USO DEL ÓXIDO Y DEL HIDRÓXIDO DE GADOLINIO, ASÍ COMO DE OTROS COMPUESTOS DE ESTE METAL, EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo se examina la utilidad pedagógica de usar óxidos, hidróxido y otros compuestos de gadolinio en las prácticas de laboratorio de las Enseñanzas Medias. A partir de la disolución del metal en estado elemental se obtiene el hidróxido, el sulfato, el nitrato, el fosfato, el oxalato y el carbonato de Gd⁺³ y se descompone térmicamente tanto el nitrato como el oxalato hasta obtener el óxido de gadolinio (III). Además, se sintetizan el sulfuro y los yoduros de gadolinio (III) y (III).

Palabras clave: Óxido de gadolinio; Hidróxido de gadolinio; Carbonato de gadolinio; Oxalato de gadolinio; Nitrato de gadolinio; Sulfuro de gadolinio; Sulfato de gadolinio; Fosfato de gadolinio; Yoduro de gadolinio.

ABSTRACT

In this paper I study the pedagogic advantages of using gadolinium oxides, hydroxide, and other gadolinium compounds in laboratory practices in High School. After solving the metal in acid or water, I accomplish the formations of gadolinium hydroxide, sulfate, nitrate, phosphate, oxalate, carbonate and gadolinium (III) oxide by thermal decomposition of the nitrate and oxalate. In addition, I synthesize gadolinium (II) and gadolinium (III) iodide and the sulfide.

Key words: Gadolinium oxide; gadolinium hydroxide; gadolinium carbonate; gadolinium oxalate; gadolinium nitrate; gadolinium sulfide; gadolinium sulfate; gadolinium phosphate; gadolinium iodide.

NOTA PREVIA

Como ya he indicado en anteriores artículos, al ser los lantánidos tan parecidos entre sí resultaría más práctico englobarlos a todos en un mismo trabajo y remarcar las diferencias que encontramos entre ellos. Sin embargo, en estos artículos me gusta explorar la química de cada metal por separado, por lo que el cuerpo del artículo es esencialmente el mismo que el correspondiente al artículo del erbio, el primero que utilicé en esta línea de trabajo que estudia la bondad de los lantánidos como recurso pedagógico en los laboratorios de las enseñanzas medias. Es lógico por tanto que haya una repetición de apartados, párrafos, explicaciones y referencias. Por otra parte, como ya he reconocido en más de un artículo, esta línea de trabajo no es más que una excusa para trabajar con los lantánidos, aunque el proyecto no deja de ser apasionante. Es una parte de la tabla periódica que suele ser desdeñada en las prácticas de laboratorio y, a pesar de ello, es muy gratificante trabajar con estos elementos.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El gadolinio tiene una abundancia² en la corteza de 6.2 mg/Kg, que representa unas 1.77 veces la abundancia del erbio y es más abundante que el cadmio con 0.15mg/Kg, que el oro con 0.004mg/Kg, que la plata con 0.075mg/Kg o que el yodo con 0.45mg/Kg, por poner ejemplos conocidos. Es decir, 83 veces más abundante que la plata y 1550 veces más abundante que el oro. Por ello, como ya comenté en el artículo del erbio, incluir algún lantánido en las prácticas de laboratorio de los centros de enseñanza, favorece el conocimiento de este grupo de elementos tradicionalmente olvidados.

Al margen de la abundancia de los lantánidos, hay que resaltar una baja toxicidad³, de manera que los compuestos del gadolinio no parecen tener una peligrosidad que vaya más allá de la que conlleva la manipulación de compuestos químicos, más o menos puros, a pesar de ser un metal pesado. No obstante, hacen falta estudios sistemáticos que corroboren esto (como ocurre con todos los lantánidos), dado que hasta ahora no se han llevado a cabo a gran escala, aunque a causa del mayor uso de ellos su extracción en China es rentable, lo que ha provocado una mayor exposición de parte de la población a estos metales, por lo que comienzan a llevarse a cabo estudios donde se observa una toxicidad que hay que considerar⁴. Es cierto que, a partir del 2000 se está estudiando la relación entre el uso del gadolinio, como contraste en pruebas médicas, y la fibrosis renal en pacientes con problemas renales serios⁵.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

Siguiendo el protocolo de trabajo con los lantánidos que he llevado a cabo al escribir los artículos anteriores, en este trabajo comenzaré exponiendo un trozo metálico de gadolinio en agua a temperatura ambiente, no siendo necesario someterlo a calentamiento ni usar agua caliente, debido a que el burbujeo es muy obvio con el agua a la temperatura del laboratorio. Después pasaré a disolverlo en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, obteniendo por desecación $Gd_2(SO_4)_3$ y $Gd(NO_3)_3$. A partir de la disolución de gadolinio en ácido nítrico, donde encontramos el catión Gd^{+3} incoloro, obtendré el carbonato, el hidróxido, el oxalato y el fosfato por adición en exceso de Na_2CO_3 , NaOH (y alternativamente NH_3 (ac.)), $H_2C_2O_4$, así como Na_3PO_4 . En estos procesos se obtienen respectivamente $Gd_2(CO_3)_3$, $Gd(OH)_3$, $Gd_2(C_2O_4)_3$ y $GdPO_4$ que

² Haynes, W.M. (2016–2017). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press. p. 14-17.

³ Haley, T. J. (1965). Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements. J. Pharm. Sc, 54, p. 663. Cf. Emsley, J. (2003). Nature's building blocks: an A-A guide to the elements. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press, p. 136.

⁴ Xia Q, Liu H X, Yang X D, et al. (2012). The Neural Toxicity of Lanthanides: An Update and Interpretations. Sci. China Chem., 42, 9, p. 1308.

Cf. Kyung Taek Rim, Kwon Ho Koo, Jung Sun Park. (2013). Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. Safety and Health at Work, 4, 1, pp. 12-26.

⁵ Ramalho, J., Semelka, R.C., Ramalho, M., Nunes, R.H., AlObaidy, M., Castillo, M. (2016). Gadolinium-Based Contrast Agent Accumulation and Toxicity: An Update. American Journal of Neuroradiology, 37 (7) 1192-1198; DOI: https://doi.org/10.3174/ajnr.A4615

son todos blancos, por lo que nos van a dar poco juego. Por descomposición térmica del $Gd(NO_3)_3$ y del $Gd_2(C_2O_4)_3$ sintetizaré el óxido de gadolinio. El óxido de gadolinio (III), es a su vez de color blanco.

De forma adicional se elabora Gd_2S_3 por reacción directa de los elementos, que se calientan dentro de un crisol. Como siempre, una reacción de gran interés es la síntesis de GdI_3 y GdI_2 por exposición directa a yodo y posterior calentamiento. La reacción es curiosa desde el momento en el que los dos elementos entran en contacto, por lo que tiene un gran interés pedagógico, sobre todo por la química que implica. Además, el GdI_3 es de color amarillo y el GdI_2 es de color marrón bronce, que serán los únicos colores que veremos en toda la serie de experiencias.

Como es habitual para los lantánidos, la información acerca del gadolinio y de sus compuestos, es escasa, siendo tradición tratarlos a todos en conjunto al tener unas características físico-químicas muy parecidas. Es lo más razonable, aunque yo haya preferido tratarlos de forma individual en esta serie de artículos que difieren escasamente unos de otros.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) EL METAL GADOLINIO

El gadolinio⁶ es un metal de color blanco o levemente amarillo, de densidad 7.9 g/cm³, que es bastante estable al aire. Los 10 gramos de gadolinio que compré, procedentes de China, y que recibí en abril, siguen brillando sin que haya aparecido ninguna pátina en su superficie. Es estable en aire seco, pero en aire húmedo sí se corroe, produciendo una pátina de óxido que se desprende fácilmente sin proteger al metal⁷.

Una característica que hace del gadolinio un metal diferente es el hecho de tener la temperatura de Curie a los 29°C, de manera que por debajo de esa temperatura es ferromagnético y por encima paramagnético⁸. A lo largo de los años se ha refinado la determinación de la temperatura de Curie para el gadolinio, y he encontrado valores más actualizados para la misma⁹ en torno a los 20°C. Por ello, es un metal muy interesante para explicar las diferencias entre ferromagnetismo y paramagnetismo en el instituto, ya que por debajo de los 29°C (o de los 20°C, según la referencia) funciona como un imán natural, atrayendo a trocitos de hierro, o por encima de dicha temperatura, es atraído por imanes sin atraer por sí mismo. Como en nuestro laboratorio la temperatura ha sido superior a 30°C de media durante las horas de trabajo (es lo que tiene vivir en Andalucía a mitad del mes de junio), hemos tenido que meter el metal en el frigorífico para comprobar el fenómeno.

-

⁶ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 304.

⁷ Haynes, W.M. Op.cit. 4-14.

⁸ Selwood, P.W. (1943). Magnetochemistry. Nueva York, EEUU: Interscience Publishers, p. 195.

⁹ Graham, C.D. (1965). Magnetic behavior of Gadolinium near de Curie point. J. Appl. Phys., 36, pp: 1135-1136. https://doi.org/10.1063/1.1714135

Aquí vemos algunas imágenes del metal:







Un fenómeno que me ha llamado bastante la atención consiste en la formación de una pátina verdosa cuando he sumergido un trozo de gadolinio en una disolución de H₂SO₄ al 40% en agua destilada. Al principio comenzó una profusa producción de H₂, que ascendían en forma de chorro de burbujas, pero en unos minutos la superficie se pasivó y la emisión de burbujas cesó de repente. Para solucionar el problema diluí la disolución de ácido a la mitad, y el burbujeo volvió a ser prominente (algo que es habitual en la disolución de metales). Sin embargo, en vez de la superficie ennegrecida tras la inmersión en ácido, se ha formado una pátina verde bastante obvia. En las imágenes siguientes vemos al metal oscurecido, tras ser sometido a dicha disolución ácida de sulfúrico. Los microagujeros que produce en la superficie la acción del ácido

provocan deberían de provocar que la superficie se viese de color negro mate¹⁰, algo que como ya se ha indicado, es propio de la mayoría de los metales, sin embargo, aquí ha aparecido una capa de color verdosa que no puede corresponderse con ningún compuesto del gadolinio, dado que todos son blancos o incoloros. Dudo que se trate de alguna impureza dado que el porcentaje de pureza, según la etiqueta, es del 99.5% y que el color verdoso es bastante homogéneo. Cuando se raspa se aprecia el color brillante del metal, pero al eliminar la capa de óxido con una disolución ácida, el resultado es una superficie negra debido a los poros que el ácido forma en la superficie.

Esta imagen de más abajo se corresponde con la superficie pasivada tras la inmersión en ácido sulfúrico al 40%:





¹⁰ Martínez-Troya, D. (2024). Uso del óxido y del hidróxido de samario, así como de otros compuestos de este metal, en las enseñanzas medias. Revista Bórax, 5, 1, p. 118.

Aquí en cambio tenemos el resultado tras volver a ser introducido en ácido, esta vez diluido aproximadamente a un 20%:



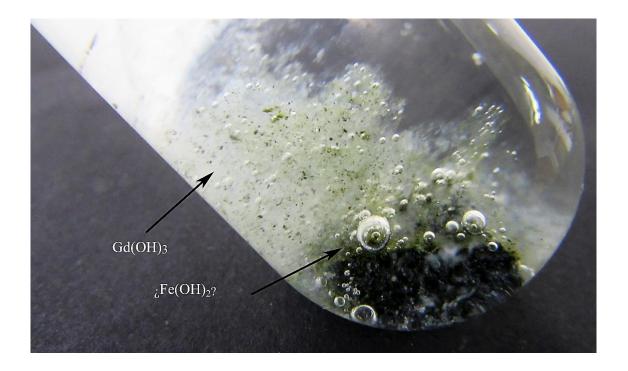
Al ver cómo se formaba esta pátina verde pensé que podría corresponder con un recubrimiento con capa muy fina de algún compuesto de gadolinio, como puede ser el Gd₂(SO₄)₃ hidratado que, si bien es de color blanco¹¹, podría provocar fenómenos ópticos de color a causa del escaso grosor de la capa. El problema es que el color verde recubre completamente la superficie, como se ve en las imágenes, y es extraño en un metal prácticamente puro. Sin embargo, al dejar varios días el metal en agua, el hidróxido que se forma no es monocromo, sino que presenta tonos blancos (lo que se espera para el Gd(OH)3) junto a otros desarrollos verdosos. De tratarse de una contaminación, podríamos tener algo de praseodimio, tal y como consideré en el artículo del neodimio, donde había partes del metal de un color verdoso e hidróxidos del mismo color, aunque aquí ese color verde es mucho más intenso y ciertamente recuerda al tono verde oscuro¹² del Fe(OH)₂. Sin embargo, el color verde no ha evolucionado a naranja, por oxidación del Fe⁺² a Fe⁺³, cuyo hidróxido es naranja-rojizo, y es lo que debería haber sucedido en un tubo abierto y con un pH ligeramente superior a 7. El pH es superior a 7 porque he empleado agua del grifo, que es ligeramente básica en la zona en Andalucía, y ayuda a evidenciar estas formaciones de hidróxido de una forma bastante eficiente, aunque he probado hacer lo mismo con agua destilada y no hay grandes diferencias. Sin embargo, viendo diferentes etiquetas, parece mucho más probable la presencia de hierro que la de praseodimio o de terbio, que darían hidróxidos con cierta tonalidad verdosa¹³. Así en el ejemplo de referencia encontramos un porcentaje del 0.24% de Fe frente al 0.005% de Pr para una muestra de gadolinio al

¹¹ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 182.

¹² Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016). Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. Revista Bórax, 1,1, pp: 22-47. p. 26.

¹³ https://www.stanfordmaterials.com/1081-gadolinium-metal-powder.html (Visitado el 20/06/25)

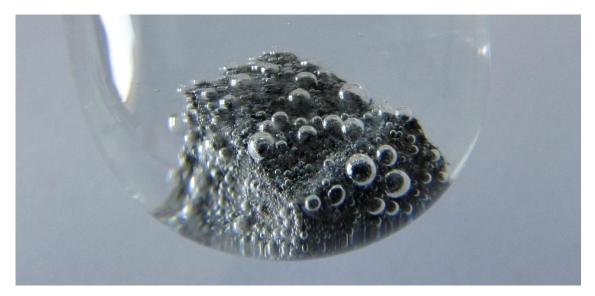
99% de riqueza, y apenas baja para una riqueza del 99.5%, con un 0.18% de hierro, siendo el metal contaminante más probable con gran diferencia. Considerando todo lo anterior, debemos aceptar que la muestra que tenemos contiene una pequeña cantidad de hierro.



B) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO POR HIDRÓLISIS EN AGUA

Continuando precisamente con lo que he señalado en el apartado anterior, paso a estudiar la hidrólisis del agua al introducir un trozo de gadolinio. La reacción directa de los lantánidos con el agua es una de las reacciones más interesantes que podemos llevar a cabo en un laboratorio de secundaria. Al poner en contacto el gadolinio con el agua se produce la reacción de oxidación del metal, con formación de H₂ gaseoso, de una forma bastante rápida. La temperatura del laboratorio era de unos 32°C y la reacción con el agua muy evidente desde el principio, por lo que no he empleado agua caliente como otras veces para acelerar el proceso. El metal se recubre rápidamente de burbujas de hidrógeno, pero la reacción es lenta y el burbujeo no es evidente a esa temperatura.







Tras dejar un trozo de gadolinio unas horas en el tubo de ensayo, aparecen unas burbujas cada vez más gruesas a la par que se genera una especie de niebla en torno al metal, de un color blancuzco. El color de este primer recubrimiento coincide con el esperado para el Gd(OH)₃, de color blanco, y que en las imágenes se aprecia como un recubrimiento vaporoso con tonos azulados, típico de estas formaciones gelatinosas y de escasa densidad, que se van coloreando a medida que se adensan.

La reacción en medio neutro es la siguiente¹⁴:

$$2 \text{ Gd (s)} + 6 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{ Gd(OH)}_3 (s) + 3 \text{ H}_2 (g)$$

El potencial rédox¹⁵ del gadolinio es $\varepsilon(Gd^{+3}/Gd) = -2.29V$, por lo que es inestable al agua y reduce el H⁺¹ a H₂ gaseoso, formando el hidróxido correspondiente,

¹⁴ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/gadolinium/chemistry.html. (Visitado el 20/06/2025)

que en el caso del gadolinio tiene un color blanco¹⁶, aunque al ir formándose parece tener tonalidades azules que desaparecen a medida que el producto va cobrando cuerpo. Desde el punto de vista químico se trata de una reacción de hidrólisis, que se produce de forma lenta a la temperatura ambiente y que se acelera con agua caliente, algo típico en los lantánidos¹⁷.

Sin embargo, como ya he indicado anteriormente, además del hidróxido de gadolinio (III) se está formando otro hidróxido, probablemente de hierro (II), que aparece en forma de extensiones de color verde oliva muy intensas, aunque no se tornan pardas o anaranjadas con el tiempo, por lo que el ambiente no parece poder oxidar el Fe⁺² a Fe⁺³ en esas condiciones. Al principio, el compuesto que aparece es el hidróxido del lantánido, mientras que con el paso de las horas, va apareciendo el hidróxido de color verde.



La imagen que se puede ver en la sección anterior no es más que la evolución en el tiempo de esta que aquí vemos, donde el único compuesto es el hidróxido de gadolinio hidratado. Varios días más tarde, comienza a aparecer una pigmentación de color verde que no se corresponde con cambios en el Gd(OH)₃ sino que es otro metal que está sufriendo el mismo proceso, aunque ha requerido para ello más tiempo. Con esta experiencia, podría plantearme incluso que el color verde que se apreciaba sobre el neodimio, en estas mismas condiciones, en el artículo correspondiente, pudiera tratarse igualmente de una contaminación de hierro, aunque en aquel caso, pensar en el praseodimio es lo más natural, sabiendo lo difícil que es separarlos.

¹⁵ Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

https://www.strem.com/product/64-3600?srsltid=AfmBOorID-0lVJF0XaMv-80WdReAcVQhwRtc4XJidOE8aTlwMlEG2VFJ (Visitado el 20/06/25)

¹⁷ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. p. 1190.

C) DISOLUCIÓN DEL GADOLINIO EN NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

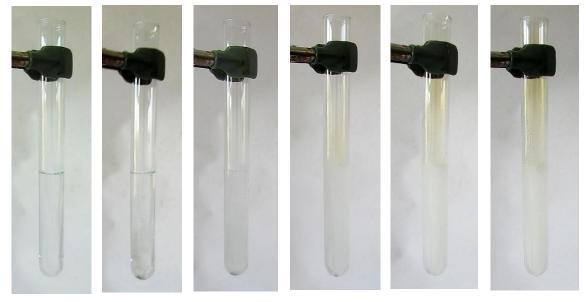
En la disolución del gadolinio en ácido nítrico concentrado se observa la emisión de gas NO_2 de color anaranjado. En disolución queda el Gd^{+3} como acuocomplejo, catión que es incoloro¹⁸.

La reacción química de oxidación del gadolinio en ácido nítrico concentrado es la siguiente:

Gd (s) + 6 HNO₃ (ac.)
$$\rightarrow$$
 Gd⁺³ (incoloro) + 3 NO₃⁻¹ (ac.) + 3 NO₂ (g) (marrón) + 3 H₂O

Como es habitual, el metal reacciona vigorosamente con la disolución de ácido nítrico. He disuelto unos 0.56g de gadolinio en unos 30 mL de disolución ácida de ácido nítrico al 40% en volumen aproximadamente, lo que significa que la disolución tiene una concentración de 0.12M. El Gd(NO₃)₃ tiene una solubilidad en agua de 190g por cada 100g de agua a 20°C, por lo que vemos que es muy soluble¹⁹ y no precipitará a medida que se oxida el metal. Voy a considerar al acuocomplejo correspondiente del gadolinio²⁰ como [Gd(H₂O)₈]⁺³, es decir, con ocho moléculas de agua en su esfera de coordinación. No obstante, hay que tener en cuenta que, tal y como indica Simon Cotton en la referencia, los elementos que van del lantano al samario tendrían preferentemente un número de coordinación 9, mientras que los que van del disprosio al lutecio, tendrían un número de coordinación de 8. Como consecuencia, los elementos intermedios, como el europio, el gadolinio y el terbio, mostrarían una alternancia entre 8 y 9 moléculas coordinadas.

A medida que se produce la reacción, aparecen el burbujeo que hace que la disolución se vea blancuzca, y el NO₂ de color anaranjado. Vemos una serie de imágenes del proceso:



¹⁸ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

¹⁹ Haynes, W.M. Op.cit. 4-63.

²⁰ Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp: 129-145.





Las burbujas de NO₂ gaseoso se ven perfectamente ascender desde el fondo del tubo de ensayo, donde están los dos trocitos de metal que he puesto, hasta salir por la boca en forma de humareda anaranjada, bastante menos oscura que otras veces. Es posible que se esté produciendo paralelamente NO incoloro. Al final, la disolución queda incolora y transparente, con todo el gadolinio como [Gd(H₂O)₈]⁺³. A partir de esa disolución y por evaporación, obtendré el Gd(NO₃)₃ hidratado, que es de color blanco²¹.

A partir de esta disolución y de la del sulfato, que paso a describir a continuación, se obtendrán las sales insolubles correspondientes al carbonato, al oxalato, al fosfato, así como el hidróxido de gadolinio y el óxido. El Gd (III) en disolución acuosa no presenta luminiscencia, tal y como ocurre con otros lantánidos trivalentes, donde el agua atenúa las emisiones que se producen en el espectro del visible²².

²¹ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 181.

²² Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., Machida, K. (2022). Luminiscence of lanthanides complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews, 50, p. 5.

D) DISOLUCIÓN DEL GADOLINIO EN H2SO4

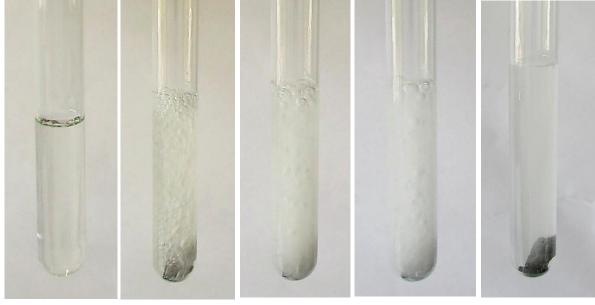
La disolución del metal en ácido sulfúrico es más lenta que en ácido nítrico. En este caso, empleando una disolución de ácido sulfúrico en agua de aproximadamente 40% en volumen, el gadolinio comienza disolviéndose con rapidez, pero al pasar unos cuantos minutos el proceso se ralentiza hasta detenerse. Es claro que, a esta concentración del ácido, el gadolinio se pasiva²³, al menos lo suficiente como para detenerse el proceso de emisión de H₂. Para proseguir la disolución he rebajado a la mitad la concentración del ácido, tras lo cual, la reacción se ha mantenido de forma continua hasta que he extraído el trozo de metal.

La solubilidad del sulfato de gadolinio hidratado disminuye a medida que aumenta la temperatura²⁴, como es habitual en los sulfatos de los lantánidos. A los 20°C la solubilidad es de 3.28g/100mL y a los 40°C de 2.54g/100mL, de manera que a medida que se disuelve, esperamos que aparezca un poco del sulfato de gadolinio (III) en el fondo del tubo, tal y como ha sucedido. El trozo de metal que he utilizado para realizar la disolución tenía una masa de unos 4g, pero no lo he dejado que se disuelva por completo. La reacción de disolución en ácido sulfúrico es más lenta que la que he llevado a cabo en ácido nítrico, por lo que el burbujeo es menor y no hay peligro de que se salga la disolución por el borboteo.

La reacción que se produce es²⁵:

$$2 \text{ Gd (s)} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (ac.)} \rightarrow \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)}$$

Al igual que ocurría con el HNO₃ se produce gran cantidad de burbujas, en este caso de H₂, lo que facilita seguir la reacción.



²³ Chawla, S.L., Gupta, R.K. (2010). Materials Selection for Corrosion Control. Décima edición. EEUU: ASM International, p. 66.

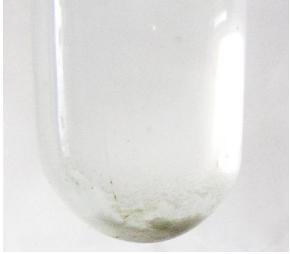
²⁴ Perry, D.L. Op.cit. p. 286.

²⁵ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.



En estas cuatro imágenes se ve perfectamente el proceso de pasivado de la superficie, que incluso cambia ostensiblemente de color. Retiré la mitad de la disolución y le añadí el mismo volumen de agua destilada, entonces, una vez diluida la disolución, la corrosión del metal volvió a producirse sin cesar. En las imágenes se aprecia el $Gd_2(SO_4)_3$ de color blanco que queda en suspensión y va acumulándose en el fondo.







Además de esta cantidad de sulfato de gadolinio (III) que queda en el fondo, hay bastante sulfato en disolución acuosa, que precipitará a medida que se evapore el agua. En este sentido podemos calentar las aguas madres, aumentando el precipitado, dado que la solubilidad baja al subir la temperatura. Con el calentamiento, el H₂SO₄ se puede eliminar²⁶ por ebullición y descomposición a la temperatura de 337°C, mientras que el Gd₂(SO₄)₃ permanece estable hasta temperaturas más altas²⁷. Por ello una alternativa factible para obtener el sulfato hidratado en mayor cantidad y pureza consistiría en calentar el tubo tras llevar a saturación, dejando que se evapore el agua unos días y filtrando los cristales que se formen abajo. El sulfato hidratado estable para el gadolinio²⁸ es el Gd₂(SO₄)₃·8H₂O, a menor pH, menor solubilidad²⁹, lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de H₂SO₄.

E) NITRATO Y SULFATO DE GADOLINIO

a) El nitrato de gadolinio (III)

El Gd(NO₃)₃·6H₂O se describe como un compuesto cristalino delicuescente³⁰ en el libro de D. L. Perry y en el de W.M. Haynes. Los suministradores³¹ indican de forma homogénea que los cristales del compuesto son incoloros o blancos, lo que es coherente con lo que he obtenido. El Gd(NO₃)₃·6H₂O tiene un evidente aspecto cristalino, y en

³⁰ Perry, D.L. Op.cit. p. 285. Cf. Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 4-75.

²⁶ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 15-19.

²⁷ Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System. p. 25

²⁸ Das, G. et al. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. J. Chem. Thermodynamics, 131, pp: 49-79, p. 62.

²⁹ Ibidem, p. 67.

³¹ https://cymitquimica.com/es/cas/19598-90-

^{4?}srsltid=AfmBOopIVeWMkxGXsEeRiLbMqdUojTr9Gy0PCI2ZMPZbJXXMuIMranOg (Visitado el 21/06/25)

todo momento presenta un aspecto húmedo, aunque lo he dejado al aire durante varios días a la temperatura ambiente (durante el día ha estado muchas horas por encima de 30°C). Al ser higroscópico y delicuescente atrapa agua del aire, aunque no ha llegado a disolverse.

Para eliminar temporalmente el agua, basta con calentar un poco, pues el agua se pierde fácilmente tras el calentamiento y considerando que el compuesto se funde³² a los 91°C, no debemos calentar en exceso. Es suficiente calentar un poco y retirar el vidrio de reloj de sobre la rejilla de amianto, de manera que el agua vaya evaporándose. La descomposición térmica se produce a temperaturas muy superiores, que sólo se alcanzan al aplicar la llama directamente a un tubo de ensayo.

Vemos una imagen del nitrato de gadolinio (III), usando un fondo negro para que se vean mejor los cristales:



³² Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 4-63.





En algunos cristales percibo cierta tonalidad amarillenta que quizás se corresponda con restos de NO₂ atrapados por descomposición de HNO₃ remanente. Además del compuesto hexahidratado, la bibliografía³³ refiere el pentahidratado, como Gd(NO₃)₃·5H₂O, con características físico-químicas muy parecidas al hexahidratado, pero que en condiciones habituales es menos estable.

b) El sulfato de gadolinio (III)

Siguiendo el mismo proceso que en el caso anterior, dejé una porción del Gd⁺³ en las aguas madres de la disolución de ácido sulfúrico. Prácticamente desde el mismo instante, se advertían multitud de pequeños cristalitos blancos en el fondo del vidrio de reloj. Como la temperatura es bastante alta, oscilando entre los 35°C del día y los 20°C de la noche, parte del Gd₂(SO₄)₃·8H₂O había cristalizado. Según el libro de D. Perry el compuesto octahidratado es incoloro, al igual que el deshidratado³⁴. Al calentarlo un poco sobre la rejilla de amianto, se aprecia como precipita en mayor proporción y el precipitado se torna más cristalino. Este fenómeno por el que la solubilidad de un sulfato disminuye al aumentar la temperatura es bastante habitual en los lantánidos. La influencia del pH es importante a la hora de considerar qué especie catiónica tenemos en disolución, dado que se relaciona con la concentración de sulfatos en el medio, lo que abre el abanico de posibles cationes tipo Gd⁺³, [Gd(SO₄)]⁺¹ e incluso aniones como [Gd(SO₄)₂]⁻¹ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del Gd₂(SO₄)₃ esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos³⁵. De manera que para bajar la concentración de SO₄-2 en el medio, es una precaución apropiada diluir la concentración del metal, en el caso de que se vaya a echar el agente precipitante sobre la disolución ácida.

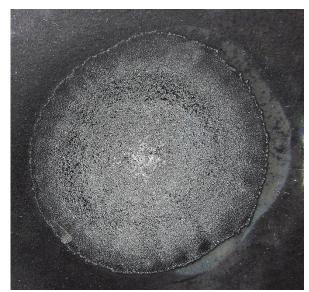
³³ Perry, D.L. Op.cit. p. 181.

³⁴ Ibidem. p. 182.

³⁵ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. Minerals, 10, 178. p. 2.

El sulfato de gadolinio (III) es higroscópico, pero no parece verse afectado por las condiciones de humedad de la atmósfera tanto como el compuesto de nitrato. Al calentar para llevar a sequedad hay que considerar que el Gd₂(SO₄)₃ octahidrato se funde³⁶ a los 400°C y se descompone³⁷ a sobre los 1300°C, ya anhidro, por lo que a temperatura más baja se descompondrá el ácido sulfúrico. De esta manera, al llevar a sequedad se puede producir un denso humo blanco causado por la evaporación paulatina del ácido, que cursa con descomposición parcial³⁸ a partir de 340°C a SO₃ (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas³⁹). Cualquiera de estos compuestos H₂SO₄, SO₂ y SO₃ es extraordinariamente higroscópico por lo que forma densas nubes blancas al agrupar el vapor de agua del aire.

Aquí vemos unas imágenes del sulfato de gadolinio (III) obtenido:





Sulfato de gadolinio (III) con un poco de aguas madre

El mismo tras hacer girar un poco el vidrio

No he calentado mucho, sino que he mantenido al fuego unos minutos el sulfato anterior hasta que ha precipitado en mayor cantidad. Los cristales han crecido lo bastante como para visibilizarse sin problemas y el ácido remanente no ha humeado siquiera, por lo que el sulfato obtenido tiene ácido, lo que no es ningún problema para nuestros objetivos.



³⁶ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 4-63.

³⁷ Tomaszewicz, E., Leniec, G., Kaczmarek, S.M. (2010). Re-investigations of thermal decomposition of gadolinium sulfate octahydrate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 102, 3, pp: 875-881, p. 878. DOI: 10.1007/s10973-010-0702-3

³⁸ https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en ³⁹ Barbarossa, V., Brutti, S., Diamanti, M., Sau, S., De Maria, G. (2006). Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 7, pp: 883-890.

Vemos cómo queda el Gd₂(SO₄)₃·8H₂O tras el calentamiento. Sólo con el fondo claro se aprecia el color blanco real del sulfato, que parece tener visos amarillentos o verdosos, tan pálidos que sólo se aprecian desde algunos ángulos.



F) ACIDEZ DEL ACUOCOMPLEJO DE GADOLINIO

El catión Gd⁺³, de la misma manera que sucede con el resto de lantánidos, hidroliza el agua, algo que se observa incluso a partir de pH ligeramente ácido, pero sobre todo en el rango neutro o básico, como es de esperar.

La explicación de esta acidez se tiene al considerar la contracción lantánida, que hace que el catión tenga menos radio del esperado y eso, junto a la elevada carga, provoca que el catión sea un ácido de Lewis duro e inestable al agua. La hidrólisis del agua se ve favorecida por el aumento de Z y la disminución del radio⁴⁰. Así el Gd⁺³ acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido⁴¹ a un pH prácticamente neutro. Aquí vemos uno de los pasos intermedios en la formación del hidróxido insoluble:

$$[Gd(H_2O)_8]^{+3} + H_2O \rightleftharpoons [Gd(OH)(H_2O)_6]^{+2} + H_3O^{+}$$

La reacción de formación cuantitativa⁴² del hidróxido se produce para el gadolinio a un pH que incluso es levemente ácido de 6.83⁴³. De esta manera, primero se produce la reacción rédox entre el agua y el metal, formándose Gd⁺³ como acuocomplejo [Gd(H₂O)₈]⁺³, incoloro. Como el catión es demasiado ácido, acaba hidrolizando al agua, incorporando un grupo hidroxilo al tiempo que suelta un protón, que escribo como hidronio en la reacción anterior. Para lograr fácilmente ese efecto he

-

⁴⁰ Cotton, F.A., Wilkinson, G. op.cit. p. 1193.

⁴¹ Ibidem.

⁴² Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

⁴³ Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 91.

empleado agua del grifo que aquí, en la sierra de Cádiz (como suele ocurrir en tantas otras partes), es ligeramente básica, lo que favorece la formación del hidróxido. En este caso, como vemos, además del hidróxido de gadolinio (III) de color blanco, tenemos hidróxido de hierro (II) de color verde oscuro. Al menos es una posibilidad bastante razonable como vimos en el apartado correspondiente a la oxidación del metal en agua.



G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE GADOLINIO

a) Con NaOH en tubo de ensayo

Los suministradores de hidróxido de gadolinio (III) describen el compuesto hidratado como polvo blanco⁴⁴, que es el mismo que yo he encontrado al precipitar Gd⁺³ por medio de una disolución concentrada de NaOH.

Para obtener el hidróxido de gadolinio (III) hidratado añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido nítrico, donde está como catión [Gd(H₂O)₈]⁺³ incoloro, sobre una disolución concentrada de NaOH en agua destilada. Sabemos que los hidróxidos de los lantánidos no son anfóteros tal y como he reseñado en el apartado anterior, por lo que no se redisuelven a pH alto, y no hay peligro al trabajar con disoluciones de basicidad alta. En este caso la concentración del metal es de 0.12M y el precipitado se forma de manera inmediata, generando un sólido definido. En cualquier caso, es un hidróxido hidratado, pero no se trata de un óxido hidratado⁴⁵. Al añadir las gotas se forma el precipitado de color blanco translúcido, con visos azulados por efecto de las transparencias, que a medida que se adensa se emblanquece. Como es habitual, genera estructuras típicas con forma de estalactitas, que se quedan colgando desde la

_

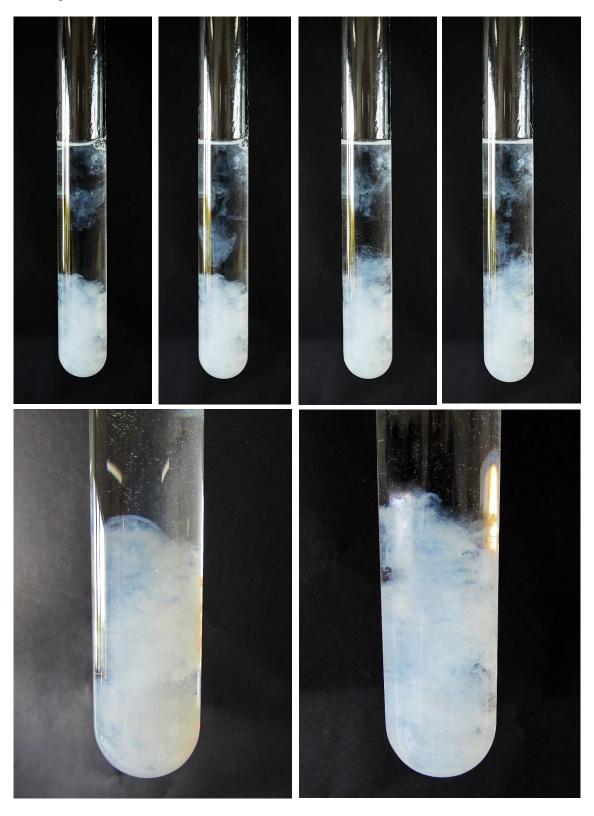
⁴⁴ https://www.strem.com/product/64-3600?srsltid=AfmBOorID-0IVJF0XaMv-80WdReAcVQhwRtc4XJidOE8aTIwMlEG2VFJ (Visitado el 22/06/25) Cf. Hoja de datos de seguridad de Thermo Fisher Scientific: https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AA4050706&productDescription=GADL+III+HYDR OX+HYD+5G&vendorId=VN00024248&countryCode=US&language=en

⁴⁵ Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.

superficie del agua hasta que caen por gravedad. La reacción de formación del hidróxido de gadolinio, partiendo de un medio ácido, sigue la reacción habitual:

$$Gd^{+3} + 3 OH^{-1} \rightarrow Gd(OH)_3$$
 (blanco)

Aquí podemos ver algunas imágenes del precipitado Gd(OH)₃ que se forma al añadir gotas de Gd⁺³ en medio ácido sobre una disolución básica de sosa.



b) Con NaOH en vidrio de reloj

He hecho previamente una disolución de NaOH en agua destilada con una concentración alta y la puse sobre un vidrio de reloj siguiendo la metodología habitual en estas prácticas. Como añadiré unas gotas de la disolución ácida del Gd⁺³, el hidróxido se formará de repente, al estar el ácido en mucha menor cantidad que la base, dominante en el vidrio de reloj.

El color blanco del Gd(OH)₃ que se forma instantáneamente se observa bien en el fondo negro, pero para ver los diferentes matices hay que compararlo con la misma imagen cuando se usa un fondo claro. Para apreciar las bonitas estructuras en forma de pliegues y nebulosidad, que resultan tan interesantes desde el punto de vista estético, hay que utilizar no obstante un fondo oscuro. Es por ello por lo que la mayor parte de las fotografías están hechas utilizando un fondo negro, de modo que se puedan apreciar los detalles.

Vemos a continuación una imagen de cómo queda:



En esta ampliación de la imagen anterior se aprecian los núcleos de cristalización que forma el precipitado al formarse, semejantes a cuentas de collar. Además, al desplazarse, estos núcleos de precipitación van creando hilos de materia sólida que recuerdan a aquellos aparecen en las fotografías que astronómicas y que, en mi opinión, no tienen nada que envidiar en lo que a belleza se refiere. Las estructuras fibrosas, poco a poco, migran a la corona de precipitado que podemos ver en la imagen precedente y cuyo color blanco, más intenso, nos indica que es mucho más densa que el resto.



c) NaOH sólido sobre la disolución de Gd⁺³

Si dejo caer unas bolitas de NaOH sobre la disolución anterior, que tras unas cuantas gotas de disolución ácida de Gd⁺³, ha descendido en pH, entonces el precipitado de Gd(OH)₃ las recubre rápidamente, formando estructuras de mayor densidad alrededor de la base, que son muy bonitas de ver de cerca.









c) Con NH₃ (ac.) y Gd^{+3}

El precipitado forma estructuras semejantes a tejidos o a películas finas semitransparentes, que tienen una gran belleza y que ya hemos visto en otros lantánidos. Se añaden unas gotas de la disolución ácida concentrada de Gd⁺³ sobre un poco de disolución de amoniaco al 40% en volumen puesta de antemano en un vidrio de reloj. El precipitado que se forma, correspondiente al hidróxido de gadolinio (III), tiene color blanco, con tonos azulados o grisáceos, al verse sobre fondo negro.





Aquí vemos una imagen del $Gd(OH)_3$ hidratado que queda una vez se ha retirado el compuesto de las aguas madres en el tubo de ensayo y se ha dejado secar:



H) OXALATO DE GADOLINIO

El catión de Gd⁺³, que está en una concentración de 0.12M en una disolución de ácido nítrico, precipita rápidamente al ser añadido en una disolución concentrada de ácido oxálico y es un método de separación cuantitativa propio de los lantánidos⁴⁶. En este caso he añadido con un gotero pequeñas cantidades de la disolución del gadolinio sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de gadolinio (III) precipita en forma de un precipitado blanco y es bastante compacto, como es habitual en los oxalatos. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos⁴⁷, y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de gadolinio (III), que es el resultado final de la descomposición. Al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el Gd⁺³ (he usado para ello la disolución realizada con el ácido nítrico) sobre la disolución de oxálico, se observa la aparición de formas definidas que se estiran en hilachos, pero que se van al fondo con rapidez. El producto de solubilidad⁴⁸ del oxalato de gadolinio (III) es de 4.25·10⁻³². De esta manera tenemos una precipitación cuantitativa del metal. Como ya se analizó en el artículo del erbio, la forma química del ácido oxálico depende de las condiciones de pH de la disolución. Al pH de la disolución ácida de partida el oxálico no desprotona, pero el Gd⁺³ puede reaccionar con la pequeña cantidad libre de [C₂O₄]⁻² y precipitar de inmediato. Al salir del equilibrio, la formación del oxalato se ve favorecida y la reacción global se puede escribir como⁴⁹:

$$2 \text{ Gd}^{+3} \text{ (ac.)} + 3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (ac.)} \rightarrow \text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \text{ (s)} + 6 \text{ H}^+ \text{ (ac.)}$$

En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones⁵⁰, con el oxalato [C₂O₄]⁻² y el [HC₂O₄]⁻¹. El Gd₂(C₂O₄)₃ precipitado tiene 10 moléculas de agua⁵¹ presentándose como Gd₂(C₂O₄)₃·10 H₂O. El oxalato de gadolinio (III) es blanco y cristalino⁵².



⁴⁶ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

⁴⁷ Ibidem, p. 1192.

⁴⁸ Dong-Yong Chung, Eung-Ho Kim, Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo. (1998). Solubility of Rare Earth Oxalate in Oxalic and Nitric Acid Media. Journal of Industria and Engineering Chemistry, 4, 4, pp:277-284, p.282.

⁴⁹ Ibidem. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

⁵⁰ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

⁵¹ Perry, D.L. Op.cit. p. 181.

⁵² Perry, D.L., op.cit. p. 340.

En las siguientes imágenes se ve el efecto de añadir unas gotas de la disolución ácida de Gd⁺³ sobre una disolución de ácido oxálico concentrado en tubo de ensayo.



En el vidrio de reloj se aprecian muy bien las hebras de color blanco que forma el compuesto, que se entrelazan creando efectos de gran belleza. El compuesto se va adensando poco a poco hasta que al final cubre la superficie del vidrio de reloj hasta formar una especie de niebla blanca.

Aquí vemos una imagen con resolución, donde se ve la estructura fibrosa habitual en los oxalatos.



Una última imagen muestra el $Gd_2(C_2O_4)_3\cdot 10$ H_2O , una vez seco, habiendo dejado que se evaporen los restos de aguas madres sobre un vidrio de reloj, tras haber decantado la cosecha obtenida en el tubo de ensayo.



I) ÓXIDO DE GADOLINIO (III)

El óxido de gadolinio (III) es un compuesto de color blanco a color crema⁵³, siendo el color blanco el que he observado en las muestras obtenidas a partir de la descomposición del nitrato de gadolinio (III) y del oxalato de gadolinio (III). Según la referencia es higroscópico y absorbe CO₂ del aire, sin embargo, no he notado cambios ni apelmazamiento en el polvo obtenido.

Es interesante remarcar que no se ha formado una capa de óxido en la superficie del metal, tal y como ocurre con otros lantánidos, como es el caso del neodimio o del praseodimio, de manera que es suficientemente estable⁵⁴, al menos en las condiciones de humedad y oxígeno en las que se encuentra, aunque sí se oxida al aire cuando se calienta entre 150°C y 180°C.

a) El óxido de gadolinio (III) a partir de la descomposición térmica del Gd₂(C₂O₄)₃

La descomposición térmica del oxalato de gadolinio (III) depende de la composición del gas bajo el que se está llevando a cabo la reacción, de ahí que los intermedios difieran dependiendo de si la atmósfera es rica en O₂ o si en cambio carece del mismo. En cualquier caso, el resultado final es el Gd₂O₃. Según el libro de K. C. Pyles⁵⁵, a la presión atmosférica, la deshidratación del Gd₂(C₂O₄)₃·10H₂O comenzaría a los 45°C y pasaría a convertirse en el hexahidrato en la horquilla que va de 45 a 120°C, pasando del hexahidrato al compuesto anhidro entre los 120°C y los 315°C, acabando por rendir el óxido entre los 375°C y los 700°C⁵⁶.

El artículo de V. A. Sharov⁵⁷ es congruente con las indicaciones anteriores, con un intermedio estable hexahidrato al que inmediatamente sigue el compuesto anhidro, aunque las temperaturas difieren, siendo aproximadamente de 190°C para la primera etapa y de 260°C para la segunda, siendo la descomposición final a óxido a temperaturas muy superiores. En dicha descomposición se ha constatado la existencia de Gd₂O₂·CO₃ como intermedio⁵⁸, en la compleja cadena de reacciones, algo que a su vez corrobora el artículo de G. Hussein⁵⁹, que sitúa la temperatura de descomposición en 575°C, concretando el amplio abanico que ofrecía el artículo de K. C. Pyles.

 $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Gd_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Gd_2O_2 \cdot CO_3 \rightarrow Gd_2O_3$

__

⁵³ Perry, D.L. Op.cit. p. 285. Igualmente sucede en Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 4-75.

⁵⁴ Patnaik, P. Op.cit. p. 304.

⁵⁵ Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 30. https://thekeep.eiu.edu/theses/4022

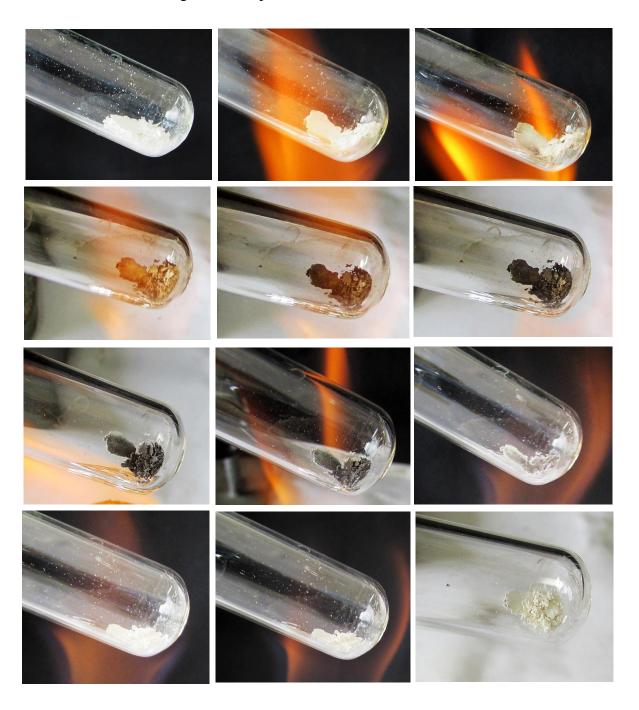
⁵⁶ He elegido los valores de Tendlandt, pero los de Duval son relativamente parecidos.

⁵⁷ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. Russian Chemical Reviews, 50, 7. pp: 630-635. p. 631. ⁵⁸ Ibidem, p. 633.

⁵⁹ Hussein, G., Khedr, M.H., Farghali, A.A. (2002). Gadolinium oxide from gadolinium oxalate hydrate physicochemical characterization. Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects, 203, 1, p: 137-142.

Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el $Gd_2(C_2O_4)_3\cdot 10H_2O$ de color blanco. Debido a que el compuesto inicial y el final tienen el mismo color, hay que seguir el proceso de descomposición para apreciar que se está dando una reacción química. Como ya hemos visto en artículos anteriores, lo primero que sucede es el ennegrecimiento del oxalato, tras empezar el calentamiento a la llama de alcohol. Esto se debe a que los restos de carbono, procedentes de la descomposición del oxalato, van recubriendo la superficie del material. Con el transcurso del tiempo, la sustancia va clareando, a causa de la combustión paulatina del residuo de carbono, hasta que queda el óxido de gadolinio (III) de color blanco.

Vemos unas imágenes del experimento:





b) Por descomposición del nitrato de gadolinio (III)

La descomposición del nitrato de gadolinio (III) al aire genera Gd₂O₃ como resultado estable a partir de los 600°C⁶⁰. Al calentar el Gd(NO₃)₃·6H₂O, se deshidrata a Gd(NO₃)₃ en el rango de temperaturas que va de la ambiente hasta los 300°C, cuando se comienza a descomponer en GdONO₃ hasta completar el cambio a los 400°C. A partir de los 400°C se va transformando en Gd₂O₃ hasta alcanzar los 600°C, cuando podemos considerar que todo el nitrato de partida se ha convertido en óxido.

Esta investigación corrobora el análisis más general que he comentado otras veces. La descomposición del nitrato se puede resumir en tres pasos, válidos para la mayor parte de los lantánidos⁶¹, salvo para el cerio y el samario, de manera que el nitrato anhidro se convierte en el óxido nitrato de gadolinio (III) y finalmente forma el óxido. De manera que la cadena de reacciones se puede simplificar como sigue, siguiendo la descripción de Strydom y van Vuuren⁶²:

$$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Gd(NO_3)_3 \rightarrow GdONO_3 \rightarrow Gd_2O_3$$

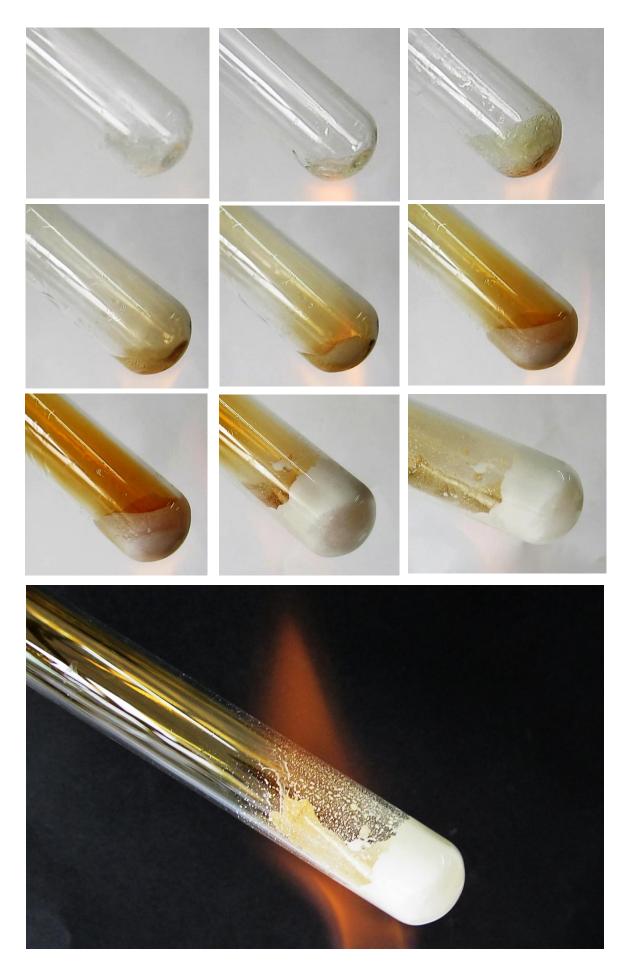
En la descomposición del nitrato se emiten agua, NO, NO₂ y N₂O₅ que escapan al ser gaseosas. Podemos seguir fácilmente el proceso de descomposición del nitrato Gd(NO₃)₃ hidratado en el laboratorio gracias a la formación del NO₂ de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana. Al ir calentando, poco a poco la emisión del óxido de nitrógeno NO₂ cesa y obtenemos el óxido de color blanco.

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de gadolinio en imágenes, partiendo del Gd(NO₃)₃·6H₂O de color blanco. Al igual que ocurría con el oxalato, hay que estar atentos a los cambios de color y a la emisión de NO₂ para comprobar que se está produciendo una reacción, ya que el compuesto de partida y el final son blancos.

 62 Van Vuuren, C.P.J., Strydom, C. A. (1986). The thermal decomposition of neodymium nitrate, Thermochimica Acta., 1986, 104 293298.

97

⁶⁰ Kawai, K., Fukuda, T., Nakano, Y., Takeshita, K. (2016). Thermal decomposition analysis of simulated high-level liquid waste in cold-cap. EPJ Nucleara Sci. Technol., 2, 44, p: 1-7. DOI: 10.1051/epjn/2016038 ⁶¹ Strydom, C.A., van Vuuren, C.P.J. (1987) Thermal decomposition of Cerium (III) nitrate. Journal of Thermal Analysis, 32, pp. 157-160.





J) OBTENCIÓN DE LOS YODUROS DE GADOLINIO (II) Y (III)

De la misma forma que sucede con otros lantánidos, tenemos dos yoduros para el gadolinio: el yoduro de gadolinio (II) y el yoduro de gadolinio (III). El GdI3 es de color amarillo⁶³ y el GdI₂ es descrito como sólido de color bronce⁶⁴, que se corresponde bastante bien con los colores que he obtenido en mi experimento.

Debido a que me gusta que aparezcan ambos compuestos a la vez, pongo directamente en contacto el metal con el no metal, con el metal tanto en granalla como en un trozo macizo. Por lo general, la diferencia de colores es tal que permite distinguir dónde se ha formado el diyoduro y dónde el triyoduro, dependiendo de la relación casual de masas en el tubo de ensayo. Además, la superficie desnuda del gadolinio se recubre rápidamente con el yodo nada más entrar en contacto con las bolitas del no metal. Esta primera reacción suele conducir al divoduro, que es lo que sucede en este caso, al menos juzgando por el color, dado que aparece un obvio recubrimiento de color marrón rojizo sobre la superficie raspada del metal. Habitualmente la síntesis de los haluros de los lantánidos se logra a partir de la ruta del «cloruro de amonio» 65 que tiene la ventaja de ser común para los lantánidos y permite obtener cloruros anhidros, pero he preferido obtener sendos yoduros poniendo directamente en contacto los elementos y calentando. Al igual que otras veces he combinado un trozo macizo de gadolinio con limaduras del metal, para llevar a cabo la reacción con el metal en diferentes texturas. He añadido yodo en exceso, pero para calcular el exceso he considerado la masa de virutas de gadolinio, dado que el trozo del metal solo será accesible en su superficie y reaccionará de forma diferente a las limaduras, como ha sucedido tantas otras veces. El problema es que los yoduros se forman recubriendo al metal, y en el caso de las

⁶³ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-63. Cf. Perry, D.L., op.cit. p. 181.

⁶⁴ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-63.

⁶⁵ Meyer, G. (1989). "The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl3". En Harry R. Allcock Inorganic Synthesis, volumen 25 (p. 146). Nueva York, EEUU: John Wiley & Sons.

limaduras, al ser pequeñas, resulta más difícil apreciar el color en detalle, aunque en este caso el recubrimiento del trozo macizo es GdI₃ junto a acumulaciones difusas de GdI₂, mientras que las limaduras parecen haberse transformado en GdI₂.

Las reacciones implicadas en la obtención del GdI_2 y del GdI_3 son las siguientes⁶⁶:

Gd (s) + I₂ (s)
$$\rightarrow$$
 GdI₂ (marrón/bronce)
2 Gd (s) + 3 I₂ (s) \rightarrow 2 GdI₃ (amarillo)
Gd (s) + GdI₃ (s) \rightarrow GdI₂ (marrón/bronce)

Reacción entre el Gd y el I2 antes de calentar

Para llevar a cabo la reacción calentaré una cantidad de gadolinio de 3.77g, donde las raspaduras son unos 0.25g. He raspado la superficie para que el metal esté expuesto a la acción del yodo, del que he añadido en torno a 1g, cantidad en exceso respecto a la masa de limaduras (que hubiera requerido 0.62g de I₂ para reaccionar estequiométricamente respecto a la segunda de las reacciones anteriores). La reacción entre el yodo y el gadolinio, al igual que ocurría con otros lantánidos, se produce de forma instantánea nada más entrar ambos compuestos en contacto. Lo primero que se produce es la formación de una capa superficial de color marrón rojizo, que se aprecia perfectamente debido a la pérdida del brillo en las superficies expuestas tras haberlas limado y que debe corresponderse con el yoduro de gadolinio (II). Desde el punto de vista académico resulta muy atractivo, al ser una reacción superficial que se produce de forma instantánea y sin calentar. Al calentar el fondo del tubo de ensayo con la mano, el recubrimiento se intensifica y adquiere una tonalidad marrón, cada vez más rojiza.

Vemos imágenes correspondientes a esta parte del proceso:



⁶⁶ Cotton, S. (2006). Op.cit.pp: 26-28.





Este tipo de reacciones, tan inmediatas y con contrastes tan fáciles de observar son muy atractivas desde el punto de vista pedagógico, como ya he indicado anteriormente. Al principio, el color del recubrimiento es algo más pálido, e incluso podríamos considerar que tiene visos amarillos que podrían corresponderse con el GdI₃, pero a medida que pasa el tiempo, el color rojizo se intensifica, a causa de la formación del GdI₂, de color broncíneo.

La reacción se puede llevar a cabo de hecho, por fricción mecánica, sin calentar, como podemos ver en la serie de experimentos llevados a cabo por el grupo de Daniel Werner, que siempre releo con envidia⁶⁷.

⁶⁷ Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz,P.; Wickleder, M.S., Zegke, M. (2022). FacileSolvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI₃ and Lanthanoid Iodides. MDPI Chemistry, 4, pp: 1672−1678.https://doi.org/10.3390 /chemistry4040108.

Particularmente interesante el anexo de Supporting information (p. 19).

Reacción entre el Gd y el I2 calentando a la llama

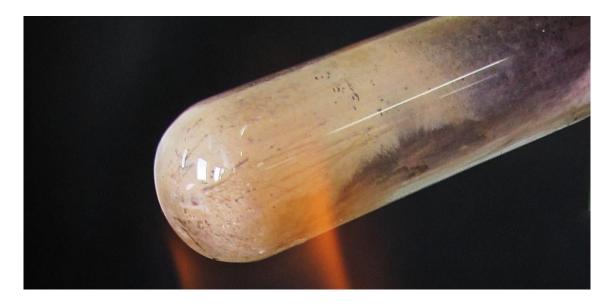
La reacción es exotérmica, provocando la aparición de una luz violeta muy llamativa, en forma de chispas, aunque en este caso parece menos violenta que en otros casos. Hay que considerar que el GdI₃ se funde⁶⁸ a los 930°C y que el GdI₂ lo hace a los 831°C, pero la temperatura no parece haber subido tanto porque los yoduros que he obtenido no han formado una torta en el fondo como ha sucedido tantas veces. El resultado de la reacción se corresponde con el esperado, donde las virutas del metal parecen haberse transformado (o estar recubiertas) por yoduro de gadolinio (II) dado que el color que presentan es marrón rojizo, que puede denominarse color bronce, y el trozo macizo tiene un recubrimiento purulento de color amarillo vivo, que tiene que se yoduro de gadolinio (III) y que se va oscureciendo a medida que pasa el tiempo.

He mantenido el tubo a la llama hasta que en el fondo no ha habido más desprendimiento de yodo, tratando de asegurarme de que los compuestos que estaban en el fondo del tubo no estaban contaminados por yodo.

Reacción a la llama



⁶⁸ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-63.



Vemos como queda el tubo una vez que se ha enfriado. A medida que se sigue enfriando y pasa el tiempo el compuesto adherido a las paredes se oscurece y se vuelve marrón rojizo.





Al extraer el resultado, el trozo macizo de gadolinio no se había pegado al vidrio, como suele suceder, sino que sale fácilmente, dejando caer una buena cantidad de polvo amarillo que tiene como recubrimiento en su superficie. No obstante, el interior del trozo sigue siendo gadolinio metálico, que como es lógico, no ha reaccionado por completo. Hay una gran diferencia entre las zonas recubiertas de GdI₃, que son visiblemente amarillas, y otras más rojizas, o marrones, que son ricas en GdI₂ (al menos juzgando por el color). En el tubo, quedan las virutas de gadolinio, que se han transformado en una sustancia color bronce con ciertos visos metálicos.





Las raspaduras de gadolinio han reaccionado de forma diferente. En otras experiencias análogas, como el metal parece fundirse en el proceso, es más difícil ver qué color presentan las limaduras, así como la textura del producto, si han reaccionado por completo o sólo se han recubierto del yoduro correspondiente. Aquí sí hay un producto de color homogéneo que probablemente sea GdI₂.







Con el paso de los días el producto no parece haber cambiado de color, tal vez parece haber zonas que han palidecido levemente y otras que se han vuelto de color marrón, pero no es algo tan obvio como sucedía con los yoduros de otros lantánidos, que eran más sensibles a las condiciones (a no ser que los yodures se estén transformando en derivados que mantienen el color y la textura). De hecho, al poner dos fotografías correspondientes a días diferentes, una al lado de otra, no he sido capaz de diferenciar con detalle dichos cambios, por lo que no pondré ninguna imagen. No obstante, al ser estos yoduros inestables al aire (por el oxígeno y la humedad), podemos tener oxiyoduros, hidróxidos e incluso hidroxicarbonato o un carbonato de gadolinio (III) hidratado, pues estos compuestos absorben el CO₂ atmosférico con gran facilidad al ser higroscópicos, pueden carbonatarse. Sin embargo, no he advertido formaciones pálidas esperables de compuestos que son blancos, como veremos a continuación.

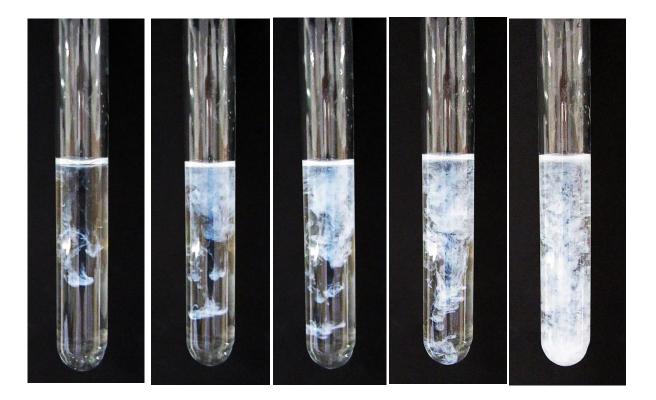
K) CARBONATO DE GADOLINIO (III)

El carbonato de gadolinio (III) hidratado es un compuesto insoluble de color blanco⁶⁹, según proveedores, porque curiosamente no aparece en los manuales habituales de referencia. Presenta un brillo sedoso, que se ve bien en el precipitado seco, debido a que al evaporarse los restos de aguas madre forma escamas pequeñas que afectan a la forma en la que refleja la luz. La formación del Gd₂(CO₃)₃·xH₂O se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de Gd⁺³ sobre una disolución saturada de Na₂CO₃ en agua destilada⁷⁰. Como el CO₃-² es una base, reaccionará con el ácido de la disolución de partida y se producirá la emisión de CO₂ en gran cantidad, por lo que hay que hacerlo poco a poco para que no se desborde el tubo de ensayo a causa de la reacción de neutralización.

La reacción de precipitación del Gd₂(CO₃)₃, sin considerar la hidratación del metal en su esfera de coordinación, es la siguiente:

$$2 \text{ Gd}^{+3} (ac.) + 3 \text{ CO}_3^{-2} (ac.) \rightarrow \text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 (s)$$

El precipitado aparece en forma de grumos densos y gelatinosos que caen al fondo por gravedad rápidamente, teniendo en cuenta la alta concentración de los dos reactivos. Aquí vemos la serie correspondiente a la precipitación en el tubo de ensayo al añadir unas gotas de la disolución de Gd⁺³ sobre la disolución concentrada de Na₂CO₃.



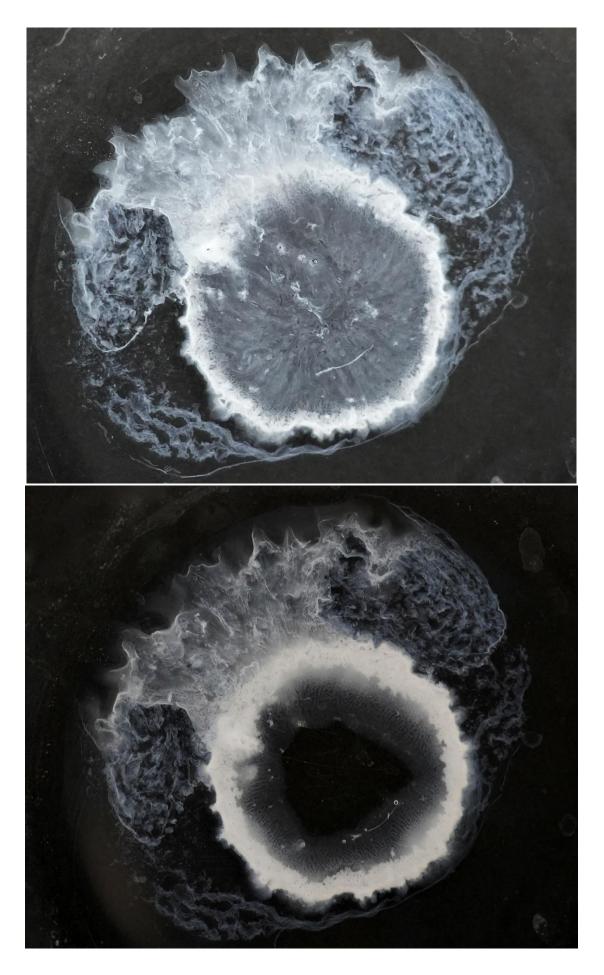
⁶⁹ https://prochemonline.com/product/gadolinium-iii-carbonate-hydrate-1815/ (Visitado el 25/06/25)

⁷⁰ Para ver los compuestos análogos de holmio y erbio: Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. Asian Journal of Chemistry, 19, 3, pp: 1883-1887.

106

En el vidrio de reloj vemos cómo reacciona el Gd^{+3} añadido sobre una disolución de Na_2CO_3 para formar el $Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$.







L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE GADOLINIO (III)

El sulfuro de gadolinio (III) se describe como un polvo de color variable⁷¹, así es marrón, como γ-Gd₂S₃, o marrón rojizo, como α-Gd₂S₃. Sin embargo, en el libro de W. M. Haynes y en el de D. L. Perry, se describe con color amarillo⁷². Además, en la referencia de G. V. Samsonov, encontramos variantes muy interesantes que quizás habría que considerar, como un GdS de color amarillo, un GdS₂ de color marrón violeta, y Gd₂O₂S de color marrón pálido, como era de esperar. En cambio, algunos suministradores lo describen como un polvo de color gris negruzco, que se oxida al aire fácilmente⁷³, otros y en la misma etiqueta, lo describen en diferentes partes como polvo negro⁷⁴, amarillo verdoso y amarillo, con una imagen descriptiva de color naranja. Quizás las descripciones de G. V. Samsonov, en lo que respecta a este metal y que difieren respecto a las estandarizadas hoy día, haya que revisarlas, al trabajo más

⁷¹ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. (1961). The Chemistry of Rare-Earth and Actinide sulphides. Russian Chemical Reviews, 30,1,pp: 28-41. p. 32.

⁷² Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-63. Cf. Perry, D.L., Op.cit. p. 180.

⁷³ https://easchem.en.made-in-china.com/product/CZafQGSEOUWc/China-Gadolinium-Sulfide-Powder-CAS-No-12134-74-6-Gd2s3-3n-4n.html (Consultado el 25/06/25).

⁷⁴ https://lonwinchem.lookchem.com/products/CasNo-12134-77-9-Dysprosium-Pellets--36421778.html (Visitado el 25/06/25).

antiguo. De cualquier forma, parece evidente que el compuesto es amarillo, pero que puede presentarse con otros colores, bien porque sea impuro, bien a causa de tener un tamaño de partícula o muy fino (se vería oscuro) o muy grueso (más claro). Parece claro que según el método de obtención y según el tamaño de partícula, los colores pueden variar ostensiblemente. De la misma manera que ocurría con otros sulfuros de los lantánidos, la síntesis real del compuesto puro queda lejos de nuestro alcance y lo único que podemos pretender es observar al menos la formación de un compuesto inestable, probablemente no estequiométrico entre el S⁻² y el Gd⁺³, sobre todo en condiciones acuosas, donde se descompone rápidamente.

a) Poniendo en contacto el Gd⁺³ con Na₂S

Los cambios observados al poner una escama de Na_2S sobre un poco de disolución ácida de Gd^{+3} procedente de la disolución del metal con ácido nítrico producen una niebla amarilla diferente a la niebla oscura de otros lantánidos. Se va disolviendo S^{-2} , que en gran parte se libera como H_2S gaseoso (lo que es perfectamente perceptible y obliga a hacer la reacción en vitrina) y a la vez va formando un precipitado amarillo que va intensificando su color a medida que transcurren los minutos. La mera sucesión de colores (que casan con los que dan los proveedores) evidencia que hay más de un compuesto y probablemente tengamos sulfuros de gadolinio, que es amarillo, entre ellos. Ese precipitado amarillo debe ser Gd_2S_3 , estequiométrico o no, pero que se descompondrá lentamente a Gd_2O_2S , insoluble y de color marrón pálido o crema 75 , o de mezclas complejas de estos compuestos. Con el tiempo, estos colores van desapareciendo, dejando un precipitado uniforme y de color blanco que se corresponde con el $Gd(OH)_3$ más o menos hidratado.

Según los proveedores el Gd₂S₃ es moderadamente soluble en agua (aunque se descompone rápidamente), y en ácido⁷⁶, si bien hay otras referencias que indican su insolubilidad en agua⁷⁷. A medida que el pH va subiendo por la emisión de H₂S aumenta la posibilidad de que vaya precipitando el sulfuro de gadolinio (III) alrededor de la escama de Na₂S que se deshace. No obstante, la composición concreta del precipitado es difícil de conocer, a causa de su inestabilidad, sobre todo sabiendo que pueden existir sulfuros de gadolinio no estequiométricos. Los sulfuros de lantánidos, no estequiométricos, así como los oxisulfuros de los lantánidos, son compuestos conocidos, que pueden aparecer de forma paralela al sulfuro estequiométrico según algunas investigaciones. Por ello, identificar de forma precisa lo que sucede en este experimento es difícil, sobre todo en un laboratorio como el nuestro. Sin embargo, el color que se aprecia es justamente un color amarillo, bastante intenso, siendo altamente probable que esté precipitando Gd₂S₃, permaneciendo un tiempo estable, antes de descomponerse. No obstante, hay muchos ejemplos donde pueden formarse LnS, Ln₂S₃ y Ln₂O₂S, aunque

⁷⁶ https://www.samaterials.es/gadolinium/2651-gadolinium-sulfide-powder.html (Consultado el 25/06/2025)

⁷⁵ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 32.

⁷⁷ https://cgmaterial.com/products/gadolinium-sulfide-powder-gd2s3-cas-no-12134-77-9 (Consultado el 25/06/25)

las condiciones de síntesis de las referencias sean diferentes y verdaderamente controladas, no como aquí sucede⁷⁸.

A lo largo de todo el proceso el pH permanece ácido, aunque al final, pasadas unas horas, el pH se acerca a la neutralidad, tras haber añadido varias escamas de Na₂S. Es probable que el "Gd₂S₃" formado se descomponga en el ácido que domina el medio y que el sulfuro se vaya eliminando lentamente a la atmósfera en forma de H₂S, lo que provoca una paulatina subida del pH y la posible precipitación del Gd⁺³ en forma de hidróxido a lo largo del tiempo, algo que se acomoda bien con el color final observado.

La síntesis descriptiva propuesta tampoco es extraña, ya que una forma habitual de preparar los sulfuros de los lantánidos consiste en someter el catión trivalente al H₂S (g) para formar el sulfuro estequiométrico correspondiente⁷⁹.

La reacción de precipitación del Gd₂S₃ sería supuestamente:

$$Gd^{+3}$$
 (ac.) + S^{-2} (ac.) \rightarrow Gd_2S_3 (s) (amarillo)

Aunque esta vía de formación fugaz del sulfuro de gadolinio (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente⁸⁰, nos permite hacernos una idea del color amarillo resultante, que permanece durante un par de horas sin variar, antes de ir palideciendo hasta convertirse en una masa insoluble de color blanquecino.

Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del "Gd₂S₃" donde sobre la disolución de gadolinio en ácido nítrico he puesto una escama de sulfuro de sodio para ver qué cambios se producen alrededor de la misma. A pesar de que como síntesis es del todo inadecuada, los colores y el desarrollo de la experiencia son muy satisfactorios desde el punto de vista visual. Como la concentración de partida era de 0.12M, más baja por tanto de la que he usado como material de partida en otros artículos de lantánidos, con una escama de sulfuro de sodio ya se apreciaba la formación de un precipitado. No obstante, lo más apropiado es trabajar con disoluciones de Gd⁺³ neutras o ácidas, pero muy diluidas. El precipitado final al que se degrada el Gd₂S₃ amarillo, es el Gd(OH)₃ blanco, que se ve perfectamente acumulándose poco a poco alrededor de la escama de Na₂S. Cuando el agua se evapora por completo, queda un residuo blancuzco en el que se advierten algunos tonos verde pálido en unas zonas, y marrón pálido en otras, aunque de forma mayoritaria es de color blanco.

-

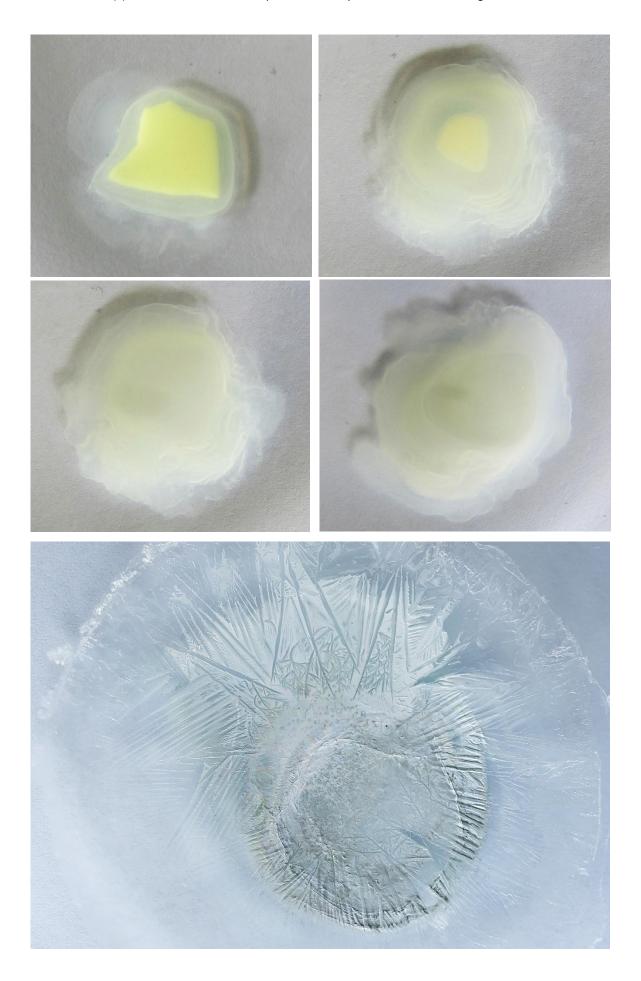
⁷⁸ Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RESx (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón. (Con holmio en vez de gadolinio).
Cf. Marin,C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research

Cf. Marin,C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.

Cf. Suponitskii, Yu.L., Kuz'micheva, G.M., Eliseev, A.A. (1988). Lanthanide Oxide sulphides. Russian Chemical Reviews, 57, 3, pp: 367-384.

⁷⁹ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.

⁸⁰ Moeller, T. Op.cit. p. 92



b) Por calentamiento de los dos elementos

He llevado a cabo la reacción entre ambos elementos en un crisol cerrado, con una cantidad de azufre ligeramente superior a la estequiométrica. He empleado un trozo de gadolinio macizo y una parte en forma de limaduras. La reacción ha marchado durante una hora, hasta que el olor acre de los óxidos de azufre, que inevitablemente se producen, disminuyó por completo. El producto obtenido es una costra de color oscuro que rodea el núcleo de metal, así como polvo negro. Según parece, la reacción se ha debido dar de forma que el resultado es un Gd₂S₃ de color negruzco, más o menos marrón o violáceo.

Las reacciones asociadas correspondientes serían⁸¹:

$$4 \text{ Gd } (s) + 3 \text{ S}_2 (s) \rightarrow 2 \text{ Gd}_2 \text{S}_3$$

He utilizado unos 3.6g de Gd, entre un cubo y las limaduras de gadolinio y una cantidad de azufre ligeramente por encima de la estequiométricamente necesaria, por lo que he empleado aproximadamente 1.1g de azufre. He dejado que la reacción se lleve a cabo durante una hora en la vitrina y esperé hasta que se enfrió por completo para levantar la tapa del crisol.

Vemos las imágenes del proceso, llevado a cabo en la campana de extracción. En el fondo del crisol se ha formado una torta de producto negro que se desprendió com facilidad, así como el trozo de gadolinio en el centro, que salió sin necesidad de forzarlo.





⁸¹ Moeller, T. op.cit. p. 90.

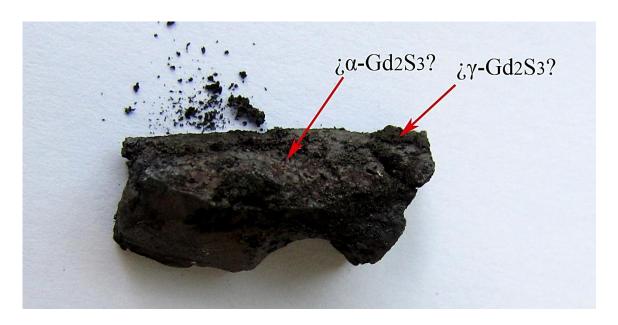


En esta imagen se ve bastante bien que el color es marrón violáceo, por lo que nos podríamos plantear la posibilidad de tener GdS₂, descrito en el artículo de G. V. Samsonov precisamente por ese color. No obstante, también podríamos tener Gd₂S₃ contaminado con cualquier combinación de compuestos, sobre todo considerando que hay oxígeno en el medio, aunque ello conduciría a compuestos pálidos y blancuzcos, en vez de este color oscuro que al ser observado sobre un fondo blanco parece prácticamente negro. De la misma manera que podríamos pensar que se trata de la forma alotrópica α-Gd₂S₃ de color marrón rojizo, que es la más estable⁸² cuando se prepara a temperaturas bajas, sin pasar de los 800°C, que es lo que sucede aquí. En torno a los 600°C (aunque en un tubo o recipiente cerrado con sulfuro de hidrógeno) la reacción entre Gd₂S₃ rinde GdS₂, y es precisamente a la temperatura de 800°C que el bisulfuro se descompone en Gd₂S₃. No es de extrañar que tengamos mezclas de todas estas especies, sin dejar de olvidar que el Gd₂S₃ es amarillo. Si miramos con atención la superficie del trozo de gadolinio, cuyo interior sigue siendo metal que no ha reaccionado, podemos descubrir que en algunas partes hay recubrimientos de color

-

⁸² Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 38.

marrón rojizo, tonalidad que se aprecia mejor a la luz directa del sol, y que sería asimilable al alótropo α -Gd₂S₃ siguiendo las descripciones de G. V. Samsonov.



Desde una posición diferente y con iluminación del laboratorio:



El recubrimiento sobre el trozo de gadolinio, ya sea marrón o marrón rojizo, sería una mezcla de alótropos del Gd_2S_3 . Podría pensar que se trata de azufre, pero he mantenido el fuego bastante tiempo como para asegurarme de que el azufre reaccionase con el gadolinio o con el oxígeno del aire (aunque he visto manchas de azufre plástico en las paredes del crisol que desmienten parcialmente lo que he indicado). Por otra parte, la temperatura de fusión 83 del Gd_2S_3 es de $1885^{\circ}C$, por lo que no hay problemas a la hora de mantener la temperatura durante mucho tiempo. Al margen de este recubrimiento marrón o marrón rojizo, hay un producto manifiestamente más oscuro, negro o marrón violeta, que se encuentra de forma purulenta por todos sitios.

⁸³ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 31.

Este compuesto más oscuro tiene reflejos púrpuras cuando se ve al sol, pero que no logro evidenciar a través de las imágenes sin distorsionarlas en exceso. Debe tratarse de una mezcla o de un sulfuro no estequiométrico.



M) FOSFATO DE GADOLINIO

El fosfato de gadolinio (III) es un compuesto cristalino de color blanco⁸⁴. Para precipitar el fosfato de gadolinio (III) voy a añadir unas gotas de disolución de Gd⁺³ en ácido nítrico sobre una disolución concentrada de Na₃PO₄. Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será GdPO₄·xH₂O. Su producto de solubilidad a 25°C presenta un valor⁸⁵ de 10^{-24.3} por lo que precipitará inmediatamente, aunque dependiendo del pH haya que tener en cuenta la existencia de equilibrios complejos donde podemos encontrar especies en disolución del tipo [GdH₂PO₄]⁺², [Gd(HPO₄)₂]⁻¹ e incluso GdPO₄ sin precipitar. La insolubilidad de los fosfatos de las tierras raras es muy alta y permanecen insolubles en amplios rangos de pH, como es el caso de 3-13 para el lantano⁸⁶, no siendo muy diferente para el resto de metales y en concreto para el fosfato de gadolinio⁸⁷. La reacción de precipitación principal será:

$$Gd^{+3} + PO_4^{-3} \rightarrow GdPO_4$$
 (s) (blanco)

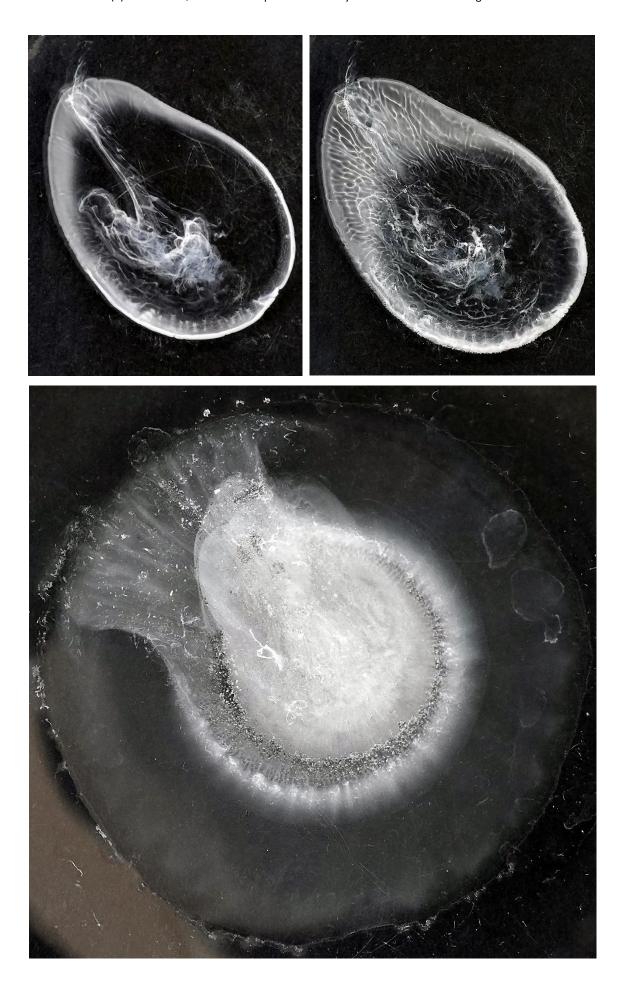
En las siguientes páginas vemos algunas imágenes de la formación del fosfato de gadolinio (III) obtenido al añadir unas gotas de disolución ácida de Gd⁺³ sobre una disolución de fosfato de sodio en un vidrio de reloj.

⁸⁴ https://easchem.en.made-in-china.com/product/VZUtbMqGZYke/China-Gadolinium-Phosphate-Crystal-Powder-Gdpo4-3n-4n-5n.html (Visitado el 26/06/2025)

⁸⁵ Spahiu, K., Bruno, J. (1995). A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB-TR--95-35. Suecia. p. 40.

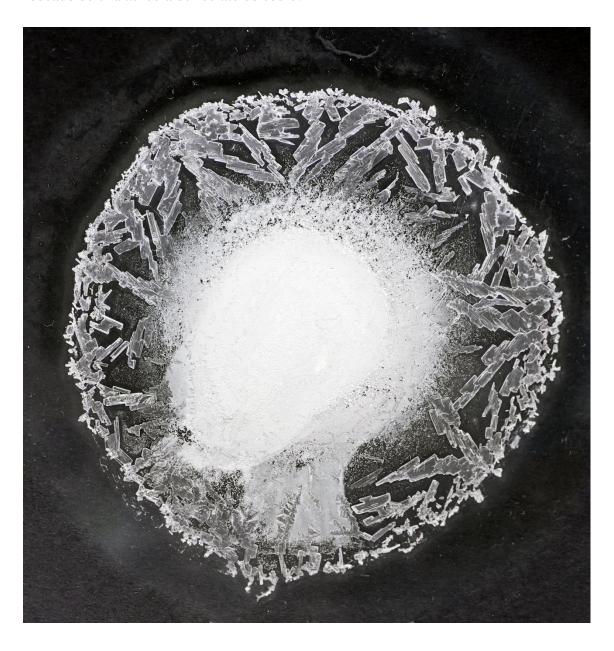
⁸⁶ Zhi, Y. et al. (2020). Emerging lanthanum (III)-containing materials for phosphate removal from water: A review towards future developments. Environment International, 145, 106115, p.6.

⁸⁷ Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO4, HoPO4, TmPO4, and LuPO4 xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250 °C. Chemical Geology, 567, 120072.



Es evidente que en ninguna de las disoluciones anteriores estamos en condiciones de equilibrio y que la precipitación de los fosfatos e hidrogenofosfatos se basa en que la insolubilidad de estas sales es muy grande. En este caso, el pH de la disolución comenzó siendo básico (al ser una disolución de Na₃PO₄ en agua) pero fue disminuyendo a medida que añadía las gotas de ácido con el metal disuelto. Las especies estables del ácido fosfórico en equilibrio⁸⁸ son las especies parcialmente protonadas H₂PO₄-¹ y HPO₄-², formadas a partir del PO₄-³, por lo que se espera que el precipitado del ensayo del GdPO₄ contenga también una cierta cantidad de Gd₂(HPO₄)₃ y de Gd(H₂PO₄)₃.

Al dejar evaporar, queda en el centro el fosfato de gadolinio de color blanco, rodeado de una aureola de fosfato de sodio.

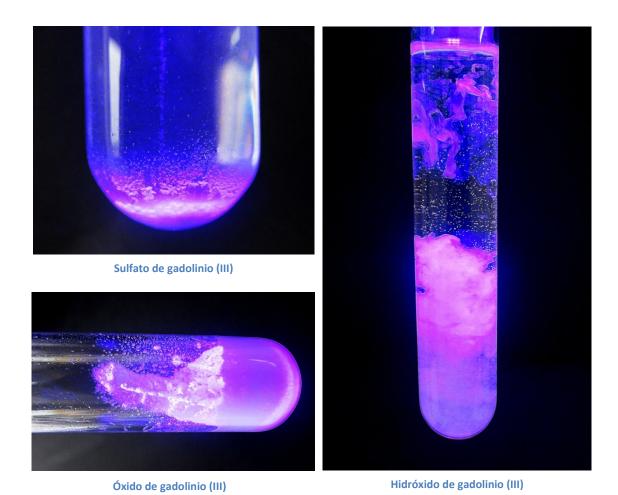


⁸⁸ Han, K. Op.cit. p. 2.

Ñ) LUMINISCENCIA DEL GADOLINIO (III)

En este apartado, al igual que en gran parte del resto del artículo, mantengo el contenido del artículo correspondiente al erbio por ser perfectamente válido. Casi todos los lantánidos en su estado de oxidación +3, con excepción⁸⁹ del La⁺³ (f⁰) y del Lu⁺³ (f¹⁴) presentan luminiscencia con la luz ultravioleta, particularmente destacable en los casos del Eu⁺³ y del Tb⁺³, pero que a baja temperatura puede observarse en prácticamente todos los lantánidos. Esta fluorescencia se debe a transiciones 4f-4f, como es de esperar⁹⁰, al ver que sólo está ausente en los cationes con f⁰ y f¹⁴. En el caso particular del [Gd(H₂O)₉]⁺³ no parece observarse ninguna fluorescencia, al margen de que el agua atenúe cualquier emisión de luminiscencia⁹¹. En el resto de compuestos tampoco tenemos emisión en el rango del visible.

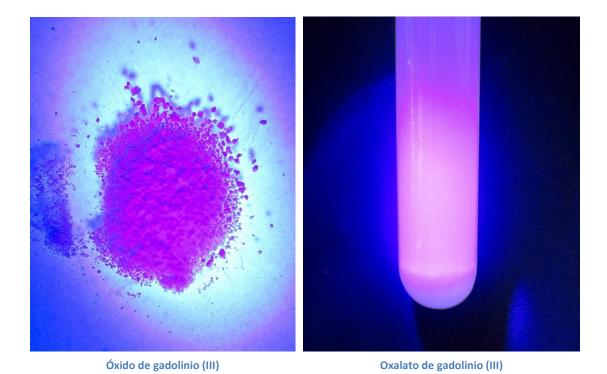
En estos compuestos se lo que se ve realmente es la reflexión rosácea de la luz proveniente de la lámpara de ultravioleta, es decir, no tienen fluorescencia en el visible:



⁸⁹ Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

⁹⁰ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.

⁹¹ Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., Machida, K. (2022). Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. Journal of Photochemistry & Photobiology, C, 50, 100484.



CONCLUSIONES

Aunque el gadolinio ofrece imágenes llamativas, como ocurre con cualquier compuesto químico que precipite, desgraciadamente no ofrece novedades respecto a los lantánidos con los que hemos trabajado. Si a ello sumamos que sus compuestos son mayoritariamente de color blanco, tenemos dificultades a la hora de extraer alguna reacción que llame la atención del alumnado. No obstante, el metal es relativamente asequible, y con las medidas de protección adecuadas, no es tóxico, por lo que siempre es un aliciente trabajar con un lantánido.

El metal es bastante estable al aire, por lo que no se recubre de óxido, algo que es útil para explicar mecanismos de corrosión. Su reacción con el agua es bastante rápida, por lo que podemos utilizarla para explicar el proceso de oxidación del metal en agua y, sobre todo, la hidrólisis que provoca debido a la relación carga/radio del catión del lantánido (en Química de 2º de Bachillerato). La oxidación y solubilización del gadolinio en una disolución de HNO₃ es llamativa si la concentración de ácido es alta. Tiene un alto potencial pedagógico, al poder estudiar las reacciones rédox, pero como el acuocomplejo es incoloro, pierde el interés que tiene la aparición del color que constata que se está llevando a cabo una reacción. El nitrato de gadolinio (III) es blanco, y al descomponerlo térmicamente rinde Gd₂O₃ también blanco, por lo que hay que remarcar los cambios de textura y color intermedios para que tenga sentido la cadena de reacción:

$$Gd(s) \rightarrow Gd^{+3}$$
 (incoloro) $\rightarrow Gd(NO_3)_3$ (blanco) $\rightarrow Gd_2O_3$ (blanco)
 $_{HNO_3}$ evaporación calentamiento

En este sentido, la cadena paralela del oxalato es mucho más interesante, pues cursa con oscurecimiento intermedio, que constata la reacción química de descomposición y facilita el seguimiento de lo que ocurre. El $Gd_2(C_2O_4)_3$ es de color blanco, por lo que tenemos el mismo problema de antes:

$$Gd(s) \rightarrow Gd^{+3} \text{ (incoloro)} \rightarrow Gd_2(C_2O_4)_3 \text{ (blanco)} \rightarrow Gd_2O_3 \text{ (blanco)}$$

HNO₃ H₂C₂O₄ calentamiento

El resto de reacciones tampoco resultan tan atractivas. La disolución con ácido sulfúrico no puede competir con la gama de tonos que produce la emisión de gas NO₂. Tampoco la precipitación del fosfato de gadolinio (III) aporta nada nuevo, ni la precipitación del carbonato de gadolinio (III), aunque tiene la ventaja de la efusividad de la reacción ácido-base, dado que añadimos una disolución ácida sobre la disolución del Na₂CO₃, con la consecuente emisión masiva de CO₂ gaseoso. Visualmente permite explicar los cambios químicos que se derivan de la reacción ácido-base subyacente, con la posterior reacción de precipitación.

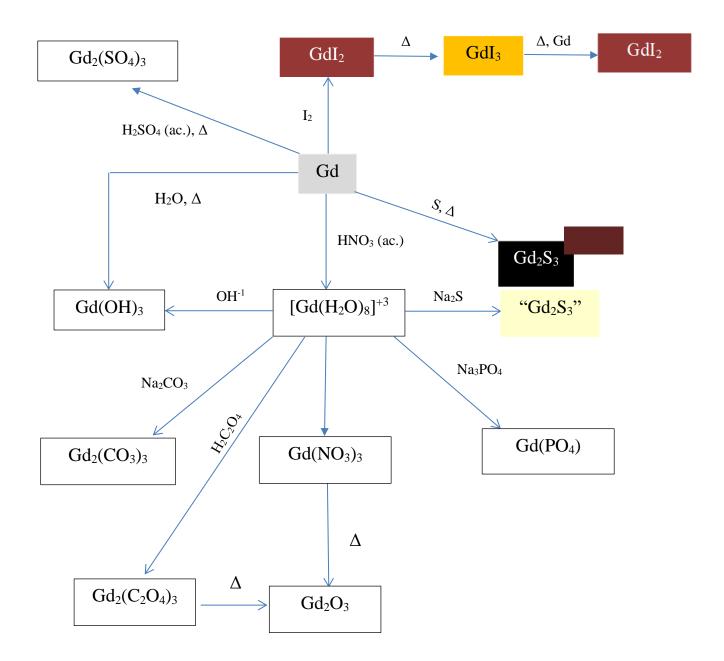
La reacción entre el yodo y el gadolinio es vigorosa, y su espectacularidad radica precisamente en la emisión de luz que se produce dentro del tubo, al reaccionar ambos elementos. Como otras veces, esta es la experiencia de mayor vistosidad para el alumnado. El cambio de color del metal brillante por mero contacto con el yodo es precioso, y la posterior reacción a la llama permite la aparición de un compuesto de color amarillo intenso, muy vistoso, y que representa el único atisbo de color en toda la serie de experiencias.

La reacción de síntesis del Gd₂S₃ por calentamiento de azufre y gadolinio en un crisol de porcelana no ha dado el resultado esperado y el compuesto no tiene nada de color amarillo, aunque, por el contrario, la exposición de la escama de Na₂S a Gd⁺³ en un medio ácido (pero muy diluido), me ha gustado bastante por el buen resultado (aparentemente) de la misma. Aparece precisamente esa niebla amarilla que pretende ser Gd₂S₃, y el aspecto es muy bonito, pero hay que tener una muy buena campana de extracción para poder trabajar, a causa de la emisión de H₂S. Ciertamente, desde el punto de vista académico, la reacción da mucho juego.

Hubiera deseado incluir aquí una experiencia usando el metal Gd como ferromagnético, a baja temperatura, y como paramagnético a una temperatura superior a la temperatura de Curie, pero a pesar de meter el metal en un congelador, nunca ha atraído al hierro. Supongo que, al formarse un capa de óxido, el efecto disminuye, por lo que habría que limpiar bien la superficie. Es extraño, pues los imanes también se oxidan superficialmente y siguen atrayendo, como ocurre con los de neodimio.

Por otra parte, y según los estudios llevados a cabo hasta el momento, una ventaja del gadolinio como lantánido, es su baja toxicidad, lo que le hace ser apropiado para ser utilizado en los laboratorios de Secundaria y Bachillerato.

Este es el cuadro final de las diferentes reacciones del gadolinio que he usado en esta investigación básica:



Los cuadros de color vacíos y superpuestos sobre otros representan colores alternativos que he encontrado al sintetizar el compuesto a través de otra vía, o incluso, que presenta esos dos colores dependiendo de la zona del producto donde miremos.

BIBLIOGRAFÍA

- Barbarossa, V., Brutti, S., Diamanti, M., Sau, S., De Maria, G. (2006). Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur–iodine cycle for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 7, pp. 883-890.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo.
- Chawla, S.L., Gupta, R.K. (2010). Materials Selection for Corrosion Control. Décima edición. EEUU: ASM International.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa.
- Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp. 129-145.
- Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
- Das, G. et al. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. J. Chem. Thermodynamics, 131, pp: 49-79, p. 62.
- Dong-Yong Chung, Eung-Ho Kim, Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo. (1998). Solubility of Rare Earth Oxalate in Oxalic and Nitric Acid Media. Journal of Industria and Engineering Chemistry, 4, 4, pp: 277-284.
- Emsley, J. (2003). Nature's building blocks: an A-A guide to the elements. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press.
- Graham, C.D. (1965). Magnetic behavior of Gadolinium near de Curie point. J. Appl. Phys., 36, pp: 1135-1136. https://doi.org/10.1063/1.1714135.
- Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO4, HoPO4, TmPO4, and LuPO4 xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250 °C. Chemical Geology, 567, 120072.
- Haley, T. J. (1965). Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements. J. Pharm. Sc, 54.
- Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. Minerals, 10, 178.
- Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., Machida, K. (2022). Luminiscence of lanthanides complexes: From fundamental to prospective approaches related to waterand molecular-stimuli. Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews, 50.
- Haynes, W.M. (2016–2017). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press.
- Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson.
- Hussein, G., Khedr, M.H., Farghali, A.A. (2002). Gadolinium oxide from gadolinium oxalate hydrate physicochemical characterization. Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects, 203, 1, p: 137-142.
- Kawai, K., Fukuda, T., Nakano, Y., Takeshita, K. (2016). Thermal decomposition analysis of simulated high-level liquid waste in cold-cap. EPJ Nucleara Sci. Technol., 2, 44, p: 1-7. DOI: 10.1051/epjn/2016038.

- Kyung Taek Rim, Kwon Ho Koo, Jung Sun Park. (2013). Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. Safety and Health at Work, 4, 1, pp. 12-26.
- Marin, C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016). Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. Revista Bórax, 1,1, pp: 22-47.
- Martínez-Troya, D. (2024). Uso del óxido y del hidróxido de samario, así como de otros compuestos de este metal, en las enseñanzas medias. Revista Bórax, 5, 1, pp: 110-169.
- Meyer, G. (1989). "The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl₃". En Harry R. Allcock Inorganic Synthesis, volume 25. Nueva York, EEUU: John Wiley & Sons.
- Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press.
- Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF.
- Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press.
- Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022 https://thekeep.eiu.edu/theses/4022.
- Ramalho, J., Semelka, R.C., Ramalho, M., Nunes, R.H., AlObaidy, M., Castillo, M. (2016). Gadolinium-Based Contrast Agent Accumulation and Toxicity: An Update. American Journal of Neuroradiology, 37 (7) 1192-1198; DOI: https://doi.org/10.3174/ajnr.A4615
- Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. (1961). The Chemistry of Rare-Earth and Actinide sulphides. Russian Chemical Reviews, 30,1,pp: 28-41.
- Selwood, P.W. (1943). Magnetochemistry. Nueva York, EEUU: Interscience Publishers.
- Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. Russian Chemical Reviews, 50, 7. pp: 630-635.
- Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press.
- Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. Asian Journal of Chemistry, 19, 3, pp. 1883-1887.
- Spahiu, K., Bruno, J. (1995). A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB-TR--95-35. Suecia.
- Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System.
- Strydom, C.A., van Vuuren, C.P.J. (1987) Thermal decomposition of Cerium (III) nitrate. Journal of Thermal Analysis, 32, pp. 157-160.
- Suponitskii, Yu.L., Kuz'micheva, G.M., Eliseev, A.A. (1988). Lanthanide Oxide sulphides. Russian Chemical Reviews, 57, 3, pp: 367-384.
- Tomaszewicz, E., Leniec, G., Kaczmarek, S.M. (2010). Re-investigations of thermal decomposition of gadolinium sulfate octahydrate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 102, 3, pp: 875-881, p. 878. DOI: 10.1007/s10973-010-0702-3.

- Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RESx (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
- Van Vuuren, C.P.J., Strydom, C. A. (1986). The thermal decomposition of neodymium nitrate, Thermochimica Acta., 1986, 104 293298.
- Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz,P.; Wickleder, M.S., Zegke, M. (2022). FacileSolvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI3 and Lanthanoid Iodides. MDPI Chemistry, 4, pp: 1672–1678.https://doi.org/10.3390/chemistry4040108.
- Xia Q, Liu H X, Yang X D, et al. (2012). The Neural Toxicity of Lanthanides: An Update and Interpretations. Sci. China Chem., 42, 9.
- Zhi, Y. et al. (2020). Emerging lanthanum (III)-containing materials for phosphate removal from water: A review towards future developments. Environment International, 145, 106115.

OTROS RECURSOS EMPLEADOS

Fichas de compuestos químicos:

Sobre el metal:

https://www.stanfordmaterials.com/1081-gadolinium-metal-powder.html

https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/gadolinium/chemistry.html.

Para el Gd(OH)₃:

https://www.strem.com/product/64-3600?srsltid=AfmBOorID-0lVJF0XaMv-80WdReAcVQhwRtc4XJidOE8aTIwMlEG2VFJ

https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AA4050706&productDescription=GADL+III+HYDROX+HYD+5G&vendorId=VN00024248&countryCode=US&language=en

Para el Gd(NO₃)₃:

https://cymitquimica.com/es/cas/19598-90-4?srsltid=AfmBOopIVeWMkxGXsEeRiLbMqdUojTr9Gy0PCI2ZMPZbJXXMuIMranOg

Para el Gd₂(CO₃)₃

https://prochemonline.com/product/gadolinium-iii-carbonate-hydrate-1815/

Para Gd₂S₃:

https://easchem.en.made-in-china.com/product/CZafQGSEOUWc/China-Gadolinium-Sulfide-Powder-CAS-No-12134-74-6-Gd2s3-3n-4n.html

https://lonwinchem.lookchem.com/products/CasNo-12134-77-9-Dysprosium-Pellets-36421778.html (Curioso que en el enlace pongan disprosio, pero dirige al Gd₂S₃)

https://www.samaterials.es/gadolinium/2651-gadolinium-sulfide-powder.html

https://cgmaterial.com/products/gadolinium-sulfide-powder-gd2s3-cas-no-12134-77-9

Para el GdPO₄:

https://easchem.en.made-in-china.com/product/VZUtbMqGZYke/China-Gadolinium-Phosphate-Crystal-Powder-Gdpo4-3n-4n-5n.html

Para el H₂SO₄:

 $https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2\&p_card_id=0362\&p_lang=en$