ESPECIFICOS DEL BLOQUE "f"

I N T R O D U C C I O N

El presente capítulo ha sido elaborado con observaciones y deducciones personales, basadas en el conocimiento, análisis y manejo general de los bloques "s", "p" y "d" ampliamente conocidos. Se vió la necesidad de elaborar este trabajo en vista de la poca información existente en libros y revistas, esperando que las conclusiones aquí aportadas sean de utilidad y que en el futuro sean mejoradas y ampliadas por los conocedores de la materia.

Localización en la Tabla Periódica.

Estudio comparativo de los bloques: s, d y f.

Bloque "s". Metales Alcalinos y Alcalinotérreos.

Los elementos alcalinos poseen una configuración electrónica exterior ns^1; los alcalino-térreos ns^2. Por poseer electrones de valencia en nivel s, ambas familias constituyen el bloque "s".

Bloque "d". Metales de Transición.

Su última capa de electrones se expande de 8 a 18 por la adición de electrones en el nivel d. La posición de este bloque en la tabla periódica generalmente es colocada entre los elementos del bloque "s" y el bloque "p".

Bloque "f". Elementos de las Tierras Raras y Actínidos.

Estos elementos están caracterizados por la entrada progresiva de los electrones en el nivel 4f, manteniendo un octeto completo de dos electrones 5s y seis electrones 5p. Este bloque generalmente se coloca en las tablas periódicas largas en una sección aparte.

Dado, que las propiedades de los elementos están muy relacionadas al nivel energético en donde se encuentran los electrones de valencia, se propone el uso de la tabla periódica de Bohor (Tabla 5), en la cual el bloque f, ocupa su lugar según el número atómico que les corresponde. Como se podrá observar a lo largo de este capítulo al estudiarla en esta forma, se facilita la deducción de su estado natural, propieda

des, métodos analíticos y usos.

Estado Natural de los Elementos.

Los elementos del bloque "s", no se encuentran libres en la naturaleza, así como los del bloque "f"; de los elementos del bloque "d" el Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt y Au se encuentran libres en su forma metálica.

Propiedades Físicas.

Para estudiar la variación de las propiedades físicas se ha escogido el sexto período, que comprende del $_{55}Cs$ al $_{80}Hg$ que es el único período que contiene a representantes de cada bloque y por consiguiente se puede apreciar mejor la periodicidad de sus propiedades. (Tabla 6).

Tabla 5

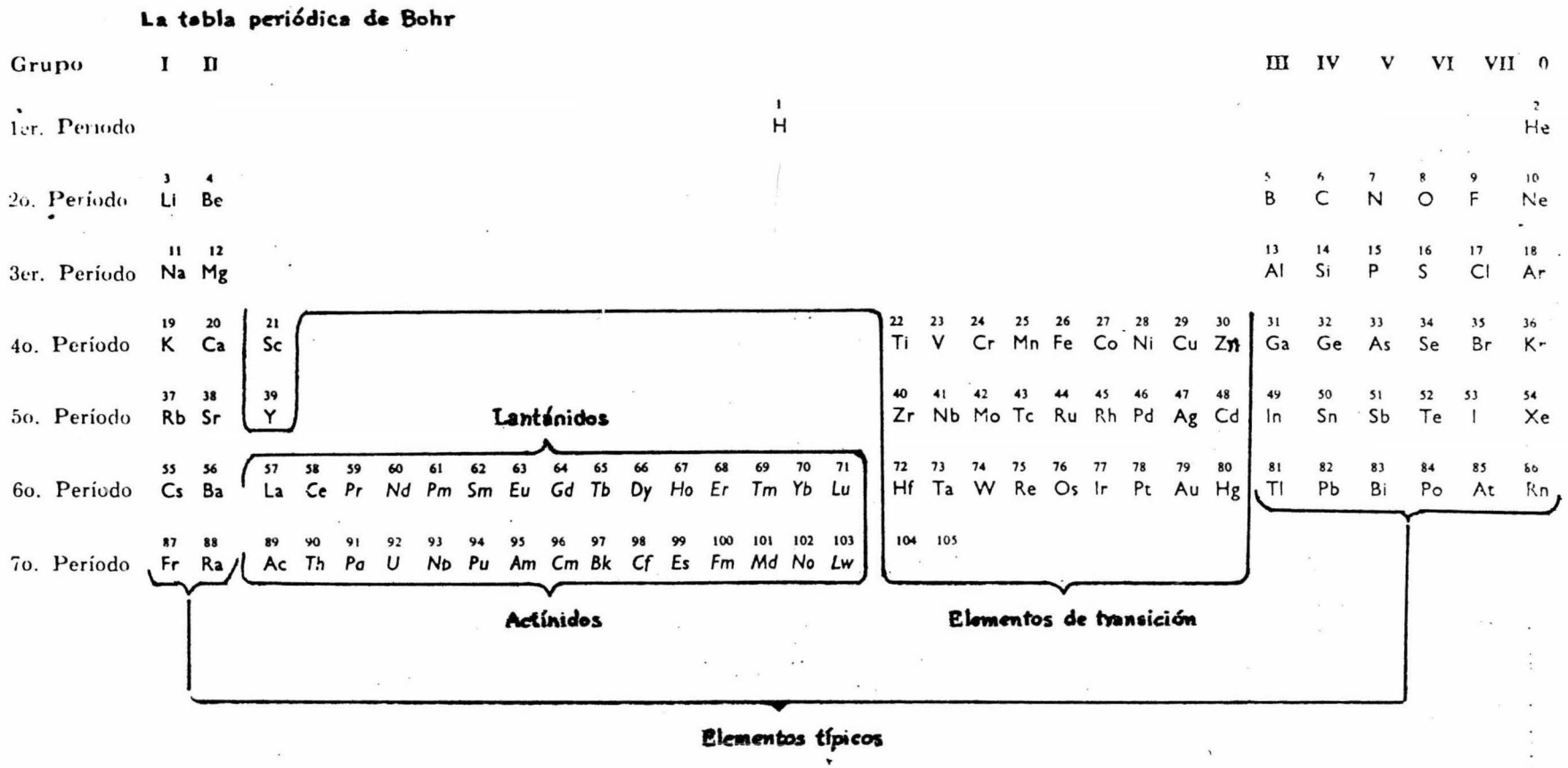


Tabla 5 La tabla periódica de Bohr.

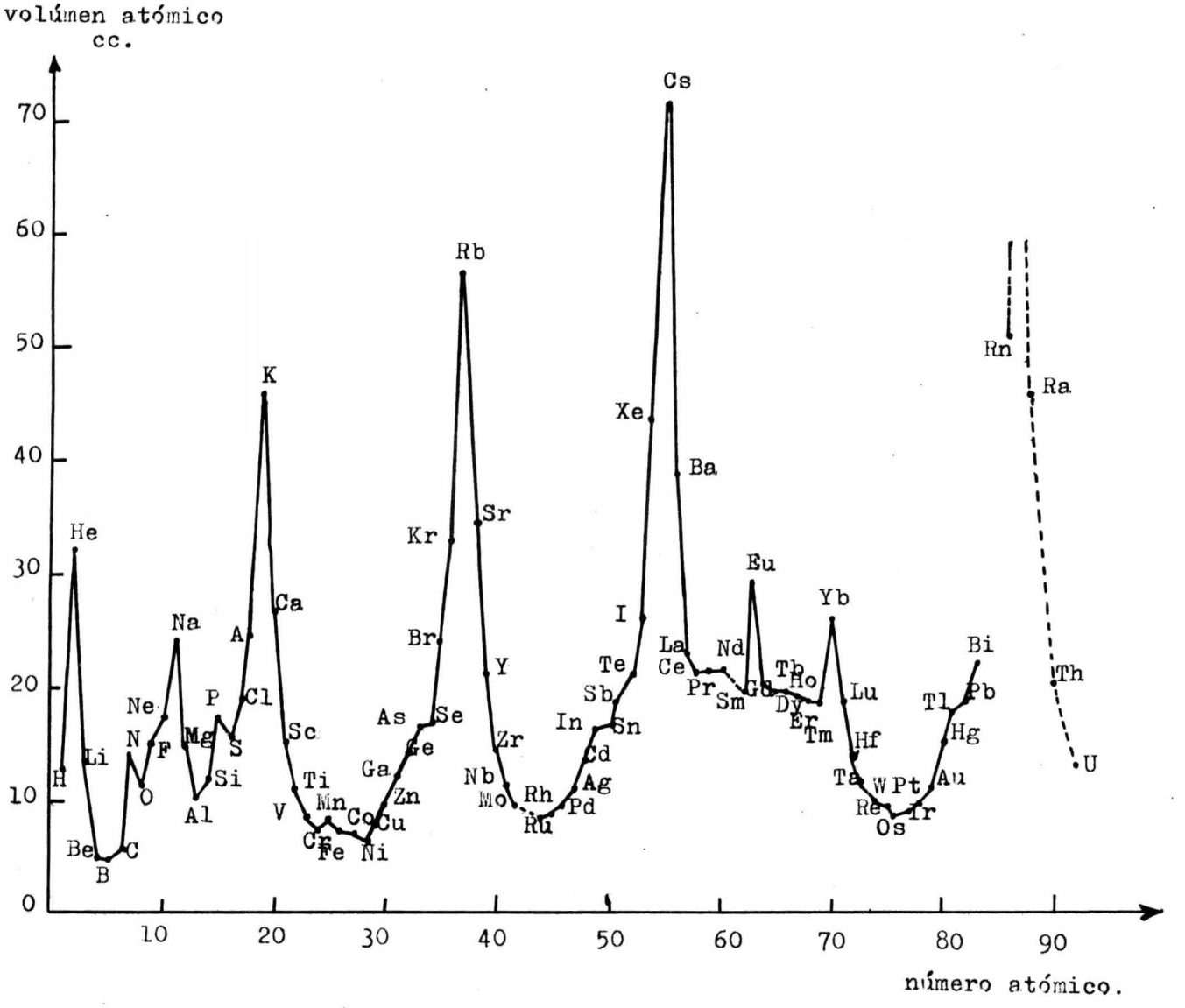
Tabla 6

	Configuración Electrónica	Peso Atómico	Tamaño	Radios (A°)		Potenciales (eV)			Estado de Oxidación	Electro-negatividad
				Iónico	Metálico	1o	2o	3o		
55 Cs	Xe $6s$	132.905	2.35	1.69	2.35	3.894	23.1	–	+1	0.86
56 Ba	Xe $6s^2$	137.34	1.98	1.35	2.22	5.212	10.004	–	+2	0.97
57 La	Xe $5d\,6s^2$	138.91	1.69	1.061	1.879	5.577	11.06	19.175	+3	1.08
58 Ce	Xe $4f\,5d\,6s^2$	140.12	1.65	1.034	1.820	5.47	10.85	20.20	+3,+4	1.06
59 Pr	Xe $4f^3\,6s^2$	140.907	1.65	1.013	1.828	5.42	10.55	21.62	+3,+4	1.07
60 Nd	Xe $4f^4\,6s^2$	144.24	1.64	0.995	1.821	5.49	10.72	–	+3	1.07
61 Pm	Xe $4f^5\,6s^2$	(147)	–	0.979	–	5.55	10.90	–	+3	1.07
62 Sm	Xe $4f^6\,6s^2$	150.35	1.66	0.964	1.804	5.63	11.07	–	+2,+3	1.07
63 Eu	Xe $4f^7\,6s^2$	151.96	1.85	0.950	1.984	5.67	11.25	–	+2,+3	1.01
64 Gd	Xe $4f^7\,5d\,6s^2$	157.25	1.61	0.938	1.801	6.13	12.1	–	+3	1.11
65 Ib	Xe $4f^9\,6s^2$	158.924	1.59	0.923	1.783	5.85	11.52	–	+3,+4	1.10
66 Dy	Xe $4f^{10}\,6s^2$	162.50	1.59	0.908	1.774	5.93	11.67	–	+3	1.10
67 Ho	Xe $4f^{11}\,6s^2$	164.930	1.58	0.894	1.766	6.02	11.80	–	+3	1.10
68 Er	Xe $4f^{12}\,6s^2$	167.26	1.57	0.881	1.757	6.10	11.93	–	+3	1.11
69 Tm	Xe $4f^{13}\,6s^2$	168.934	1.56	0.870	1.746	6.18	12.05	23.71	+3	1.11
70 Yb	Xe $4f^{14}\,6s^2$	173.04	1.70	0.858	1.939	6.254	12.17	25.2	+2,+3	1.06
71 Lu	Xe $4f^{14}\,5d\,6s^2$	174.97	1.56	0.850	1.735	5.426	13.9	–	+3	1.14
72 Hf	Xe $4f^{14}\,5d^2\,6s^2$	178.49	1.44	0.71	–	7.0	14.9	23.3	+4	1.23
73 Ta	Xe $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$	180.948	1.34	0.66	–	7.89	–	–	(+4),+5	1.33
74 W	Xe $4f^{14}\,5d^1\,6s^2$	183.85	1.30	0.65	–	7.98	–	–	(+2)(+3)+4,+5,+6	1.40
75 Re	Xe $4f^{14}\,5d^5\,6s^2$	186.22	1.28	0.63	–	7.88	–	–	(+3)+4(+5)+6,+7	1.46
76 Os	Xe $4f^{14}\,5d^6\,6s^2$	190.2	1.26	0.63	–	8.7	–	–	(+2)(+3)+4,+6,+8	1.52
77 Ir	Xe $4f^{14}\,5d^7\,6s^2$	192.2	1.26	0.63	–	9.1	–	–	(+2)(+3)+4,(+6)	1.55
78 Pt	Xe $4f^{14}\,5d^9\,6s$	195.09	1.29	0.63	–	9.0	18.563	–	+2,(+3)+4	1.41
79 Au	Xe $4f^{14}\,5d^{10}\,6s$	196.967	1.34	0.70	–	9.225	20.5	–	+1,+3	1.42
80 Hg	Xe $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$	200.59	1.44	0.69	–	10.437	18.756	34.2	+1,+2	1.44

	Pot. E° (cmf)	Estructura Cristalina	Densidad a 20°C (g/cm3)	P.F (°C)	P.E (°C)	Resistividad Eléctrica (°C)	Z *
55 Cs	2.92	BCC	1.89	28.5	671	20	2.11
56 Ba	2.97	BCC	3.51	714	1,140	60	2.77
57 La	2.52	d-HCP	6.14	921	3,457	61-80	3
58 Ce	2.48	FCC	6.67	799	3,426	70-80	4
59 Pr	2.46	d-HCP	6.77	931	3,512	68	4.3
60 Nd	2.43	d-HCP	7.00	1,021	3,068	65	4.95
61 Pm	2.42	-	-	1,168	2,700	-	5.60
62 Sm	2.41	rombohédrica	7.52	1,077	1,791	91	6.25
63 Eu	2.40	BCC	5.24	822	1,597	91	6.90
64 Gd	2.39	HCP	7.90	1,313	3,266	127	7.90
65 Tb	2.39	HCP	8.22	1,356	3,123	114	8.20
66 Dy	2.35	HCP	8.55	1,412	2,562	100	8.85
67 Ho	2.31	HCP	8.79	1,474	2,695	88	9.50
68 Er	2.29	HCP	9.06	1,529	2,863	71	10.15
69 Tm	2.27	HCP	9.32	1,545	1,947	74	10.80
70 Yb	2.26	FCC	6.96	819	1,194	28	11.45
71 Lu	2.25	HCP	9.84	1,663	3,395	60	12.45
72 Hf	2.70	HCP, BCC	13.29	2,230	5,200	35.5 (20)	13.1
73 Ta	0.81	BCC	16.65	2,996	5,427	13.6	13.75
74 W	0.09	BCC, complejo	19.3	3,410	5,930	5.5 (20°C)	14.4
75 Re	-0.251	HCP	21.04	3,170	5,630	19.14	15.05
76 Os	-0.85	HCP, CCP	22.61	3,050	5,020	8.12	15.70
77 Ir	-0.77	CCP	22.65	2,443	4,500	4.71	16.35
78 Pt	0.297	CCP	21.45	1,769.3	4,100	9.85	16.65
79 Au	-0.655	CCP	19.32	1,063	2.808	2.06	17.3
80 Hg	0.038			- 38			17.3

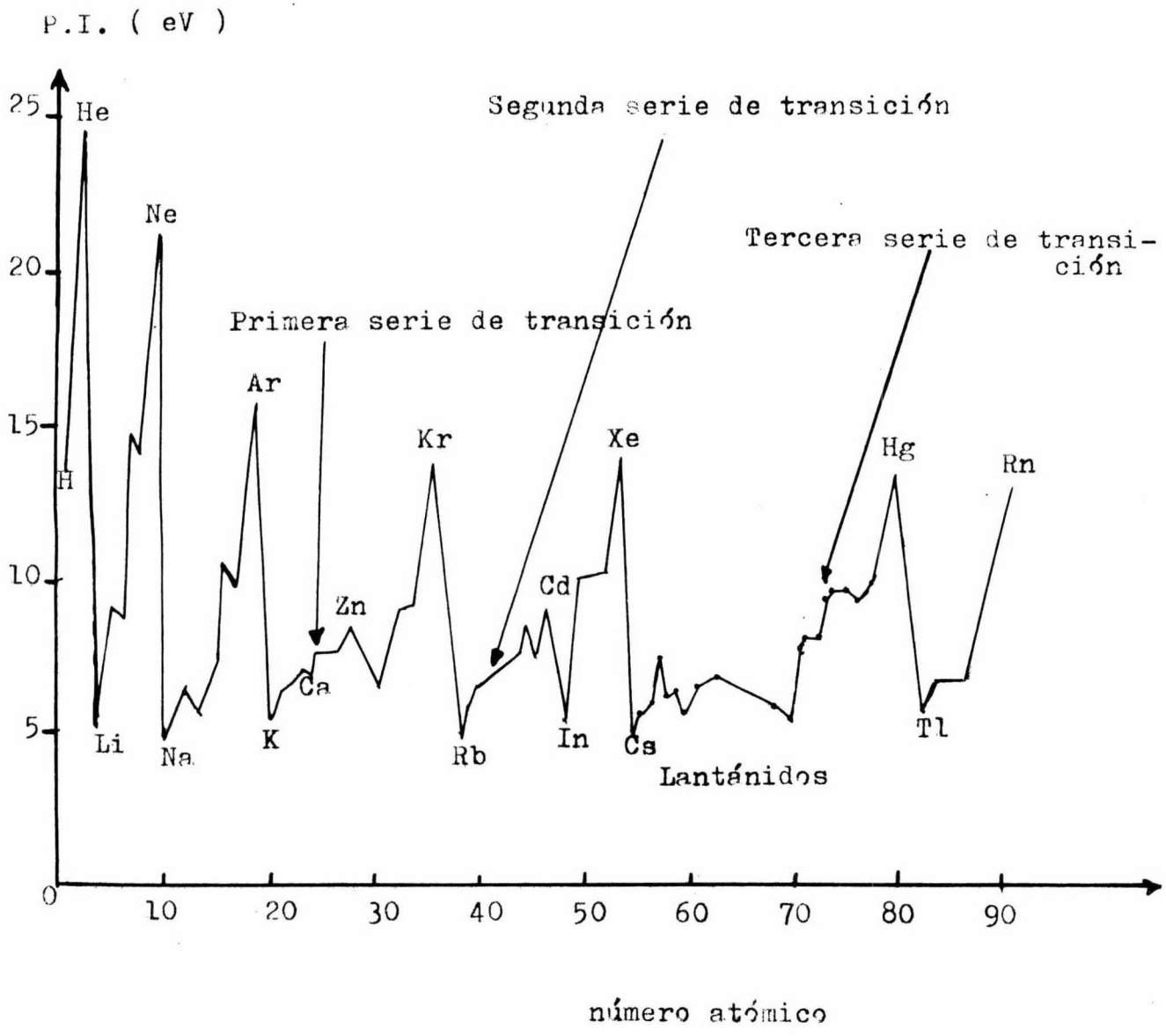
BCC = cuerpo cúbico centrado
HCP = paquete hexagonal cerrado
CCP = paquete cúbico cerrado
FCC = cara cúbica centrada

Volúmenes atómicos de los elementos.



Variación del potencial de ionización

con el número atómico.



Variación de la Carga Nuclear Efectiva. Gráfica (2).

En esta gráfica se puede observar la variación de la carga nuclear efectiva de los elementos del sexto período a medida que aumenta en número atómico.

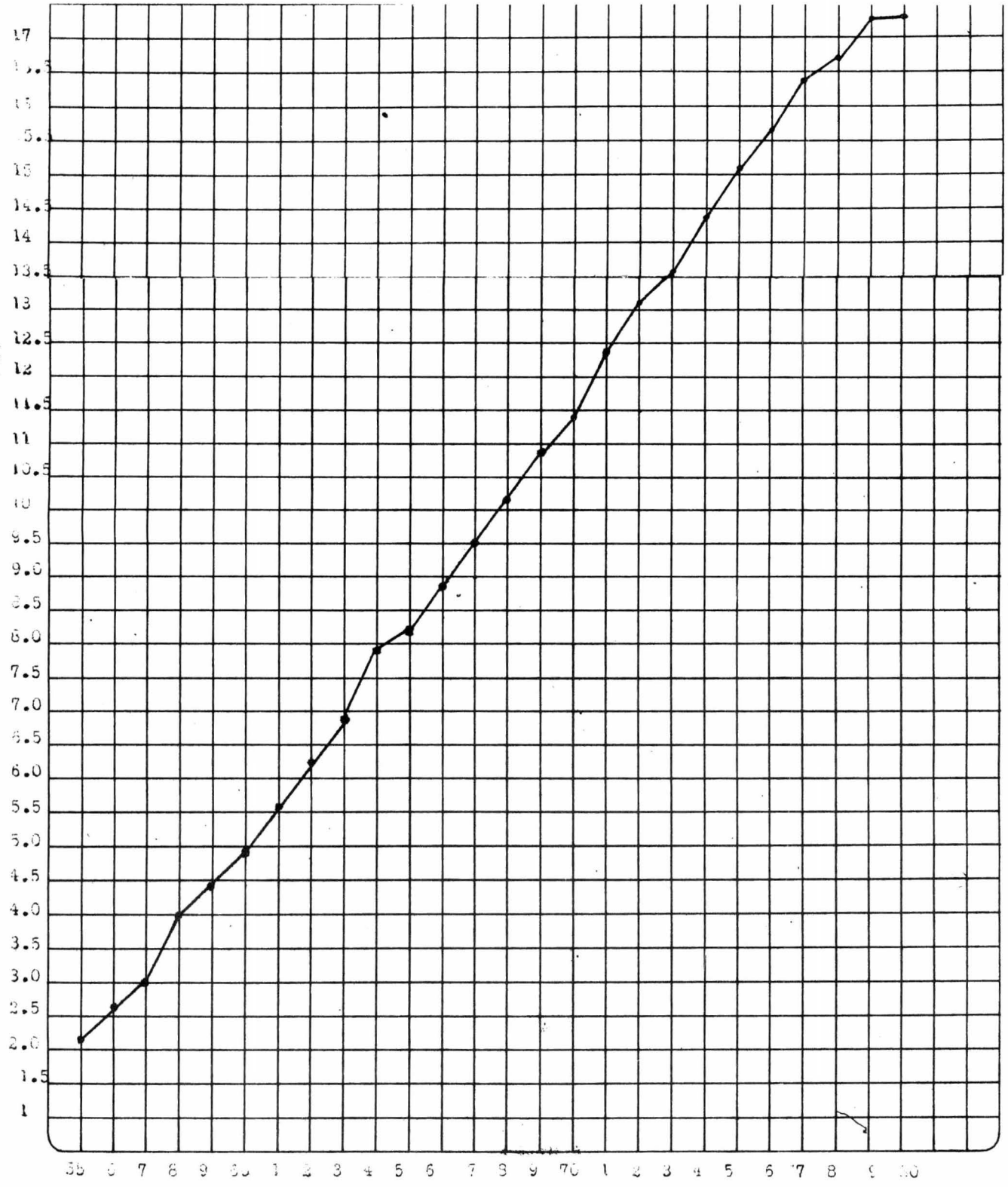
Se tomaron para el cálculo de las cargas nucleares efectivas para el bloque "s" el último electrón en el orbital "s"; para el bloque "d" el último electrón en el orbital "d" y para el bloque "f" el último electrón en el orbital "f", y los valores se determinaron aplicando las reglas de Slater.

Se observó un aumento casi constante en las cargas nucleares - - efectivas calculadas con variaciones despreciables tal como era de prever se, y siguiendo la regla general que en el mismo período de izquierda a derecha aumenta la carga nuclear efectiva.

También fue necesario calcular la carga nuclear efectiva para los lantánidos considerando el electrón de valencia en 6s, con objeto de tomar lo como base para el cálculo de electronegatividades según el método de Allred y Rochow observándose que la carga nuclear efectiva permanece - constante en todos ellos.

GRAFICA No. (2)

Variación de la Carga Nuclear Efectiva con respecto al Número Atómico.



Variación del Tamaño. Gráfica (3).

En esta gráfica se puede observar el tamaño en los elementos del sexto período, en relación con su número atómico.

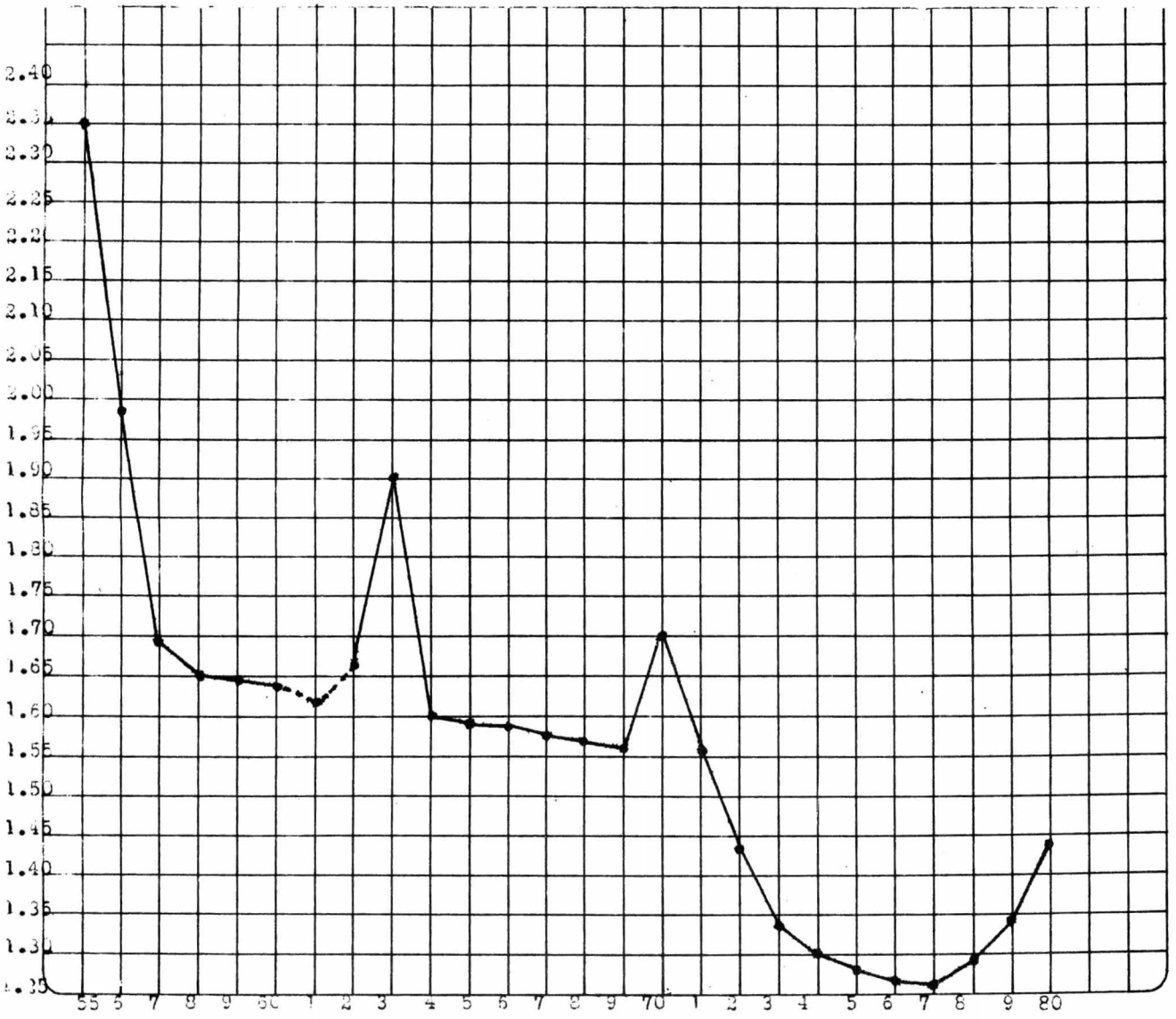
El tamaño atómico depende de dos factores: número cuántico principal (n) y carga nuclear efectiva (Z)*. En el sexto período n permanece idéntico y la variación en Z efec. constante indica que se debe esperar una disminución en el tamaño atómico hacia la derecha del período.

En la gráfica # 2 se observa dicha disminución pero también algunas variaciones que se tratarán de explicar: en el punto correspondiente al Eu # atómico 63, se observa un aumento en el tamaño aproximadamente de 0.2 A , ya que posee la configuración (Xe) $4f^7$ $6s^2$, lo que provoca ese aumento súbito por la repulsión electrónica de todos los orbitales "f" semillenos.

En el Yb # atómico 70, cuya configuración electrónica es (Xe) $4f^{14}$ $6s^2$ se observa un aumento de 0.14 A, por la misma razón, sólo que en este caso los orbitales "f" están totalmente llenos. En el Pt # atómico 78, cuya configuración electrónica es (Xe) $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$ se observa -- que un electrón del nivel 6s ha pasado al 5d, provocando un ligerísimo - aumento de tamaño; aumento que se continúa al Au # atómico 79, cuya - configuración electrónica es (Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^1$ que completa su capa en "d"; y el Hg # atómico 80, en donde se observa un aumento un poco mayor de 0.1 A debido a su configuración electrónica que es (Xe) $4f^{15}$ $5d^{10}$ $6s^2$, que muestra que todos los orbitales están llenos.

GRAFICA No. (3)

Variación del Tamaño con respecto al Número Atómico.



Variación de la primera Energía de Ionización. Gráfica (4).

Es la energía necesaria para remover uno o más electrones de un átomo, y corresponde a la diferencia entre el nivel energético ocupado y el correspondiente a n = , obteniéndose así valores para la 1^a, 2^a.... etc. energías de ionización según el electrón removido. Los valores de las energías de ionización son siempre positivos y muestran en general - un aumento de valor conforme aumenta la carga nuclear efectiva, en los períodos y en las familias muestra un aumento conforme disminuye el tamaño.

Existen otros dos factores que alteran el aumento sistemático; uno es el cambio en el tipo de orbital, y el segundo es el intercambio de -- energía entre electrones del mismo spin, lo cual estabiliza un sistema de spines electrónicos paralelos porque los electrones al tener el mismo -- spin tienden a evitarse entre sí como un resultado del principio de exclusión de Pauling.

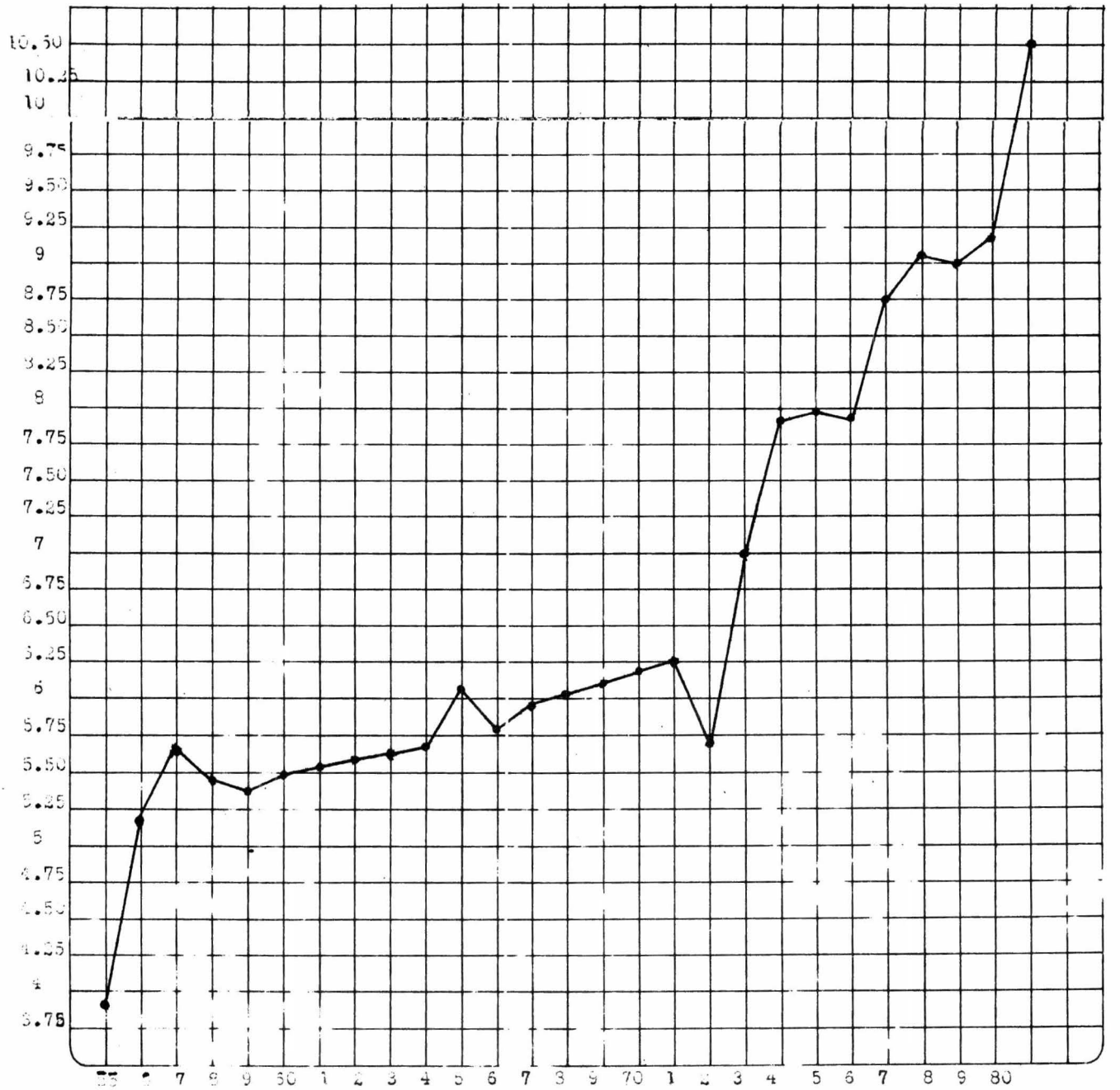
En la gráfica # 4, se observa que para el sexto período existe en general la tendencia en el aumento de la energía de ionización de izquierda a derecha de acuerdo con el aumento en la carga nuclear efectiva, y las ligeras anomalías observadas presentan una congruencia con los factores mencionados.

Estados de Oxidación

Bloque "s": los elementos de este bloque poseen un estado de oxi-

GRAFICA No. (4)

Variación de la Energía de Ionización con respecto al Número Atómico.



dación 1+, ya que el valor del segundo potencial de ionización es muy elevado por poseer el M 1+ la configuración de gas noble. Los metales alcalino-térreos poseen un estado de oxidación 2+ por la misma razón.

Bloque "d". Los elementos de este bloque exhiben estados de oxidación variables dependiendo de sus estructuras electrónicas y enfatizando que el número de oxidación no necesariamente es la carga del ión como en el caso del Mn en el $KMnO_4$. La mayor parte de los elementos de transición presentan estados de oxidación de 2+, 3+ y 4+; algunos presentan también 5+ y 6+ y otros un valor máximo de 7+ y 8+, este último caso se presenta en el RuO_4 y OsO_4.

Bloque "f". Los elementos de este bloque poseen un estado de oxidación de 3+ que da lugar a sus compuestos más estables y también presentan los estados de oxidación de 2+ y 4+.

Variación de la Electronegatividad. Gráfica (5).

Pauling, definió la electronegatividad como el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él, esta definición no ha - sido muy mejorada al igual que los valores asignados por él a los áto-- mos.

Existen otros métodos para estimar la electronegatividad como el propuesto por Mulliken, que sugería que la atracción de un átomo por -- electrones debería ser un promedio de su energía de ionización y su afi- nidad electrónica. Las electronegatividades de Mulliken pueden ser esti- madas por la ecuación $\psi_M = 0.168\ (IE_V + EA_V - 1.23)$

Los valores de la energía de ionización y de la afinidad electróni- ca están dadas en electrón volts.

Otro método general que considera la electronegatividad como fun- ción del tamaño y la carga nuclear efectiva fue dado por Allred y Rochow que definieron la electronegatividad como la fuerza electrostática ejercida por el núcleo sobre los electrones de valencia, determinando la fórmula

$$\psi_{AR} = (0.359\ \frac{Z^*}{r2}) + 0.744$$

donde r = radio covalente en A°.

Z^*= carga nuclear efectiva según Slater.

0.359 = e^2 (carga del electrón)

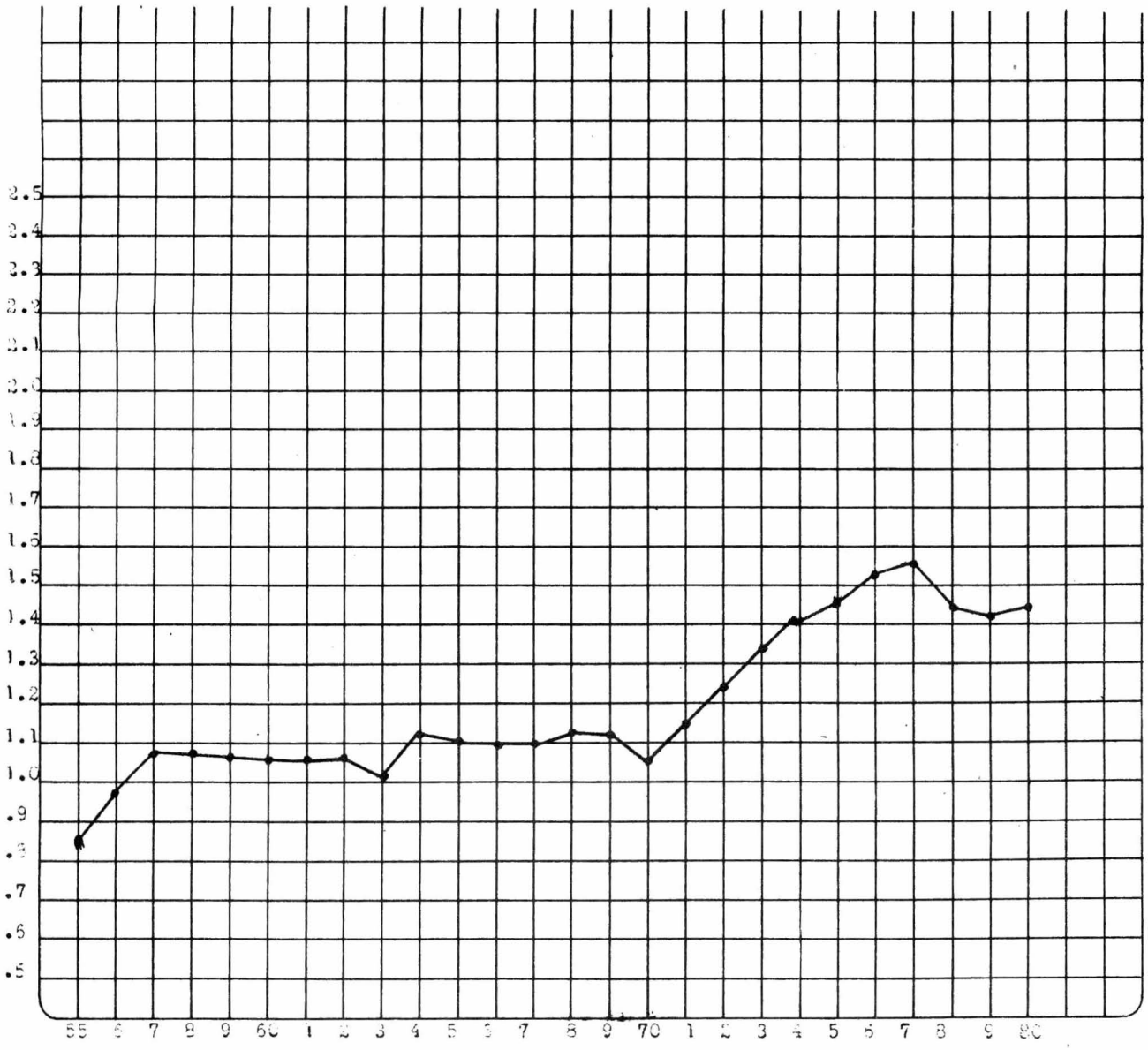
0.744 = factor de corrección para aproximar a los valores de Pauling.

En la gráfica # 5 se observa una tendencia general a aumentar la electronegatividad conforme aumenta la carga nuclear efectiva, en la parte correspondiente a los lantánidos la electronegatividad permanece casi constante. Los datos para las electronegatividades fueron calculados según el método de Allred y Rochow y al determinar la carga nuclear efectiva para el electrón de valencia, se observó que permanece idéntica. Al aplicar la fórmula $\psi_{AR} = (0.359 \frac{Z^*}{r2}) + 0.744$ el numerador (Z^*) no varía y dado que el tamaño como puede observarse en la gráfica # 2 permanece con poca variación excepto para el Eu y para el Yb, el cociente (Z^*/r^2) no presentará una variación considerable excepto para el Yb y para el Eu.

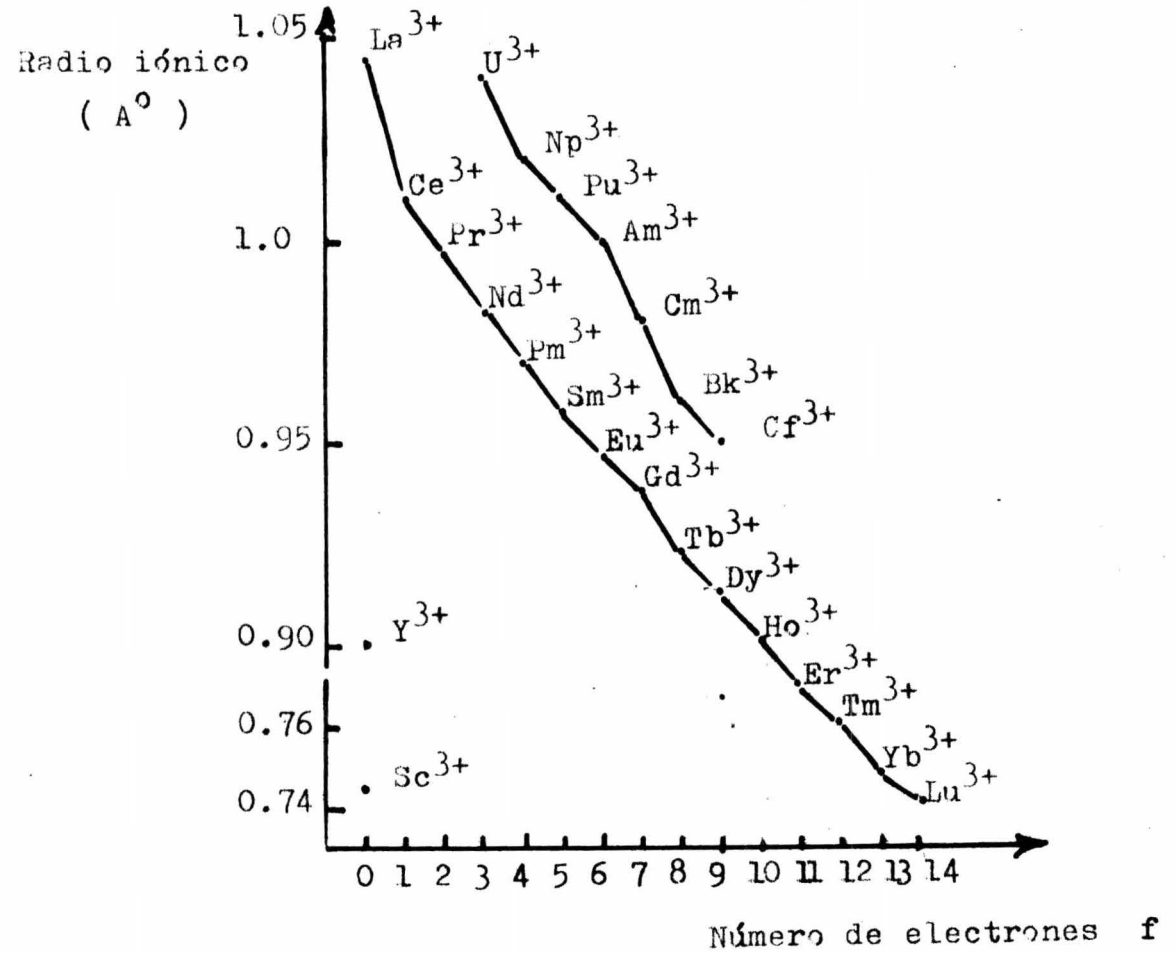
Como se puede observar en la gráfica (5) los valores de la electronegatividad en general aumentan del $_{55}Cs$ al $_{80}Hg$, lo que indica que sus compuestos tenderán a ser más iónicos hacia la izquierda y más covalentes hacia la derecha, como se comprueba con los elementos del bloque "s", que forman compuestos definitivamente iónicos, y con los metales del bloque "d", que ya forman muchos compuestos de coordinación. Dado que el bloque "f" está entre ambos presentará tanto compuestos iónicos como de coordinación.

GRAFICA No. (5)

Variación de la Electronegatividad con respecto al Número Atómico.



DATOS ESPECIFICOS DEL BLOQUE "f"


Radio iónico
(A°)
1.05
1.0
0.95
0.90
0.76
0.74
La3+
U3+
Np3+
Ce3+
Pu3+
Pr3+
Am3+
Nd3+
Cm3+
Pm3+
Bk3+
Sm3+
Cf3+
Eu3+
Gd3+
Tb3+
Dy3+
Y3+
Ho3+
Er3+
Tm3+
Yb3+
Sc3+
Lu3+
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Número de electrones f

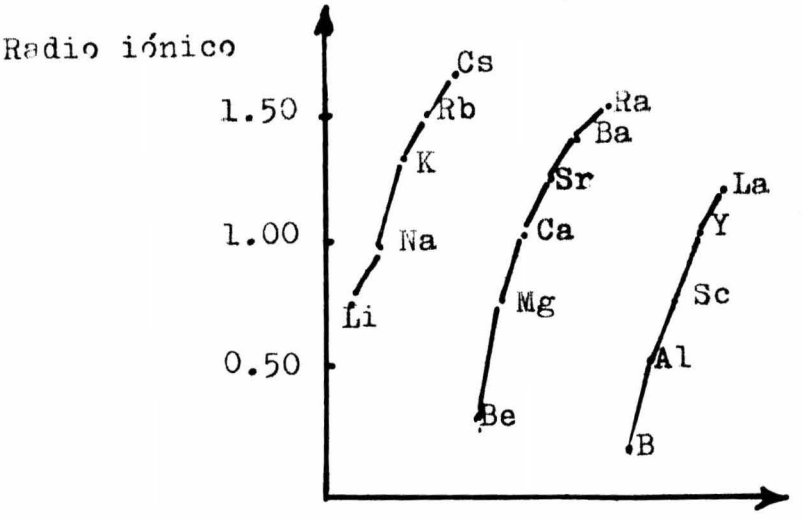
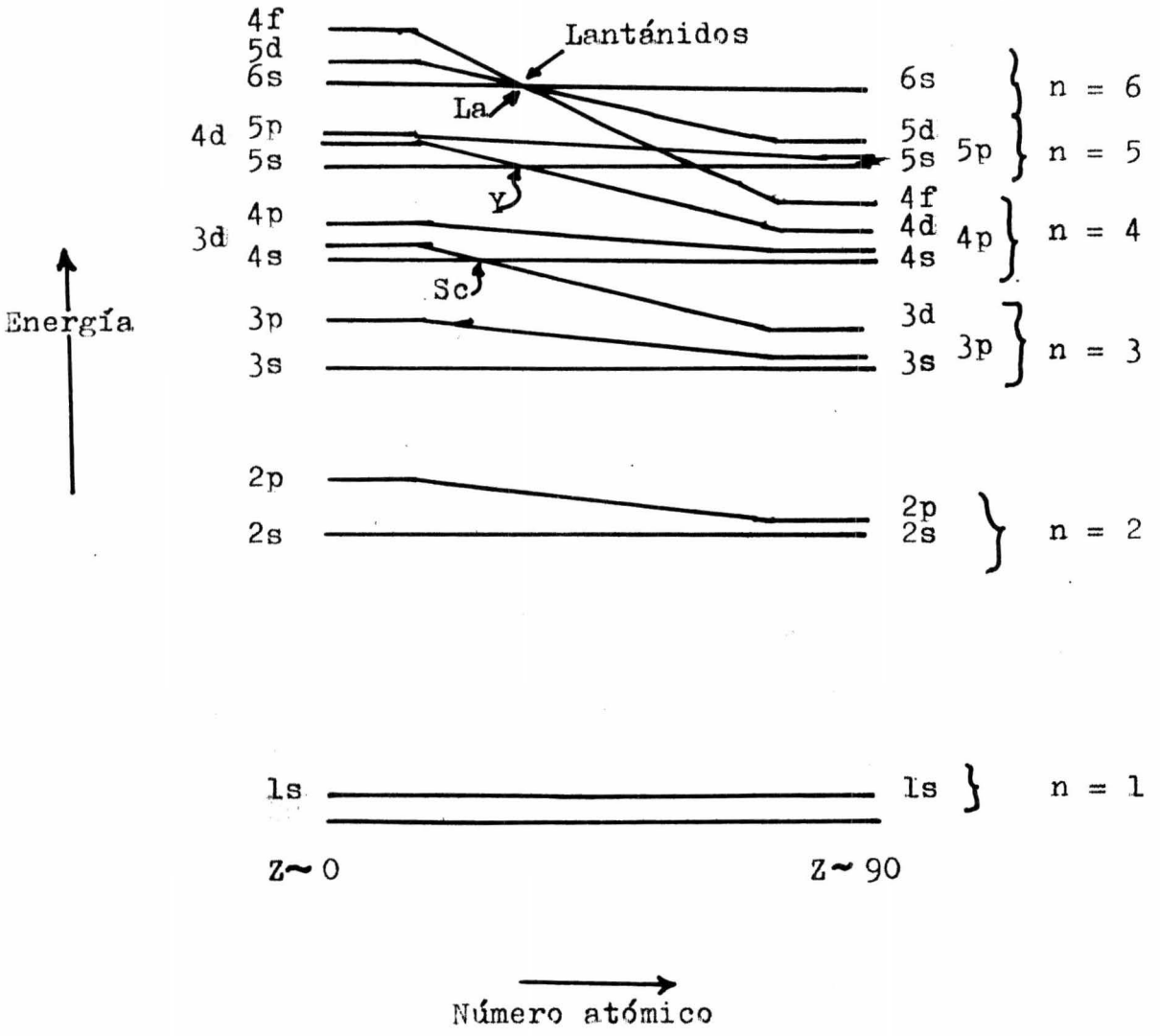
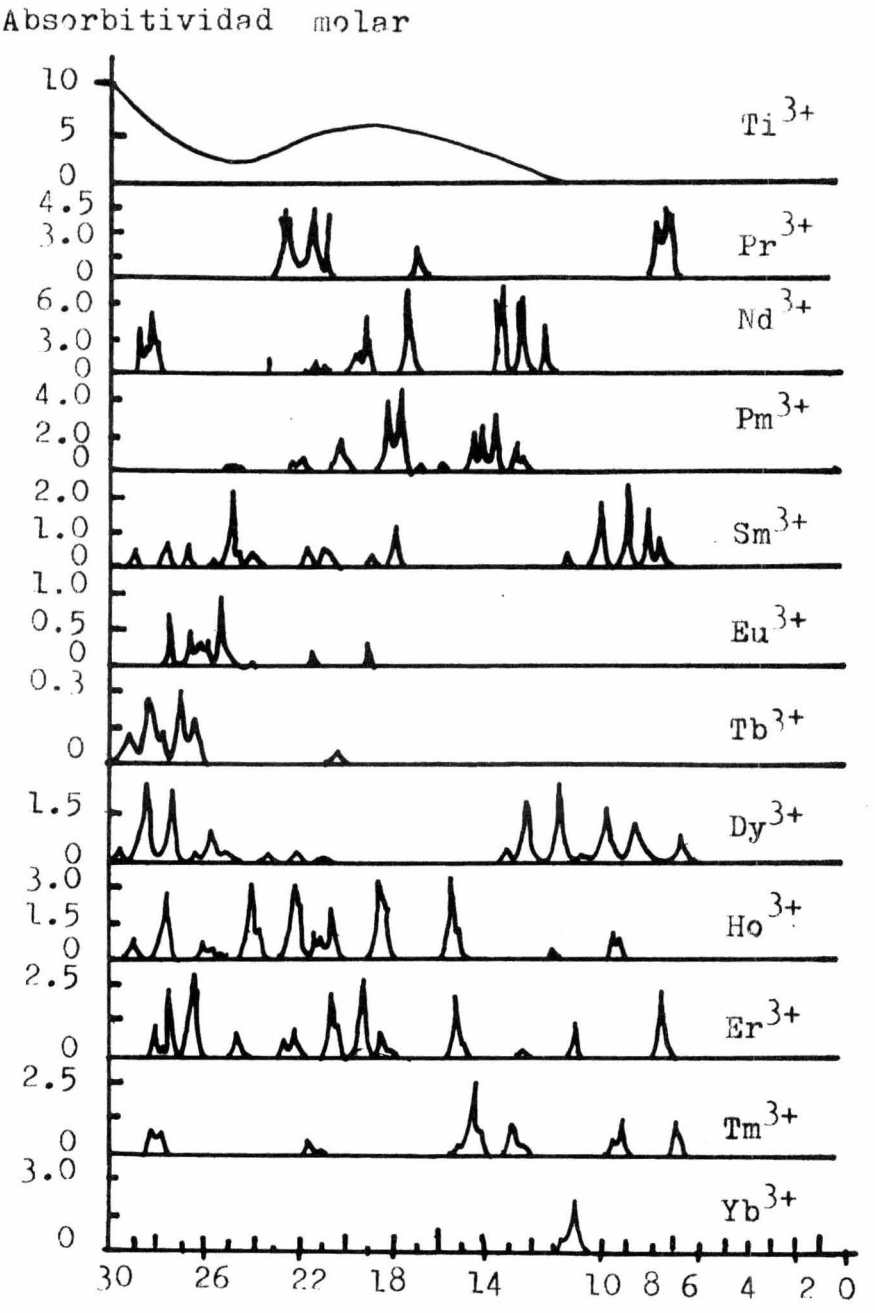

Radio iónico
1.50
1.00
0.50
Cs
Rb
K
Na
Li
Ra
Ba
Sr
Ca
Mg
Be
La
Y
Sc
Al
B

Diagrama de Niveles de Energía



Espectros característicos.



Nota: espectros de absorción en soluciones de ácido, comparados con el espectro de Ti^{3+}

Abundancia relativa de isótopos de elementos estables y de vida larga de elementos inestables

Núm. Atómico	Elemento	N	A	Abundancia relativa %
57	Lantano	82	139	100
58	Cerio	82	140	84
		84	142	11
59	Praseodimio	82	141	100
60	Neodimio	82	142	25.95
		83	143	13.0
		84	144	22.6
		85	145	9.2
		86	146	16.5
		88	148	6.8
		90	150	5.95
61	Promecio	86	147	-
62	Samario	82	144	3
		85	147	17
		86	148	14
		87	149	15
		88	150	5
		90	152	26
		92	154	20
63	Europio	88	151	49.1
		90	153	50.9
64	Gadolinio	88	152	0.2
		90	154	2.86
		91	155	15.61
		92	156	20.59
		93	157	16.42
		94	158	23.45
		96	160	20.87
65	Terbio	94	159	100

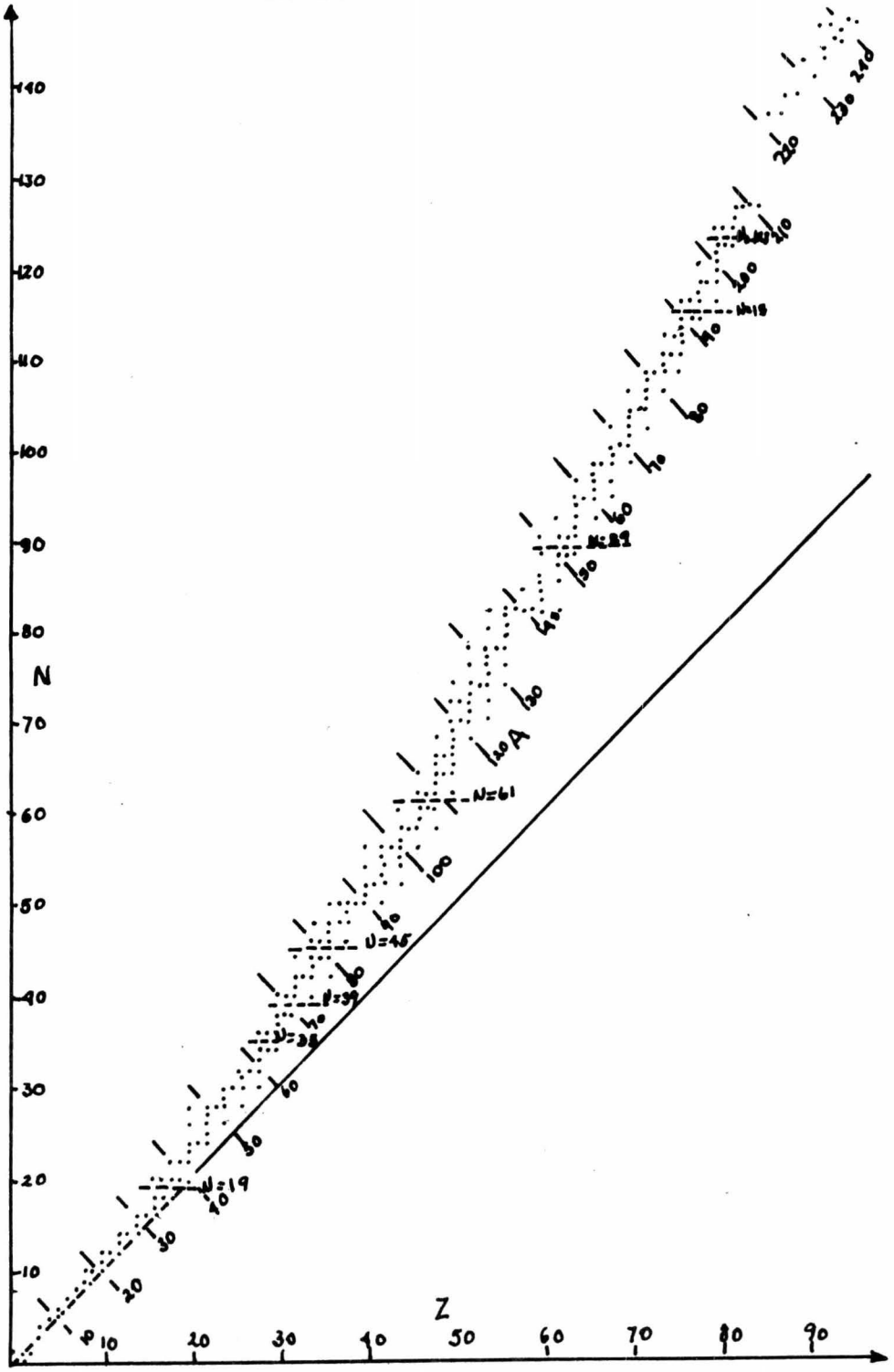
66	Disprosio	92	158	0.1
		94	160	1.5
		95	161	22.
		96	162	24.
		97	163	24.
		98	164	28.
67	Holmio	98	165	100.
68	Erbio	94	162	0.1
		96	164	1.5
		98	166	32.9
		99	167	24.4
		100	168	26.9
		102	170	14.2
69	Tulio	100	169	100.
70	Yterbio	98	168	0.06
		100	170	4.21
		101	171	14.26
		102	172	21.49
		103	173	17.02
		104	174	29.58
		106	176	13.38
71	Lutecio	104	175	97.5
		105	176	2.5

Nota:

A = masa atómica

N = masa atómica - número atómico = número de neutrones.

Abundancia relativa de los isótopos
de los elementos de las Tierras Raras.



C A P I T U L O I V

PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS TIERRAS RARAS

Todos los elementos de las tierras raras tienen propiedades químicas notablemente semejantes.

Compuestos de las tierras raras.

Con la excepción del cerio, casi todos los compuestos de importancia de las tierras raras contienen iones trivalentes. Solo forman compuestos divalentes el samario, europio e yterbio y son importantes solamente en la separación de estas tierras raras; los compuestos divalentes son agentes activos de reducción y se oxidan por la acción del aire en solución acuosa; reducen inclusive al agua, liberando hidrógeno. Los compuestos correspondientes a los óxidos superiores Pr_6O_{11} y Tb_4O_7 son raros o no existentes. El cerio forma compuestos trivalentes y tetravalentes, ambos estables y tienen usos importantes.

Acetatos.

Los acetatos de las tierras raras son solubles en agua y se obtienen por disolución de los hidróxidos, óxidos o carbonatos en ácido acético y cristalizando la sal. Son estables y menos solubles en caliente que en frío. Los acetatos de los elementos de las tierras raras no representan aisladamente usos de importancia; pero los acetatos de las mezclas tienen aplicación en la fabricación de textiles.

Carbonatos.

Los carbonatos normales son insolubles en agua y se preparan tratando las soluciones neutras de los elementos de las tierras raras, prefe-

rentemente los cloruros, nitratos o sulfatos, con carbonato de sodio, los carbonatos tienden a precipitar en forma gelatinosa, pero se puede conseguir una precipitación granular del producto por un control adecuado de la misma. Con carbonato sódico en exceso, tienden a formar sales dobles - solubles del carbonato con carbonato sódico, tendencia que es mayor en - las tierras raras de número atómico elevado. Los carbonatos son importantes porque sirven para la preparación de otras sales y por calcinación se transforman en óxidos. El carbonato de didimio y mezclas de carbonatos de elementos de las tierras raras tienen aplicación en la industria del vidrio como agentes colorantes y también en la fabricación de condensadores cerámicos compensadores de la temperatura.

Haluros.

Fluoruros.- Los fluoruros de los elementos de las tierras raras son insolubles en agua y ácidos diluídos y precipitan en forma hidratada - gelatinosa cuando las soluciones acidificadas de estos elementos se tratan con ácido fluorhídrico en exceso. Se obtienen fluoruros anhidros tratando los óxidos con fluoruro de hidrógeno. Los fluoruros anhidros del comercio se obtienen desecando a 150°C los fluoruros precipitados.

La mezcla de fluoruros obtenida de la monacita es importante en la manufactura de arcos de carbón para la industria cinematográfica, así como en la fabricación de proyectores.

Cloruros.- La solubilidad de este tipo de compuestos en agua - es alta, siendo superior a un kilogramo por litro a temperatura ambien-

te. Los cloruros del tipo $LnCl_3.xH_2O$ son preparados disolviendo el hidróxido, el carbonato o un óxido, en ácido clorhídrico y cristalizando la sal por evaporación.

Los cloruros anhidros pueden prepararse calentando el óxido con un exceso de cloruro de amonio, seguido por la sublimación del exceso del cloruro de amonio, o secando el cloruro hidratado en una atmósfera de gas (cloruro de hidrógeno seco). Otros métodos involucran la reacción del óxido con carbono y cloro o carbono y tetracloruro de carbono a temperaturas elevadas.

Los cloruros divalentes; $EuCl_2$, $YbCl_2$ son estables en grados variables y se han usado en la separación de otras lantanonas debido a que presentan baja solubilidad en ácido clorhídrico. Los óxidos superiores como el CeO_2, Tb_4O_7, Pr_6O_{11}, al ser tratados con ácido clorhídrico forman los cloruros trivalentes normales. El calentamiento de estas sales en presencia de aire da como resultado la formación de cloruros básicos del tipo LnOCl, especialmente en el caso de tierras raras pesadas de menor basicidad.

Los cloruros son de importancia por ser la fuente de obtención de los elementos.

Bromuros y Ioduros.-Estos compuestos son preparados de manera similar a los cloruros. Las sales anhidras son difíciles de preparar, pues por calentamiento se hidrolizan para formar haluros básicos. Los bromuros y iodu

ros son solubles en agua; la solubilidad aumenta con el número atómico. Estos compuestos no tienen aplicaciones importantes.

Hidruros.- Los metales de las tierras raras absorben exotérmicamente el hidrógeno, lentamente a la temperatura ordinaria y rápidamente a temperaturas moderadas, originando hidruros intersticiales con la composición aproximada $RH_{2.8}$. Los hidruros se descomponen en hidrógeno y el metal a la temperatura de 1 000°C, y son atacados por ácidos y álcalis. Estos compuestos no tienen aplicaciones de importancia.

Nitratos.- Los nitratos son solubles en agua y se preparan disolviendo los hidróxidos, carbonatos, óxidos u oxalatos de los elementos de las tierras raras en ácido nítrico. Cristalizan como hexahidratados, $R(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. La calcinación de los nitratos origina nitratos básicos que se descomponen y dejan óxidos. Los nitratos dobles son de importancia en la separación de las tierras raras. Se forman con nitrato amónico, con nitratos alcalinos y con muchos nitratos de metales divalentes; poseen la composición general: $R(NO_3)_3 \cdot 2M'NO_3 \cdot 2\text{-}4H_2O$ y $2R(NO_3)_3 \cdot 3M^{11}(NO_3)_2 \cdot 2\text{-}4H_2O$. Los únicos nitratos dobles importantes de elementos trivalentes de las tierras raras son los formados con los nitratos de amonio y magnesio, en la separación de las tierras raras. Los nitratos dobles se obtienen mezclando y cristalizando las soluciones de las dos sales. Su solubilidad aumenta con el número atómico del elemento.

Los nitratos muestran solubilidad en alcoholes, cetonas y ésteres. Su extractividad por medio de fosfato de tributilo constituye la base para

los procesos de separación por medio de extracción de disolventes. El - nitrato cérico $Ce(NO_3)_4$, muestra el más alto grado de distribución en TBF y por tanto ofrece un excelente proceso de separación para el cerio de otros elementos de las tierras raras.

Los nitratos anhidros de las tierras raras se pueden separar haciendo reaccionar bajo presión los óxidos de dichos elementos con tetróxidos de dinitrógeno a una temperatura de 150°C. Estas sales de tierras - raras se descomponen en nitratos básicos por calentamiento al aire, y -- con temperaturas elevadas se pueden descomponer en óxidos.

Oxalatos.- Los oxalatos del tipo $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ se forman -- dando precipitados generalmente cristalinos cuando se adiciona ácido óxalico u oxalato de amonio a una solución de sales de tierras raras solu-- bles. Al principio los oxalatos precipitan en estado amorfe, pero pronto se transforman al estado cristalino. La precipitación de los elementos - de las tierras raras en forma de oxalatos es un medio importante de separación en el análisis de los materiales que contienen tierras raras. Los oxalatos de las tierras raras se usan ampliamente en la elaboración de - productos comerciales o compuestos intermedios los cuales se utilizan -- para la formación de óxidos. La solubilidad en agua es baja, siendo de 0.01 g/1, pero en presencia de ácidos minerales aumenta. El exceso de ácido oxálico abate la solubilidad de las tierras raras, lo que hace posible precipitarlas en un medio ácido; cuando se trata de reducir la precipitación de tierras no raras sin pérdidas excesivas de lantanonas.

Cuando se adiciona ácido oxálico a una solución de nitrato de cerio (IV) causa la reducción del Ce (IV) a Ce (III) y la precipitación del oxalato de cerio. Los oxalatos pueden convertirse a fluoruros con ácido fluorhídrico y a hidróxidos cuando se tratan con sosa caústica. Estos se descomponen térmicamente a óxidos vía carbonatos intermedios a una temperatura aproximada de 800°C.

Fosfatos.- Los ortofosfatos de los elementos de las tierras raras son insolubles en el agua, pero solubles en ácidos minerales diluídos y en exceso de ácido ortofosfórico. Precipitan en forma gelatinosa por tratamiento de sus soluciones con ortofosfatos solubles o ácido ortofosfórico. - Fosfatos naturales se encuentran en la monacita, mezcla de ortofosfatos de tierras céricas, y la xenotima, formada por ortofosfatos de tierras del grupo del ytrio, similar a la monacita.

Los ortofosfatos no tienen usos de importancia.

Sulfatos.-

Los sulfatos de las tierras raras del tipo $Ln_2(SO_4)_3.xH_2O$, son preparados disolviendo el carbonato, el óxido o el hidróxido en ácido sulfúrico. Los sulfatos muestran solubilidad decreciente en agua a medida que la temperatura se incrementa. Los sulfatos anhidros se preparan calentando el sulfato hidratado a una temperatura aproximada de 400°C. Estas sales anhidras se disuelven fácilmente en agua fría pero la solubilidad decrece fácilmente a medida que la temperatura aumenta, precipitando de esta manera los sulfatos hidratados. La descomposición térmica de éstos a -

óxidos puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente -- 1 000°C, permitiendo la formación de sulfatos básicos intermedios. El sulfato de Ce (IV) es preparado calentando el óxido de Ce (IV) o el hidróxido con ácido sulfúrico concentrado. Los sulfatos de Eu (II) y Sm(II) pueden precipitar con ácido sulfúrico o sulfayo de magnesio seguidos de la reducción del ión trivalente correspondiente. La sal de (Eu) debido a su baja - solubilidad, es de especial importancia en el enriquecimiento de concentrados pobres del mismo.

Los sulfatos dobles de los elementos de las tierras raras se forman cuando se adiciona un álcali o sulfato de amonio a una solución de un sulfato de tierras raras. La sal más ampliamente usada es la sal de sodio $Ln_2(SO_4)_3 . Na_2SO_4 . 2H_2O$, comúnmente conocida como "pink salts", debido a su delicado color rosa; éstas sales pueden convertirse fácilmente a hidróxidos de tierras raras cuando se tratan con sosa caústica. Las "pink salts" más ligeras son escasamente solubles en agua y poco solubles en - ácido sulfúrico y excesos de sulfatos alcalinos; mientras que las sales de las tierras raras pesadas o ytrio muestran una mayor solubilidad. Con-- centraciones superiores a un 50% del óxido pueden llevarse a cabo por precipitaciones sucesivas de una mezcla original que contiene solamente algún porcentaje de ytrio.

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

Oxidos.

Los óxidos del tipo Ln_2O_3 se forman por calcinación de carbonatos, nitratos, hidróxidos, y sulfatos entre otros. Estos son estables excepto que presentan una ligera tendencia a absorber humedad y CO_2 del aire, especialmente el óxido de lantano (La_2O_3). Son insolubles en agua y su producto de solubilidad es del orden de 10^{-23}, por lo que es la forma en la que se encuentran en la naturaleza y también es la forma general en la cual las tierras raras son determinadas en análisis gravimétricos y las concentraciones de los mismos son por costumbre reportadas en términos del óxido. Se disuelven fácilmente en presencia de ácidos minerales con liberación considerable de calor. La velocidad de disolución en ácidos decrece notablemente en el caso de las tierras raras pesadas.

El óxido de cerio se presenta en forma tetravalente como CeO_2 el cual es completamente resistente a los ácidos. Cuando el óxido de cerio se encuentra mezclado con otras tierras raras en cantidades superiores a un 40% afecta su solubilidad en presencia de ácidos, la cual decrece debido a que impone su estructura en toda la masa.

Los agentes reductores como el peróxido de hidrógeno incrementan la velocidad de disolución de estas sales. La reducción del Ce_2O_3 se efectúa con dificultad cuando se realiza con hidrógeno a temperaturas elevadas ya que posteriormente se oxida rápidamente formando el CeO_2.

Otros dos elementos de las tierras raras el Pr y el Tb existen también en forma estable.

Los óxidos de las tierras raras tienen importancia comercial. - Sus mezclas se utilizan en la industria del vidrio y en la fabricación de núcleos de los carbones de arco voltaíco.

Hidróxidos.

Los hidróxidos de las tierras raras con fórmula $Ln(OH)_3$ no son verdaderos hidróxidos, sino óxidos hidratados del tipo $Ln_2O_3.H_2O$. Estos al igual que los fluoruros forman precipitados gelatinosos cuando se adi-- ciona una solución de hidróxido de sodio, potasio, o de amonio a una solución de tierras raras solubles. Estos pueden prepararse también tra-- tando sales insolubles de fluoruros, oxalatos y sulfatos dobles con sosa - caústica. Los hidróxidos de estos elementos son completamente insolubles en agua; se estima que el Kps para el $La(OH)_3$ es de 10^{-20} y de 10^{-24} - para el $Lu(OH)_3$. Los hidróxidos son en cambio muy solubles en ácidos con los que forman la sal correspondiente. La precipitación del más básico de estos elementos (La), empieza a un pH de 8.3; mientras que la del menos básico (Lu), a un pH de 6.30. Al poner los hidróxidos en contacto con el aire, la mezcla blanquecina de éstos cambia a un color violeta y finalmente a un color amarillo de manera similar a los estados de oxidación del hidróxido de cerio a través de un sistema "cerosocérico". Los hidróxidos de las tierras raras pueden lixiviarse con ácido clorhídrico diluido a un pH de 2.5 a 3 cuando se trata de disolver las lantanonas en forma trivalente (didimio), dejando el cerio no disuelto, obteniéndose de aquí Ce de 99% de pureza. Los hidróxidos se descomponen por calen

tamiento formando óxidos a una temperatura de 300 a 400°C.

Los hidróxidos son compuestos importantes y sirven de punto de partida para la obtención de otras sales de tierras raras. Los hidróxidos mixtos de las tierras raras obtenidos de minerales comerciales se usan - en la decoloración del vidrio, pues suministran cerio en forma cérica como agente de oxidación y neodimio y praseodimio como decolorantes físi-- cos.

Formación de complejos.

Los oxalatos de las lantanonas son insolubles, pero ellos pueden - ser precipitados en solución por un agente acomplejante tal como el EDTA (ácido etilendiaminotetracético).

Los complejos metálicos del EDTA no son todos igualmente estables y la adición de ácido destruye el más mínimo complejo estable, dando como resultado la precipitación de los oxalates.

Compuestos comerciales de las tierras raras.

Los principales compuestos de las tierras raras que se expenden en el comercio son los cloruros, hidróxidos, fluoruros, óxidos y carbonatos. Se preparan a partir de las tierras raras del grupo del cerio tal - como se extraen del mineral, de las tierras raras exentas de cerio (Comercialmente denominadas "didimio") y de las sales parcialmente purificadas o muy puras de cerio, lantano y neodimio. Las composiciones tí

picas de las mezclas de tierras raras en sus sales comerciales se dan en la tabla (7). En ella se observa la abundancia de las tierras raras en la naturaleza.

Otros compuestos.

Compuestos como sulfuros, nitruros, carburos y bromuros, pueden formarse por unión directa del no metal con los metales de las tierras raras a temperaturas elevadas. En general, éstos son completamente re--- fractarios y se han encontrado algunas aplicaciones a temperaturas eleva-- das.

T a b l a 7

Composición de las sales comerciales de tierras raras

	% de óxidos contenidos en la tierra rara.						
	CeO_2	La_2O_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3 y otros
Sales de tierras raras de la monacita	48	24	6	19	2	0.5	0.5
Sales de tierras raras de la bastnesita	48	37	3.5	10	1	----0.5----	
Sales céricas (comerciales)	97	----------3----------					
Sales céricas (purificadas)	99.9	----------0.1----------					
Sales de didimio de la monacita	1	45	11	38	4	-----1-----	
Sales de didimio de la bastnesita	1	71	6.5	19	2	----0.5----	
Sales de lantano (purificadas)	0.001	99.97	0.02	--	--	--	--
Sales de neodimio (75%)	0.2	--	15	75	6	2	1.8
Sales de neodimio (95%)	--	--	2.3	95	2.3	--	--

C A P I T U L O V

Métodos Analíticos

Métodos Analíticos.

La separación de las tierras raras como grupo no es difícil y generalmente los diferentes procedimientos usados en la industria, se basan en las propiedades físicas y químicas de ellas.

Una mezcla de óxidos de tierras raras es preparada mediante un procesamiento ácido de concentrado de minerales seguida de una precipitación con álcalis, amoníaco, ácido fluorhídrico, oxalato y otros reactivos, e ignición del precipitado; la precipitación de los elementos de las tierras raras como oxalatos permite remover cuantitativamente la mayor parte de las impurezas que los acompañan tales como hierro, aluminio, etc.

La separación de las tierras raras en forma individual a partir de sus mezclas es extremadamente complicada y los compuestos puros de ellos así obtenidos, son muy costosos.

Cuando el material por tratar contiene grandes cantidades de tierras de cerio, el primer paso es remover el cerio por su oxidación al estado tetravalente, y la mezcla remanente es después separada en subgrupos.

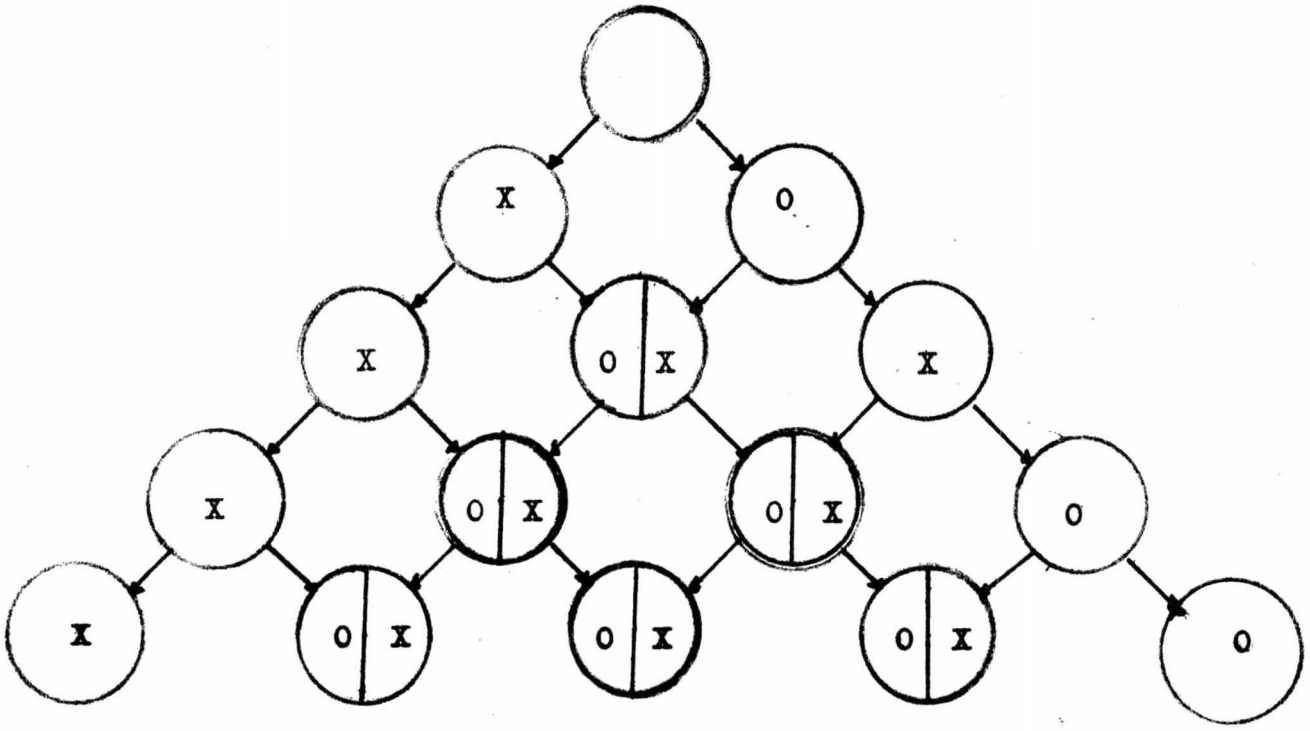
La separación en subgrupos es posible debido a que las tierras raras forman sales dobles con los metales alcalinos y con un cierto número de ácidos inorgánicos y orgánicos, tales como el sulfúrico, carbónico, fórmico, succínico, etc. Las sales solubles de tierras raras son

generalmente tratadas con sulfato de sodio o de potasio.

Las tierras de cerio son precipitadas como sulfatos solubles --- $Ln_2(SO_4)_3$, donde Ln = La - Gd; y las sales de ytrio es solución como complejos del tipo: $Na_3(Ln'(SO_4)_3)$ donde Ln' = Gd - Lu; el inconveniente de este método se debe a las solubilidades tan cercanas de los elementos europio, gadolinio, terbio, que coprecipitan inevitablemente con el sulfato.

Los elementos de las tierras raras en forma individual son generalmente separados a partir del grupo correspondiente. Los procesos de separación se basan en las pequeñas diferencias en propiedades comunes de toda una familia por ejemplo: cambios en solubilidad de compuestos, o - formación de complejos , o en el comportamiento específico de algunos elementos, como el estado de oxidación no-usual.

El método más antiguo de separación es el de cristalización fraccionada, que se basa en los cambios graduales en solubilidad de compuestos similares dentro del grupo y aprovecha el hecho de que las solubilidades de éstos generalmente se incrementa a medida que el número atómico aumenta. Esquema (I)



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSIDAD
SECCION AL
QUIMICA

O = líquido

X = cristales

Este método fue usado por primera vez por Mendeleev para separar lantano de didimio.

Los primeros elementos dentro del grupo del ytrio son separados por cristalización de bromatos ($Ln(BrO_3)_3.9H_2O$) y los últimos elementos como el tulio, yterbio y lutecio por cristalización de dimetilfosfatos o por oxalatos dobles.

La cristalización de muchos tipos de compuestos es generalmente asociada a la separación de las tierras de cerio. Sin embargo, el procedimiento de cristalización simple, es tardado y tedioso, porque requiere de múltiples pasos de cristalización para obtener en forma pura los -

compuestos, decreciendo el rendimiento en cada paso.

El método de cristalización fraccionada ha sido mejorado recientemente con la introducción de diferentes acomplejantes en el tratamiento de tierras raras. Esto acelera considerablemente el proceso de separación - y de este modo las características específicas de cada elemento son acentuadas algunas veces en los compuestos acomplejados.

Estos métodos han permitido la rápida separación del ytrio a partir de elementos pesados de tierras raras, así como la separación de mezclas dentro de pequeños grupos: Lu-Ho y Dy-Gd.

El proceso se verifica en dos pasos, con la presencia de la sal - disódica del ácido etilén diaminotetracético (EDTA); se obtienen mejores - resultados con los siguientes reactivos precipitantes acomodados en orden decreciente de efectividad: oxalato de amonio, ferrocianuro de potasio y la resina de tipo catiónico KU-2.

Por medio de un método electroquímico se puede separar en forma individual las tierras raras a partir de la muestra problema total o - en diferentes fracciones. Cuando los detalles del proceso son lo suficientemente claros, especialmente lo referente a la regla de formación de -- complejos, es posible desarrollar un método preparativo para la separa-- ción de samario, europio e yterbio por medio de una electrólisis sobre - una amalgama. El método electroquímico es usado, dando buenos resultados, antes de la separación final en la precipitación de las tierras raras individuales.

El método cromatográfico original utilizado en la separación de tierras raras es el que actualmente se usa con mayor eficacia. Esta - técnica ha sido mejorada en los últimos veinte años y se le emplea tan_ to para propósitos preparativos como para analíticos, se le ha emplea- do en la preparación de muestras puras de óxidos individuales de tierras raras, especialmente en óxidos del grupo del ytrio.

En la separación industrial de grandes cantidades de mezclas - de tierras raras, en comparación a la separación de pequeñas cantida-- des para fines analíticos, las condiciones óptimas dependen de los facto- res esenciales relativos a las condiciones económicas.

En principio, el proceso es llevado a un cuarto de temperatura, puesto que el grado de separación se incrementa marcadamente con el - incremento de temperatura. Después es usada una resina de intercam-- bio iónico (50-100 mallas), para lograr de este modo que la resistencia hidráulica de la columna a la solución incremente rápidamente obtenién- dose así una mejor separación. Finalmente, es económicamente venta- joso operar con cargas específicas de materiales. El decremento en el grado de separación puede ser compensado por un incremento en el nú- mero de estados o pasos.

Durante el primer paso de la separación del total de la mezcla de tierras raras, generalmente se producen mezclas binarias y tercia-- rias, así como ricos concentrados de tierras raras en forma individual; en los últimos tres pasos del proceso cromatográfico se obtienen com-

puestos de pureza satisfactoria.

En los primeros estudios hechos sobre la separación cromatográfica de tierras raras, el ácido cítrico fue el acomplejante usado en las columnas, actualmente ha sido reemplazado por acomplejantes más efectivos por ejemplo: EDTA y el ácido nitrilotriacético.

El uso de EDTA como eluyente durante la separación cromatográfica incrementa la concentración de tierras raras haciendo posible la precipitación de ellas directamente de la solución. Este procedimiento simplifica el proceso industrial, sin embargo el EDTA tiene una desventaja debido a la baja solubilidad en agua, por lo que es necesario operar a un pH alto, provocando un cambio en el mecanismo del proceso al incrementar el coeficiente de distribución entre la resina y la solución.

Para recuperar las tierras raras, la resina intercambiadora de iones es saturada con un catión que forme un complejo más estable con el EDTA que con las tierras raras, las resinas usadas generalmente que reporta la literatura son: de hierro, cinc, cadmio o de cobre.

Todas estas formas de resinas dan una separación satisfactoria de tierras raras, ya sea del grupo del ytrio, del cerio o de ambos.

La preparación de compuestos puros de las tierras raras en forma individual sin contaminación de elementos vecinos a ellas del mismo grupo, depende del grado de perfección de la técnica empleada y del método analítico de control.

Los recientes adelantos en la separación de mezclas naturales - de tierras raras son el resultado del estudio de una gran variedad de mé todos: cristalización acelerada, cromatografía, extracción por solventes, electroquímicos, electromigración térmicos, separación de ciertos elemen tos de las tierras raras por conversión a sus valencias anormales, pola- rográfico, espectrofotométrico, flamo-fotométrico, luminiscena, emisi--- ción espectroscópica, espectroscopía de rayos X, y por análisis de acti- vación.

Algunos de estos métodos se basan en la formación de complejos con los elementos de las tierras raras, por ejemplo: la formación de - complejos con sales de ácidos inorgánicos y en particular con ácidos or- gánicos del tipo mono, di, tri y tetrabásicos ya sean alifáticos o aromá- ticos, ácidos sulfónicos, aminoácidos, y otros, se efectúan por coordina- ción de ligandos por medio de los átomos de oxígeno y raras veces con - el nitrógeno.

En todos los casos de formación de complejos con ácidos ya sea inorgánicos u orgánicos, o con moléculas neutras, el ytrio y las tierras - raras tienen un número de coordinación de seis. La capacidad para for- mar complejos que presentan las tierras raras va en aumento creciente - del lantano al lutecio; la estabilidad de los complejos depende del pH del medio y generalmente disminuye con el aumento de acidez.

En el caso de ácidos monobásicos, por ejemplo las sales de áci do acético, con las tierras raras forman complejos del tipo: $Me(I)_3$ --

(Ln (III) $(CH_3COO)_6$), los cuales son muy estables.

En presencia de un exceso de sales de ácidos dibásicos, como: oxalatos, succinatos, glutaratos y adipatos , las tierras raras forman -- complejos del tipo: $Me(I)_3$ (Ln (III) X_3) donde X = radical ácido; los -- cuales son mucho más estables para los elementos para el grupo del -- ytrio.

Las sales de ácidos insaturados como el maléico, presentan un - comportamiento similar.

Los ácidos dibásicos aromáticos no forman complejos con las -- tierras raras.

La estabilidad de los complejos se incrementa con la adición de - grupos oxidrilo al ácido carboxílico, o a la combinación de carboxilo y - oxidrilo en el ácido.

Las tierras raras forman complejos muy estables con el EDTA - disustituido del tipo:

Me (I) (Ln (III) $(N_2(CH_2)_2(CH_2COO)_4)$

Métodos para la separación y determinación gravimétrica de las tierras raras.

Precipitación de oxalatos.

La precipitación de oxalatos es probablemente la operación más importante en la separación de los elementos de las tierras raras.

Las tierras raras forman oxalatos del tipo: $Ln_2 (C_2O_4).nH_2O$, coloreados con el ion que esté en solución, las tierras son precipitadas primero con ácido oxálico o por sus sales en forma de cristales muy finos, la precipitación es incrementada si se calienta.

La composición de los precipitados depende de las condiciones de formación y del estudio del comportamiento con calor.

Los precipitados formados se descomponen muy poco con la temperatura, esto se debe a que el agua de cristalización no forma parte --- real del compuesto. Los oxalatos anhidros de las tierras raras son inestables y se descomponen a sus correspondientes óxidos.

Un producto intermedio, el hidroxicarbonato es formado en el caso del lantanto solamente, es muy estable y se le usa en determinaciones -- gravimétricas. Los carbon atos de las tierras raras se forman probablemente durante el proceso, pero son muy inestables y por esta razón no - son obtenidos.

La única forma de separación gravimétrica posible de la precipitación de oxalatos, son los óxidos, cuya formación es completa a 720 - 750°C. La descomposicón cuantitativa de los oxalatos de lantano y pra-- seodimio requiere alta temperatura aproximadamente 800°C, mientras que la del oxalato de cerio se verifica a 360°C.

La solubilidad de los oxalatos de las tierras raras es muy baja - en soluciones de ácidos diluidos, mientras que en soluciones neutras o bá

sicas es alta.

Además de la precipitación de oxalatos existen otras formas en - que pueden precipitar las tierras raras, por ejemplo precipitación de: -- hidróxidos, fluoruros, carbonatos, ferrocianuros, fosfatos, iodatos, perio datos, con reactivos orgánicos, etc.

Métodos cromatográficos de separación

En muchos casos la separación cromatográfica de tierras raras - involucra cromatografía por intercambio iónico, mientras que la cromatografía en papel y su combinación con la electromigración es algunas veces usada.

Algunos elementos de las tierras raras son preparados con relativa facilidad con una pureza de 99.9%.

Los métodos cromatográficos son importantes para la preparación de compuestos puros de tierras raras, así como para el análisis de materiales que no sean efectuados por métodos espectroscópicos, por ejemplo en la separación de pequeñas cantidades de mezclas de isótopos radioactivos.

El intercambio iónico es una técnica de laboratorio muy conveniente para la purificación de sales de tierras raras contaminadas, y para - remover las trazas de tierras raras de soluciones diluidas.

La separación por intercambio iónico se efectúa siempre con re-

sinas de intercambio iónico: catiónicas o aniónicas.

Lo más importante de una resina es su capacidad de intercambio, que está en función del número de grupos funcionales que contiene por unidad de peso. Cuando se les usa en técnicas especiales ya sea tecnológicas o científicas deben de tener otras características tales como: resistencia mecánica, microporosidad, estabilidad a elevadas temperaturas, resistencia a grandes dosis de radiaciones, a solventes orgánicos y oxidantes fuertes.

Método de precipitación fraccionada

Debido a que la basisidad decrece como consecuencia de la contracción lantánida a medida que el número atómico aumenta, las tierras raras pesadas precipitan a un pH más bajo que las ligeras.

De acuerdo con ésto, si el pH es controlado, un enriquecimiento ligero con respecto a las pesadas puede obtenerse cuando precipitan óxidos hidratados. Por redisolución y reprecipitación siguiendo un esquema similas a la cristalización fraccionada la separación puede finalmente efectuarse, sin embargo esta técnica tiene poco valor práctico debido al tedioso trabajo de filtrado y redisolución de precipitados y debido también a que el verdadero equilibrio es difícil de obtener.

Métodos electroquímicos de preparación y separación de tierras raras.

Para producir compuestos de las tierras raras por este método se requiere de fuertes agentes reductores y eléctricos; entre los mejores agentes reductores metálicos están: Mg, Al y Zn, que reducen al euro-- pio rápidamente a su estado divalente.

Las amalgamas de los metales alcalino-térreos y en especial las de los metales alcalinos son buenos agentes reductores. Las reacciones de intercambio con amalgamas son interesantes, cátodos de Hg son algunas veces usados para obtener algunos elementos de las tierras raras; - el europio, yterbio y samario pueden ser reducidos sobre amalgamas ya sea al estado divalente o al metálico. Algunos elementos de las tierras raras no son reducidos tales como el tulio y el lutecio.

La electrólisis da condiciones más drásticas reductoras y al mis- mo tiempo es el procedimiento práctico más conveniente. Por esta ra-- zón la separación electrolítica de los elementos de las tierras raras ha - sido el objeto de numerosas investigaciones a partir de 1930 hasta el pre- sente tiempo; los estudios más importantes realizados son los referidos - a la separación de europio, yterbio y samario.

Método de electromigración.

Existen un gran número de procedimientos electromigratorios di- ferentes, desde los muy simples sobre papel a los más complicados que

combinan electroforesis con elución.

La separación electroforética se basa en las diferencias en la movilidad de los iones de un mismo tipo, así como en la magnitud y signo de las cargas iónicas.

Las diferencias en la movilidad de los iones Ln^{3+} son pequeñas, por lo que hay que poner atención al efecto de los agentes acomplejantes los cuales cambian los radios de forma iónica a diferentes grados en la separación de los elementos de las tierras raras. Estas separaciones han sido efectuadas en su mayoría con ácido cítrico, las condiciones óptimas de pH y concentración de la solución son similares a las usadas en la separación cromatográfica.

Mediante la separación electroforética se ha podido obtener prácticamente separados La + Ce + (Pr) y (Pr) + Nd + Sm en fracciones, mientras que el ytrio acompaña a los elementos de las tierras raras más pesados.

Hay muchas aplicaciones posibles de este método de separación las cuales ya se han estudiado, pero no se han puesto en práctica por ejemplo la separación de los elementos de las tierras raras a partir de Sr.

La separación por electromigración sobre papel presenta como ventajas : la simplicidad del equipo experimental y de los procedimientos, así como la claridad de los resultados experimentales, pero tiene como

desventaja, que el papel usado es de poca capacidad de absorción, por lo que este método sólo se aplica a pequeñas cantidades de material por ser - analizado.

Métodos térmicos de separación

Las diferencias en la volatilidad de las substancias, reacciones - en medios fundidos y descomposición selectiva de mezclas de compuestos pueden ser utilizados en técnicas de separación, pero desafortunadamente estos métodos no han sido adecuadamente investigados.

La cloración mediante cloro o agentes que contienen cloro es usada frecuentemente para procesar minerales que contienen óxidos y para aislar efectivamente una mezcla de elementos de las tierras raras, ya - que los cloruros de las tierras raras son casi siempre no-volátiles. La cantidad de elementos que pueden ser separados por este método aún estando presentes en grandes cantidades, puede ser amplio e incluye ambos componentes del mineral, Fe y Al, y un número de impurezas: Ti, Ta, Nb. Th, Zr, In, Ga, Sc, V, W, U, y Mo.

Los elementos anteriores son volatilizados en una corriente de - tetracloruro de carbono, tanto el Th como el Sc no deben exceder de 1 mg. Debe evitarse cloraciones muy prolongadas (más de una hora), ya que esto puede conducir a pérdidas de una fracción de los elementos de las tierras raras.

La cloración tiene algunas ventajas sobre los métodos de separación químicos y es usado en el análisis de materias primas naturales y

en aleaciones.

Separaciones similares por el método de bromación se han llevado a cabo en la determinación de Ce en compuestos de Ti, con otros elementos, pero desafortunadamente las condiciones experimentales y los resultados no han sido aún reportados.

Se han empleado métodos metalotérmicos para la reducción de fluoruros u otros haluros a metales, para la separación en trabajos preparativos, de este modo, si los cloruros o fluoruros anhidros de las tierras raras se tratan con Ca o con La, el Eu, Sm y el Yb son reducidos a: compuestos de la forma LnX_2, y los otros elementos de las tierras raras a su estado metálico, dando dos fases al final de la reacción muy fáciles de separar.

La volatilización de metales a partir de óxidos de las tierras raras y grafito es de interés, ya que la volatilidad del Eu, Yb y Sm es mucho mayor que la de los otros elementos de las tierras raras. De hecho los elementos anteriores son fácilmente separados de las tierras de ytrio, y con mayor dificultad de las tierras de cerio. Estos elementos pueden ser separados por fraccionamiento en una columna.

Métodos fisicoquímicos para la determinación de elementos de las tierras raras

Sólo se mencionan los nombres de los métodos y para mayor información ver bibliografía.

I. Métodos volumétricos de análisis

a) basados en reacciones de óxido-reducción.

b) basados en la formación de complejos.

c) basados en precipitación de reacciones.

II. Análisis polarográfico.

Métodos Opticos de Análisis

I. Método espectrofotométrico.

El espectro de absorción de los elementos de las tierras raras - o de sus compuestos con diferentes reactivos puede ser aplicado a muchos análisis posibles de un gran número de substancias. Existen dos tendencias en el análisis espectrofotométrico, los cuales difieren en el tipo de espectro usado y en los tipos de problemas que resuelven.

El espectro de absorción de los iones de las tierras raras es - específico para cada elemento y manifiestan transiciones electrónicas de la capa 4f. El espectro consta de bastantes bandas y líneas angostas, y la intensidad es generalmente caracterizada por coeficientes de extinción molar entre valores de 0.1 a 10; esto determina el rango en el que el - espectro puede ser usado para analizar muestras de tierras raras a sensitividades relativamente bajas.

Los espectros de absorción de los iones de las tierras raras fueron estudiados por primera vez en el siglo XIX, y por un largo tiempo - sirvieron para la identificación cualitativa de los elementos de las tierras raras.

Actualmente, estos espectros son investigados para soluciones -- con amplio rango de longitud de onda: 200 a 1400 mu (arriba de la región visible, cerca del I.R. y UV).

El espectro de los elementos en presencia de diferentes ácidos - inorgánicos en términos generales es muy similar; no deben estar presentes ácidos orgánicos en la solución por ser analizada porque cambia el - coeficiente de extinción molar causando un cambio en la posición de la -- banda.

El ácido perclórico no presenta ninguna desventaja, con excepción de ligeras dificultades en la determinación de cerio.

El espectro de absorción y la absorbitividad molar para los iones de las tierras raras, referido a soluciones perclóricas, se observa en la tabla (8).

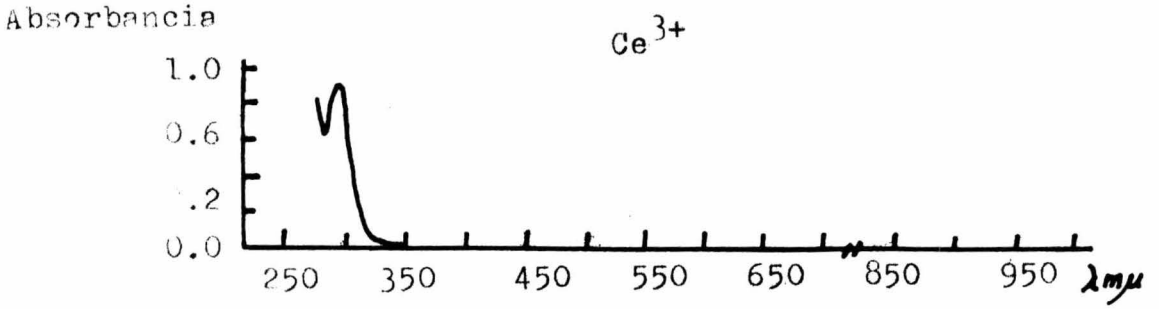
Tabla 8

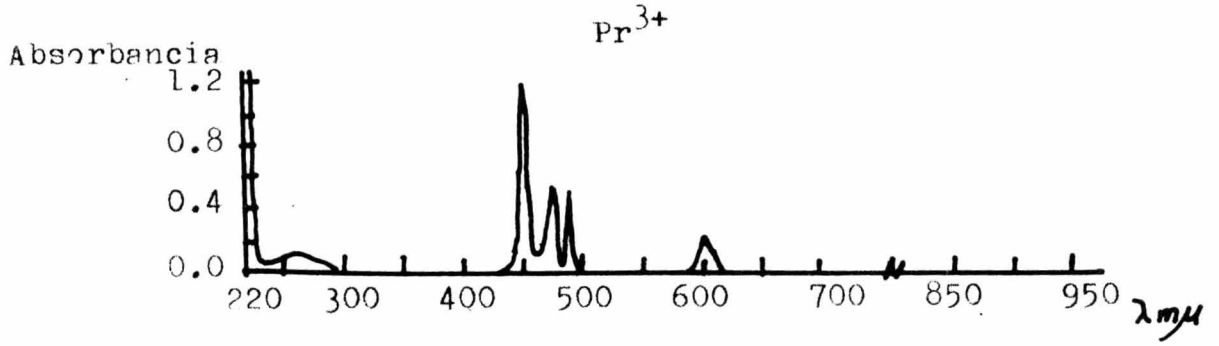
ABSORCION MOLAR DE IONES DE TIERRAS RARAS

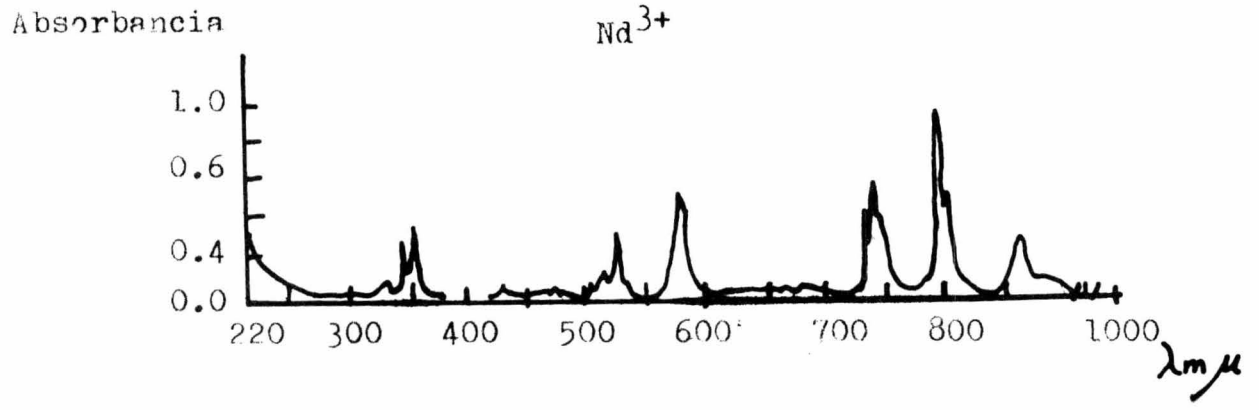
EN LONGITUDES DE ONDA ANALITICAS

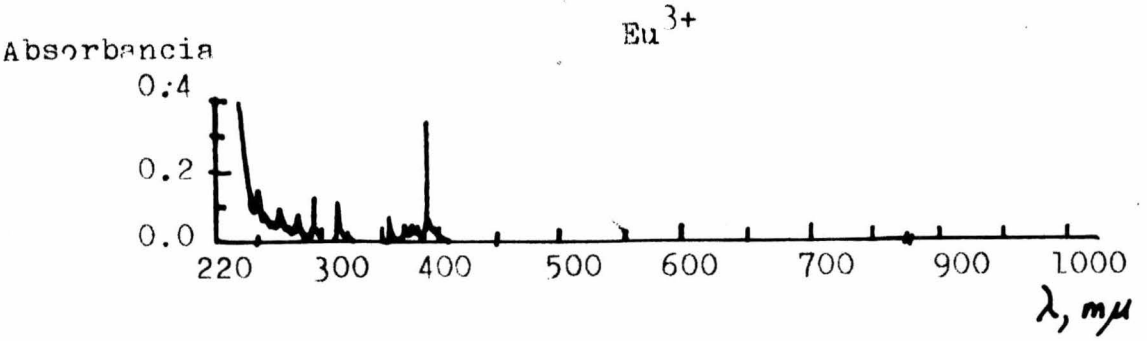
m	Absorción Molar, litro/mol.cn.									
	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
272.8	1.13	0.210	0.166	0.335	4.20	0.215	0.227	0.698	0.685	0.365
287.0	0.511	1.185	--	0.132	--	0.140	3.59	0.316	0.521	0.266
350.4	--	2.60	0.052	--	--	2.54	0.057	0.096	0.145	--
354.0	--	5.20	0.087	--	--	0.737	0.047	0.382	0.454	--
361.1	--	0.042	0.453	0.053	--	0.271	2.34	0.296	0.801	--
365.0	--	0.025	0.244	0.062	--	2.10	0.331	1.94	0.154	--
379.6	--	0.067	0.052	0.299	--	0.252	0.047	7.18	--	--
394.2	--	0.025	0.148	3.06	--	0.233	0.123	0.096	--	--
401.5	--	--	3.31	0.097	--	0.187	0.038	0.086	--	--
444.2	10.49	--	0.044	--	--	0.047	0.454	0.306	--	--
450.8	1.29	0.025	--	--	--	0.261	4.16	0.497	--	--
521.6	--	4.41	--	--	--	--	0.047	2.10	--	--
523.5	--	1.68	--	--	--	--	0.076	3.20	--	--
537.0	--	--	--	--	--	--	5.16	0.076	--	--
575.5	0.102	6.93	--	--	--	--	--	--	--	--
640.4	--	--	--	--	--	--	3.53	0.153	--	--
683.0	--	0.336	--	--	--	--	--	--	2.56	--
739.5	--	7.20	--	--	--	--	--	--	0.058	--
794.0	--	11.78	--	--	--	0.084	--	0.143	0.579	--
903.0	--	--	--	--	--	2.46	0.113	--	--	0.089
974.0	--	--	0.052	--	--	0.047	--	1.29	--	2.12

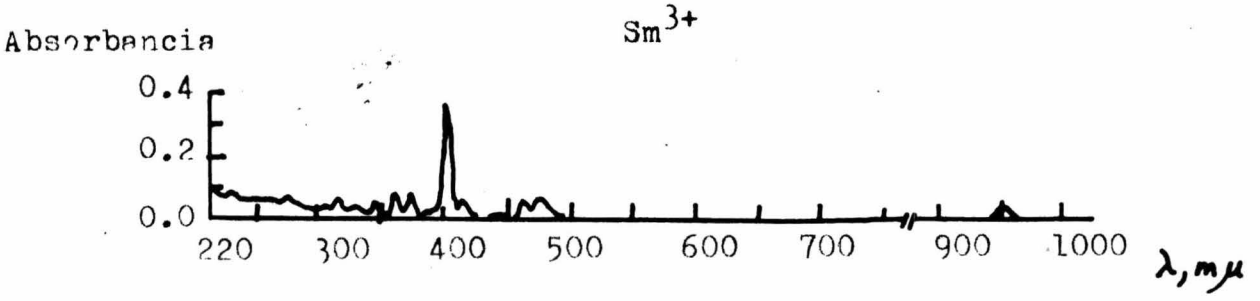
Espectros de absorción de los elementos de las tierras raras en $HClO_4$ 1 M.

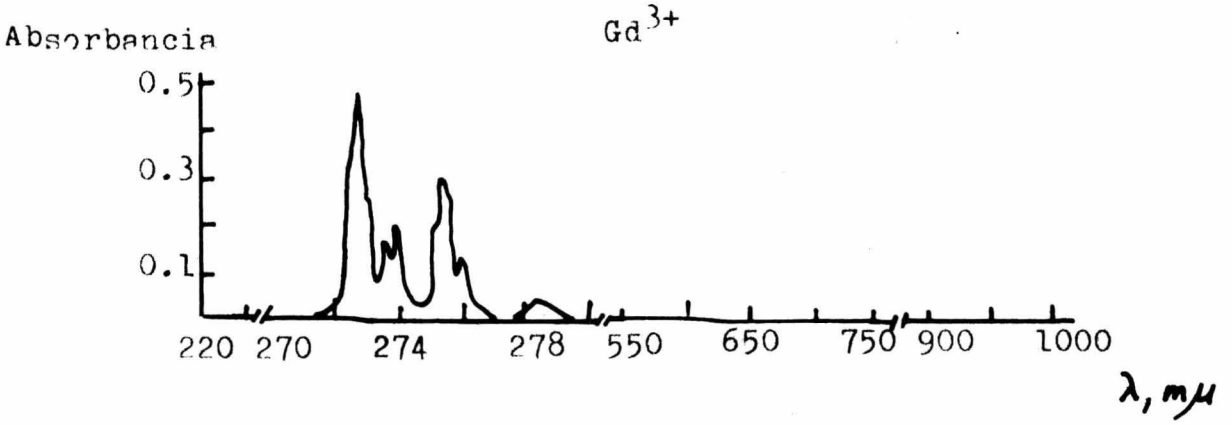


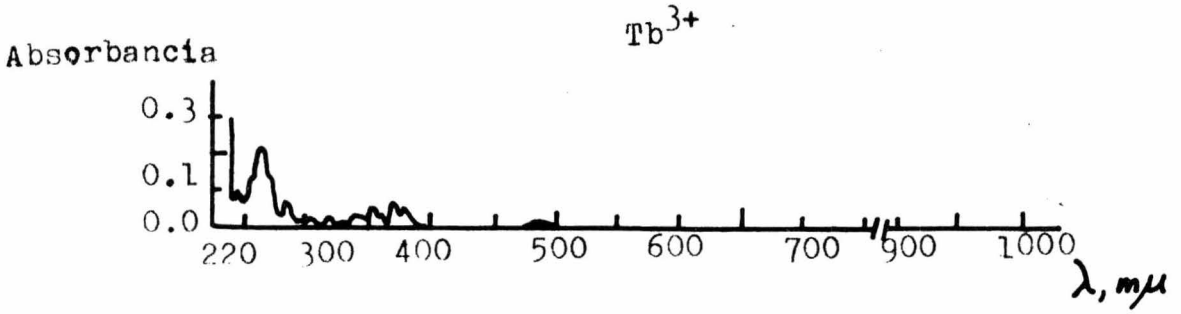


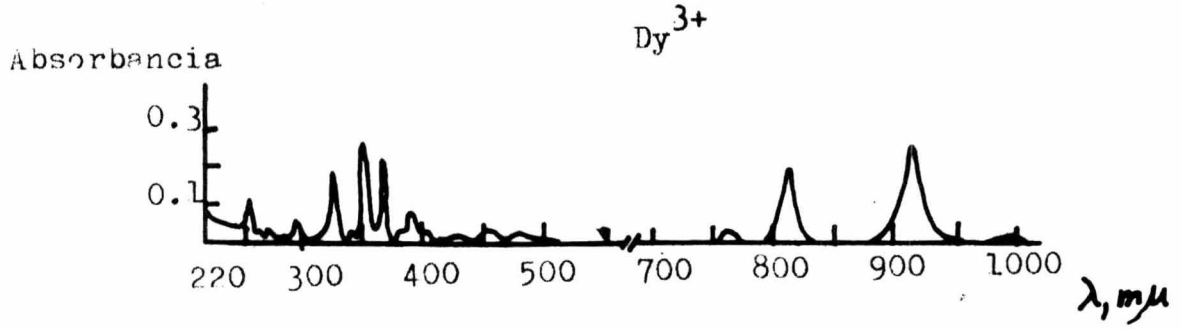


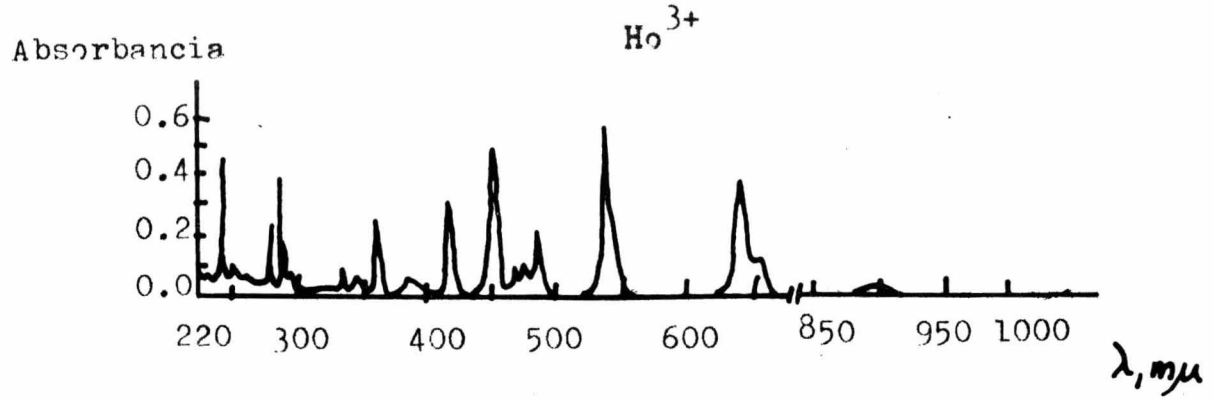

Absorbancia
Eu^{3+}
0.4
0.2
0.0
220
300
400
500
600
700
900
1000
λ, mμ


Absorbancia
Sm^{3+}
0.4
0.2
0.0
220
300
400
500
600
700
900
1000
λ, mμ

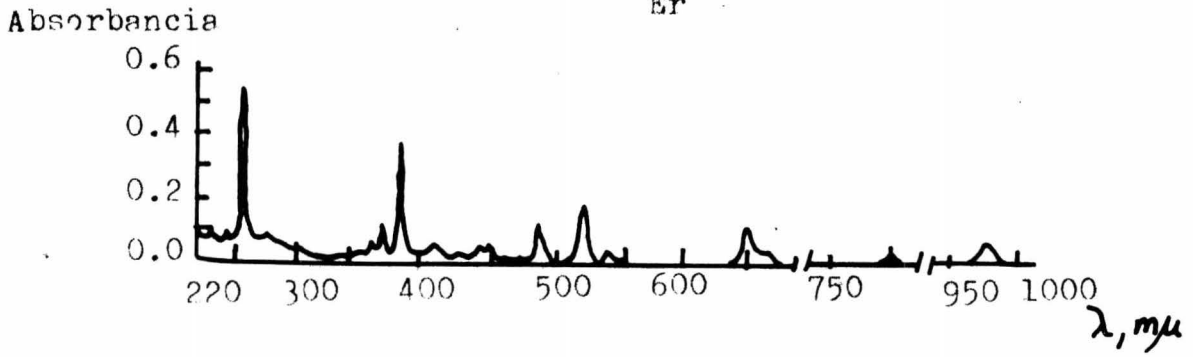

Absorbancia
Gd^{3+}
0.5
0.3
0.1
220
270
274
278
550
650
750
900
1000
λ, mμ


Absorbancia
Tb^{3+}
0.3
0.1
0.0
220
300
400
500
600
700
900
1000
λ, mμ

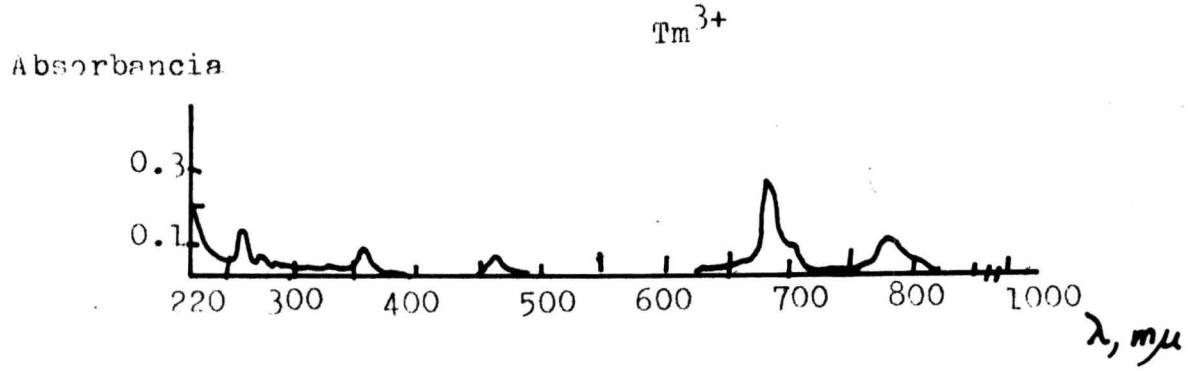

Absorbancia
Dy^{3+}
0.3
0.1
220
300
400
500
700
800
900
1000
λ, mμ


Absorbancia
Ho^{3+}
0.6
0.4
0.2
0.0
220
300
400
500
600
850
950
1000
λ, mμ

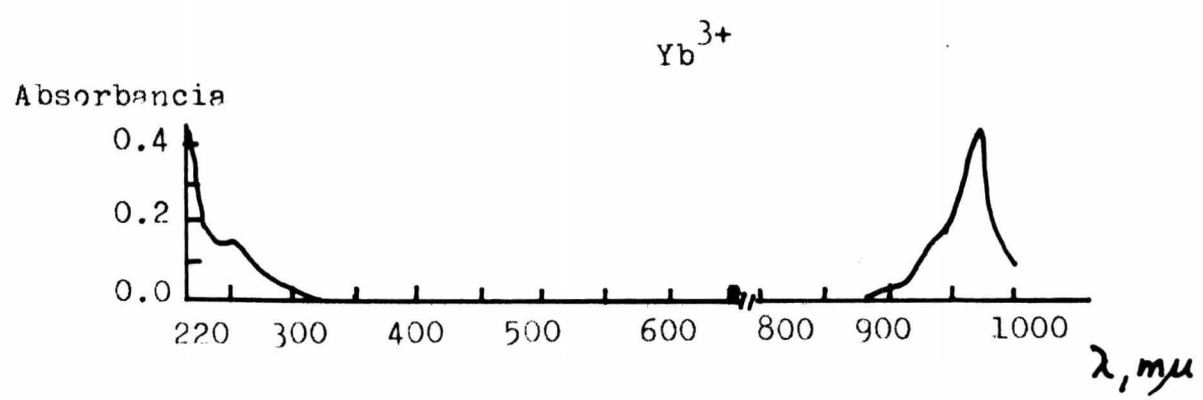
Er^{3+}


Absorbancia
0.6
0.4
0.2
0.0
220
300
400
500
600
750
950
1000
λ, mμ

Tm^{3+}


Absorbancia
0.3
0.1
220
300
400
500
600
700
800
1000
λ, mμ

Yb^{3+}


Absorbancia
0.4
0.2
0.0
220
300
400
500
600
800
900
1000
λ, mμ

II. Método flamo-fotométrico.

El estudio del espectro de los elementos de las tierras raras - excitados por flama de gas es muy reciente; el espectro fue usado en un principio para la detección cualitativa de elementos de las tierras raras.

Las principales características del espectro de flama de las tierras raras son conocidas casi totalmente en la actualidad, y los resultados de tales estudios son usados en prácticas analíticas.

El procedimiento experimental es muy simple: las soluciones -- de elementos de las tierras raras son introducidas con velocidad de flujo constante dentro de la flama de quemadores de acetileno-oxígeno o hidrógeno-oxígeno.

El espectro es analizado por medio de espectrofotómetros. La - región que caracteriza a los elementos de las tierras raras se localiza - entre 480 - 600 mu, esta región del espectro tiene la desventaja que no es propia para mezclas completas de elementos de las tierras raras, pero en otras partes del espectro no hay tales complicaciones.

La flamo-fotometría es un método general usado para los elementos de las tierras raras, exceptuando al Ce y al Pr; y puede ser usado - para la determinación cualitativa de cada elemento en la mezcla.

La determinación de elementos diferentes dentro de los elemen-- tos de las tierras raras es importante en la preparación de materiales -

altamente puros; una de las impurezas más comunes es el calcio, el cual puede ser determinado por espectroscopía de flama.

III. Método de luminiscencia.

El análisis por luminiscencia ha sido poco estudiado para los elementos de las tierras raras, pero presenta muy buenas perspectivas dentro de los métodos ópticos de análisis. El espectro por luminiscencia -- para los elementos de las tierras raras es muy variado.

La luminiscencia puede ser excitada por radiación ultravioleta o por rayos X.

IV. Método de emisión espectroscópica.

El espectro de emisión de los elementos de las tierras raras está caracterizado por un largo número de líneas, de acuerdo a su complejidad se les agrupó en :

1) espectro de La, Eu, Yb, Lu, e Y.
2) espectro de Sm, Gd, y Tm es más complicado.
3) espectro de Ce, Nd, Pr, Tb, Dy y Er, es todavía más complicado.

Los elementos del primer grupo están determinados por su gran sensitividad. Los elementos de las tierras raras son determinados por - espectrógrafos, con un alto poder de resolución. Como en el método ante

rior, también ha sido poco estudiado.

V. Método de espectroscopía de rayos X.

Es un método clásico para analizar elementos de las tierras ra-- ras; el espectro de rayos X de estos elementos es muy similar y relativa mente simple.

C A P I T U L O V I

Conclusión

Conclusiones:

Cuando se pensó en desarrollar este tema de Tesis, el objetivo principal fue el de recompilar y dar a conocer la información posible y actualizada que se obtuviera hasta la fecha, sobre las tierras raras, tanto en México, como en otros países del mundo.

Durante la realización del mismo, se pudo comprobar que los elementos llamados tierras raras o lantánidos, no son tan raros ni tan escasos como se cree, puesto que forman parte de muchos minerales en la corteza terrestre, en la biósfera y aún en la estratósfera.

El objeto de exponer en este trabajo su origen, localización, propiedades físicas y químicas, métodos analíticos y extractivos, es el de proporcionar al estudioso en este tema, una información general que motive un creciente interés en seguir profundizando en él.

Se concedió una especial importancia a la localización en México de yacimientos de minerales que contienen elementos de las tierras raras, y dada la importancia de éstos, así como la diversidad de aplicaciones presentes y de crecientes perspectivas que determinan un potencial económico cada día en aumento, se concluyó que es conveniente y necesario que en un futuro no tan lejano, existan tanto industria de extracción como de transformación con tecnología propia, basada en la investigación, que generen nuevas fuentes de trabajo, de ingresos y de progreso científico para nuestro país.

Actualmente México no percibe ningún ingreso proveniente de esta riqueza, y aunque el estudio de su mercado, indica que en la actualidad todavía no se justificaría la inversión en industrias, si se podrían vender productos como Tierras Fuller, arcillas, etc.; al precio justo, valorado por su contenido en tierras raras, que pueden ser determinados mediante el análisis adecuado.

BIBLIOGRAFIA

1.- Alcántara B. Ma. del Carmen, Química Inorgánica Moderna, 229-244, Ed. Eclasa, México, (1972).

2.- Antúnez E. F., Manual para la exploración del uranio, Comisión Nacional de Energía Nuclear, Dirección de Exploraciones, 10-31 y 91-110, México, (1958).

3.- Bargalló M., Tratado de Química Inorgánica, 998-1020, Ed. Porrúa, México, (1962).

4.- Batem A. M., Economic Mineral Deposits, 25-48, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., (1968).

5.- Billings M. P., Geología Estructural, Eudeba Editorial Universitaria, 309-361, Buenos Aires, (1974).

6.- Blondel F. y G. S. Lasky, Reservas Mineras y Recursos Minerales, 1-55, Bol. Assoc. Ing. Min. Met. Geol., México, (1960).

7.- Charles F. P. Jr., Ore Deposits, 1-200, 2nd Ed., Roy A. Mc Diarmid Inc., N.Y., (1971).

8.- Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 1087-1149, Editorial Limusa-Wiley, S.A., México, (1973).

9.- Dana E. S. y W. E. Ford, Tratado de Mineralogía, 749-761, Se-

gunda Edición, Compañía Editorial Continental, México. (1971).

10.- Deer H. y Zussman, Rock Forming Mineral, 5, 339-346, Non Silicates, Longmans, Geen and Coltd Ed., Great Britain, (1965).

11.- Durrant P. J. y D. Durrant, Introduction to Advanced in Inorganic Chemistry, 1197-1212, Cap. 28, Longmans, Ed., London, (1968).

12.- Gabelman J. W., Zonificación Metalotécnica Regional en México, 11-38, Comisión Nacional de Energía Nuclear, México, (1968).

13.- González R. G., Riqueza Minera y Yacimientos Minerales en México, 303-328, 3er. Edición, México, (1956).
Datos estadísticos proporcionados por el Depto. de Minas de la Secretaría de Economía; Banco de México, S.A. y por el Depto. de Investigaciones Industriales.

14.- González R. G., Reseña Geológica del Estado de Oaxaca, México, (1962).

15.- Gray H. B., Basic Principles of Chemistry, W.A. Benjamín Ed. Inc., N.Y., (1972).

16.- Hans R. C., Química General, Editorial Reverté, S.A., México, (1967).

17.- Hillebrand W. F. y G. E. Lundel, Applied Analytical Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., (1951).

18.- Huang T. W., Petrología, 182-186, Ed. U.T.E.H.A., Barcelona, (1968).

19.- Huheey J. E., Inorganic Chemistry; Principles of structure and reactivity, 582-601, Harper International Edition, N.Y., (1972).

20.- Kleber E. V., Rare Earth Research, The Mc-Millan Co., N. Y., (1960).

21.- Lee J. D., Concise Inorganic Chemistry, 211-221 Cap. 7..64-76 Cap. 4, D. Van Nostrand Company LTD, London, (1965).

22.- Lobeck A. K., Geomerphology, 43-50, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., N.Y., (1967).

23.- Luder W. F., The Electron-Repulsion Theory of the Chemical Bond, 1-103, Reinheld Publishing Corporation, N.Y., (1967).

24.- Mason B., Principles of Geochemistry, 28-63, 2nd. Ed., John Willey and Sons, Inc., N.Y. (1958).

25.- Milner H. B., Sedimentary Petrography, 126-561, The Woodbrige Press, LTD, London, (1952).

26.- Moses, Analytical Chemistry of the Actinides Elements, Ed. Pergamon Press, N.Y. (1971).

27.- Myasoedov L. I., Guseva I. A., Lebedev M. S. y M. K. Chmutova, Analytical Chemistry of Transplutonium Elements, 1-20, -

A. Helsted Press Book, John Willey and Sons, Inc., N. Y. (1974).

28.- Partington, Tratado de Química General, Editorial Porrua, México, (1960).

29.- Pauling L., Química General, 133, 512-513, Editorial Aguilar, Madrid, (1967).

30.- Ryabchikov D. I. y V. A. Ryabukhin, Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanides Elements, 1-361, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, (1970).

31.- Rankama R. y Th. Sahama, Geochemistry, 46, 108-580, The University of Chicago Press, Chicago, (1950).

32.- Scholler y Powell, The analysis of eres of the rare earths, Ed. Pergamon Press, N. Y., (1969).

33.- Seaborg y Katz, The Actinide Elements, 1-10, National Nuclear Energy Series, Mc Graw Hill Book Co., Inc., N.Y., (1954).

34.- Simon y Schuster, New Chemistry, 89-101, Scientific American Book, N.Y., (1962).

35.- Sinha S. P., Complexes of the Rare Earths, Pergamen Edition, N.Y., (1966).

36.- Sisler H. H., Vander Werf C.H. y A. W. Davison, College Che-

mistry, Cap. 28, 705-732, Cap. 29, 733-761, 3 th. Edition, The Mc Millan Co. Inc., N.Y., (1967).

37.- Spedding F. H. y A. H. Daane, The Rare Earth, 1-594, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., (1961).

38.- Stevenson D. C., The Rare Earth, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., (1969).

39.- Stevenson P. C., The Radiochemistry at the Rare Earths, Scandium, Ytrium and Actinium, John Wiley and Sons, Inc., (1970).

40.- Toop N. E., The chemistry of the rare earths elements, 15-62, Elvesier Publishing Company, Amsterdam, (1965).

41.- Vickery, The Analytical Chemistry of the Rare Earths, Ed. Pergamon Press, N.Y., (1969).

42.- Yest D. M., Rare Earths Elements and Their Compounds, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., (1950).

43.- Wilson J. G. y A. B. Newall, General and Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, London, (1968).

44.- Asociación de Ingenieros de Minas Metalurgistas y Geólogos de México, Minería y Metalurgia, 11, Oct, Nov, Dic, (1959).

45.- Bibliographical Series, Chemistry of Transplutonium Elements, 19, 5-15, International Atomic Energy Agency, Viena, (1966).

46.- Mineral Facts and Problems, by Staff, Bureau of mines, 681-96, N.Y., (1970).

47.- Encyclopedia of Chemical Technology-Kirk Othmer, 1, 351-70, 17, 143-167, 2nd. Edition, N.Y., (1970).

48.- Encyclopedia of Science and Technology, 14, 783-800, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N.Y., (1961).

49.- The New Encyclopedia Britannica, 1, 580-595, 15, 515-527, 18, 600-627, Macropedia, 15 th. Edition, Benton W. y H. H. Benton Publisher, Chicago, (1974).

50.- Collier's Encyclopedia, 56-77, William D. Halsey, Crowell-Collier and Mc Millan Inc., (1966).

51.- Encyclopedia Pascal de Química Mineral, 7, 3-704, Sc,Y, Lantánidos y Actínidos.

Revistas

1.- Allred-Rochow. Journal Inorganic Chemistry, 5, 264. (1958).

2.- Amitin, E. B. Kovalevskaya Ju. A. (U.S.S.R.). Fiz. Tverd, Tela Terodin., Dokl, K 213-16 (1969).

3.- Andersen, C. A. and Hinthorne, J. R. Earth Planet. Sci. Lett, 14, (2), 195-200 (1972).

4.- Anderson, J. S. (Oxford Univ.) (1970).

5.- Andree, S., U.S.A. Energy Conm. LYCEM-6538. 84, (1965).

6.- Apel'tsin, F. R. and Ginzburg, A. I. Metallogen Spetsializ Magmatich Kompleksou Sb. 45-62 (1964).

7.- Austin, S. R., Hetland, D. L. and Sharp, B. J. (CONF. 680989 39-51 C) (1971).

8.- Baba, Riichi and Imagawa, K. Shigen Gijutsu Shikensho Hokoku, 75, 133 (1969).

9.- Bender, M., Broecker, W., Gornitz, V., Middel, U., Kay, R., Sun, S. and Biscaye, P. Earth Planet. Sci. Lett, 12, (4), 425-33 (1971).

10.- Bernstein, B.T. and Smith, J.F., U.S.A. at Energy Conm. IS-118, 106, (1959).

11.- Betts, R. H. and Voss, R. H., Can. J. Chem., 51, (4), 538-44, (1973).

12.- Borkowski, B. and Zielinska-Makawska, B., Przem. Chem. 46, (6), 332-3 (1967).

13.- Boueke, E. J. and Ritchie, A. S. Newcastle Conference, 311-18, (1972).

14.- Brewer, L., J. Opt. Coc. Amer., 61, (12), 1666-82, (1971).

15.- Bruecher, E. and Szarvas, P., Inorganic Chim. Acta, 4, (4), 632-6, (1970).

16.- Bucher, E., Rupp, L.W. Jr., Longinolli, L. D. and Rettori, C. Los Angeles, U.S.A., Dept. of Physics, 10, 36, (1973).

17.- Burney, G. A., Aiken, S. C. Savannah River Lab. Contract AT (07-2)-1-20, Dep. CFSTI, (1968).

18.- Cannon, L. F., J. Phys. Chem., 3, 781-824, (1974).

19.- Cooper, B. R. General Electric Co., Schnectady, N.Y., Research and Development Center. (1970).

20.- Chernyavskaya, N. B., Radievyi Inst., 42, (10), 2143-5, (1972).

21.- Chicklis, E. P., Naiman, C. S., Folweirler, R. C., Gabbe, D.R., Jenssen, H. P. and Linz, A. Phys. Lett., 19, (4), 119-21, (1971).

22.- Dautov, L. M., Kadykenov, M. M., Kaipov, D. K. and Kulbaeva, U.K. Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Fiz-Mat. 9, (6), 18-24, (1971).

23.- Datta, S. K., Z. Ana. Chem.,168, 418, (1959).

24.- Datta, S. K. Chemist Analyst, 50, 104, (1961).

25.- Datta, S. K. y S. N. Saha. Mikro-Chim. Acta. 361, (1961).

26.- Dawson, M. and Sherrinton, L. G. Brit. 1,252,424 (Cl. C Olf), (3), 2 (1971).

27.- De, A. K. y S. K. Majumdar. Z. Anal. Chem. 191, 40, (1962).

28.- Dybczynski, R. J. Chromatog., 14, 79, (1964).

29.- Evemin. M. V. Opt. Spektrosk., 29, (1), 100-8, (1970).

30.- Fadeeva, L. A. and Karpenko, L. I. Zh. Prinkl. Spektrosk., 16, (5), 903-5, (1972).

31.- Fassel, V. A. Ana. Chem., 32, 11, 19A. (1960).

32.- Felfmann, D. Prakt. Metallog. 9, (7), 408-413, (1973).

33.- Fenn, J. B. Jr. Purfure Univ., Lafayette, Indiana 163. (1972).

34.- Flannery, M. R. Atomic Physics III, 393-400, (1973).

35.- Ferro, R., Marazza, R. and Rambaldi, G., Z. Anorg Allg. Chem.

410, (2), 219-224, (1974).

36.- Frondel, J. W. An. Mineralogist., 49, 1159-77, (1964).

37.- Garching, F. First Seminar (BMBW-FBK-72-13) Technische Universitaet, Munich. CONF-701232, (1972).

38.- Gardhammar, G. Dep. NTIS Sweden. 50, (1972).

39.- Garrev, T. A., Fedotov, S.I. and Solovev, U. G. Nuclear Research Dukna, U.S.S.R. 20, (1971).

40.- Goles, G. G., Osawa, M., Randle, K., Beyer, R. L., Jerome, D. Y., Lindstrom, D. J., Martin, M. R., McKay, S. M. and Steinburn, T. L. Science, 167, (3918), 497-9, (1970).

41.- Gschneidner, K. A. Jr. Analysis and Application of RE Materials, 1-7, (1973).

42.- Gschneidner, K. A. Jr. CONF- 720839-2, 24, (1972).

43.- Gschneidner, K. A. Jr. CONF-720839-3, 13, (1972).

44.- Gschneidner, K.A., Jr. CONF-720839-1, 9, (1972).

45.- Gschneidner, K. A. Jr. Valleta, R. M. Acta Met. 16, (3), 477-484 (1968).

46.- Gschneidner, K. A. Jr., Contract W-7405, (82), 158, Dep. CFSTI. (1968).

47.- Haskin, L. A. and Korotev, R. Analysis and Application of R. E. Materials, 183-211, (1973).

48.- Hazen, W. C. and Hadzeriga, P. Molybdenum Corp. of America. Ger. Offen. 1,938,883 (Cl.B Old, C Olf) 20, Feb. (1971).

49.- Hirschhorn, I. S., (CONF-670502) 728-39 N. Y. (1970).

50.- Hog-dahl, O. T., Vaughan, T. B. and Sigura, M. Amer. Chem. Soc. Div. Water Waste Chem., Preprents, 7, (1), 138-43, (1967).

51.- Holtzberg, F., Shafe, M. W. and Torrance, J. B. Final Technical Report of 30 June 1972 - 30 June 1973.

52.- Hubicki, Wlodzimierz, Brandel, Boleslaw, Stodolkiewics.,

53.- Joerginsen, C. K. Sci. Tech. Inform. AD 627221, 1-14, (1965).

54.- Jones, E.D. Sandia Corp., Alburquerque, New Mex. (1973).

55.- Jordan, R. G. CONF-670502-, 166-74, (1973).

56.- Kapustin, Y. L. and Kapitonova, T. A., Zap. Vses. Mineral. Obshchest, 101, (6), 346-360, (1972).

57.- Keller, R. N. Journal of Chemical Education. 39, (6), 289-293, (1962).

58.- Kieffer, I. R., Ettmayer, P. and Pajakoff, S., Monatsh Chem. 103, (5), 1285-1298, (1972).

59.- Kirchmayer, H. R. Physikertag., Vorabdrucke Kurzfassungen Fachber, 32-6, (1969).

60.- Kirievskii, B. A., Luneva, N. I. and Tikhonovich, V. I. Fiz-Khim. Mekh. Mater, 8, (6), 16-18, (1972).

61.- Korshunov, B. G. Metallugia Moscow, U.S.S.R. 343, (1970).

62.- Kremers, H. E., (CONF-670502) 1-6. (1968).

63.- Kriege, O. H. and Welcher, G. G. Talanta, 15, 781-7, (1968).

64.- Kulprathipanja, S. IS-T-631 Contract. W-7405-eng-82 197, (1974).

65.- Kut'ska, O. A. and Orlov, L. A. Ser. B 29. 6, 528-31, (1967).

66.- Lam, D. J.; Mitchell, A. W. J. Nucl. Mater.; 44, (3), 279-84 (1972).

67.- Lavrishcheva, T. I.; Manukhova, A. A.; Mineev, D. A. Redk. Elem. (3), 76-78, (1969).

68.- Lech. Ann. LublinPol. Cest. AA. (20), 77-85, (1965)

69.- Legacy, D. J. y W. J. Yaggi, Contract W-7405 (29), 21-26, Dep. CFSTI. (1968).

70.- Lemaire, R.; Pauthenet, R.; Schweizer, J. I. E.E.E. Trans. Magn. 6 (2), 153-7, (1970).

71.- Lomenick, T. F. and Gardiner, D. A. Health Phys. 11, (6), 567-77, (1965).

72.- Lyakhovich, V. V. Geokhimiya. (7), 828-33, (1967).

73.- Lyarskii, P. P.; Elovskaya, L. T. Sb. Tr. Inst. Gig. Tr. Prof-zabol. 89-97, (1970).

74.- Mansey, R. C., y G. V. Harris, J. Less-Common Metals, 14, 329-36, (1968).

75.- Martynenko, L. T.; Kupriyanova, G. N.; Prutkova, N. M. Zh. Neorg. Khim. 17, (1), 214-17, (1972).

76.- Massart, D. L.; Sainte, G. and Hoste, J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 52, (3), 229-34, (1967).

77.- Mc Donald, C.; Willis, C. J. Can. J. Cham. 51, (5), 732-40, (1973).

78.- Mc Donald, J. C., J. Metals, 4, 242-44, (1952).

79.- Mc Keen, L. W. Chemistry, 43, (5), 28-31, (1970).

80.- Michalak, J.; Toland, D. A. Ger. Affen. (2), 107, 629, (1971).

81.- Miklishanskii, A. Z.; Yakovlev, Y. V. Idernofz. Metody. Anal. Vishchestva. 23-9, (1971).

82.- Minachev, K. M.; Khodakov, Y. S.; Antoshin, G. V.; Markov, M. A. Nauka, Moscoww. 262, (1972).

83.- Mineev, D. A. Nedra, Moscow. 182. (1969).

84.- Meeler, T., y Brantley, J. C., Anal. Chem., 22, 433-40 (1950).

85.- Meeler, T., y Kremers, H.E., Ind. Eng. Chem., 17, 44-45 (1945).

86.- Meeller, T., y Kremers, H. E., Chem. Revs., 37, 97, (1945).

87.- Meeller, T., y Kremers, H. E., Ind. Chem., 17, 798-800, (1945).

88.- Moriarty, J. L. (CONF-670502) 653-64, (1968).

89.- Morrice, E., Shedd, E. S. y T. A. Henrie. (CONF-670502) 714-27, (1968).

90.- Morrogh, H., Am. Foundryman, 13, 91-106, (1948).

91.- Mueller, W.; Maas, K. Chem-Ztg., Chem. App.; 97, (10), 513-514, (1973).

92.- Nikanorov, A. S.; Mikhailov, I. I. Zap. Vses. Mineral. Obsh. Chest. 98, (6), 670-8, (1969).

93.- Pearson, W. B., J. Metals 22, (4), 51-5, (1970).

94.- Porter, J. F. U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform, A.D. (719717), 29, (1971).

95.- Philpott, John A. and Schnetzler, C. C. Handb. Elemen. Abundances Meteorites, 419-24, (1971).

96.- Radwan, M., Reven'ska-Koc'-Tsyak. B., Vez'ranovski, E. International Atomic Energy Agency, 71-9, (1967).

97.- Rass, I. T. Geokhimiya. (1), 96-103, (1970).

98.- Rossat - Mignod, J.; Chamard-Bois, R.; Knorr, K.; Drexel, W. (CONF- 741002 -P 1.). (1974).

99.- Royce, E.U.,U. S. At. Energy Comm. (UCRL-50152) 45. (1966).

100.- Rudnitskaya, L. S. Miner, Syr'e. (22), 173-86, (1970).

101.- Saranathan, T. R. and D' Silva, A. P. India At. Energy Comm., At. Energy Estab. Trombay No. AEET-ANAL 23, 7 , (1963).

102.- Saranathan, T. R. and Kamala, K. India A. Energy Comm., At. Energy. Estab Trombay No. AEET-ANAL- 249. (1963).

103.- Savitskii, E. M. Isdatil'stvo Nauka 127. (1971).

104.- Savitskii, E. M.; Terekhova, V. G. Idatel'stvo Nauka, (1974).

105.- Schishmacher, J.; Mair, B. W. Kerntechnik 14 (4), 165-72, (1972).

106.- Siekierski, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (2), 377-86, (1971).

107.- Sissener, J.; Thury, W.; Hummes, R.; Nechtelberg, E. Cast. Me

tal Res. J. 8, (4), 178-81, (1972).

108.- Smith, H. J. Radiat. Eff. 18 (1-2), 55-64. (1973).

109.- Snow, R. H.; Meloy, T. P. Technol, Chicago. (1972).

110.- Spedding, F. H. Rare Earth, 3-8. (1961).

111.- Statens Tekniska Forskningsard, Stokholm. 122-44, (1967).

112.- Sykut, Kazimiers., Ann. Univ. Seet. A. A. 20, 1-25. (1965).

113.- Talburt, D. E. and Johnson, G. T. Mycologia 59 (3), 492-503 (1967).

114.- Terekhova, V. F. Splavy Redkikh Metallovs Osobymi Fizicheskimi Svoistvamis. 89-92, (1974).

115.- Tung, Li. and Chi-Lung Jao. Ti Chich Fsueh, Pao. 45 No. 1, 82-92. (1965).

116.- Vaganov, P. A.; Ponomarev, V. S.; Eakhtiarov, A. V.; meir, V. A.; Zhukovskii, A. N.; Plotnikov, R. I. Uch. Zap. Leningrad. Gos. No. 23, 223-228. (1973).

117.- Varshal, G. M.; Pavlutskaya, V. I.; Shulik, L. S. Khim. Anal. Formuly Miner. 48-65. (1965).

118.- Wallace, W. E.; Craig, R. S.; Rao, V.U.S.; Butera, R.A. Izadetel'stvo Nauka. pp. 37-46. (1973).

119.- Wang, R.; Steikink, H. (CONF- 670502- pp. 145-54) (1972).

120.- Wartell, M. A. J. Chem. Phys. 58 No. 10, 4700-4701. (1973).

121.- Watson, A. E.; Rusell, G. M. NTIS. 17 p. (1972).

122.- Williams, R. W. Tekniske Hoy'skole, Lyngby. (CONF-670502-pp. 487-94). (1973).

123.- Woyski, M. M. and Harris, R. E. Treatise Anal. Chem. Pt. No. 2, 8, 1-146. (1963).

124.- Yocom, P. N. (CONF-670502- pp. 221-38). (1973).

125.- Yosida, K. (CONF-670502- pp. 471-81). (1973).

126.- Youngs, D. A.; Smith, K. C. J. Bacterial. 114, No. 1, 121-127 (1973).

127.- Zubkov, L. B.; Galadzheva, N. I.; Chernyakhovskii, A. B. Dokl. Akad. Nauk. Beloruss. SSR. 16 No. 7, 646-9. (1972).

128.- Rare Earths, The Lean and Hungry Industry. Chemical and Engene ering News. Special Report. May. 10, pp. 78-92. (1965).

129.- Spectrophotometric studies of solutions os lantanides and actinides. (ORNL- 4682- pp. 215-17). (1972).

130.- Transactions of 1973 Annual Meeting of the Israel nuclear society. (CONF- 730648- p. 1), 26 jun. 80 p. (1973).

131.- Jonhson, N. L. Deco trefoil, 30 (4), 9-16. (1966).

132.- Harrah, H. W., E. M., P. E. Deco trefoil, 31 (5), 9-16. (1967).