

USO DEL ÓXIDO Y DEL HIDRÓXIDO DE LANTANO, 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 óxido, hidróxido y otros compuestos del lantano 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 La^{+3} y se descompone térmicamente tanto el nitrato como el oxalato hasta obtener el óxido de lantano (III). Además, se sintetizan el sulfuro y los yoduros de lantano (II) y (III).

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

ABSTRACT

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

Key words: Lanthanum oxide; lanthanum hydroxide; lanthanum carbonate; lanthanum oxalate; lanthanum nitrate; lanthanum sulfide; lanthanum sulfate; lanthanum phosphate; lanthanum 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

¿Es el lantano un lantánido? Esta interesante cuestión, que se repetirá al tratar el lutecio, surge de manera espontánea al denominar “lantánidos” a todo un grupo de elementos de la tabla periódica. Desde un punto de vista semántico, el mero hecho de caracterizarlos como “grupo de elementos semejantes al lantano” excluye al lantano del mismo. Sin embargo, es habitual incluir al lantano entre los lantánidos, como el primero de ellos, tal y como acepta la propia IUPAC, que no obstante recomienda el nombre de lantanoides². A la hora de comprender en profundidad los argumentos, recomiendo el interesante artículo³ de René R. Vernon, del que he entresacado lo primordial. El principal argumento para sacar al lantano de entre los lantánidos, se basa en la caracterización que se hace de los lantánidos en función a la existencia de electrones f en sus orbitales en el estado fundamental. Como el lantano es $[\text{Xe}]\text{d}^1\text{s}^2$ y el cerio, como primer lantánido real, es $[\text{Xe}]\text{f}^1\text{d}^1\text{s}^2$, algunos científicos consideran que el lantano no puede clasificarse como lantánido, ya que su electrón diferenciador es de tipo d. En general, los lantánidos tienen un electrón de tipo f como electrón diferenciador, y sólo el cerio, el gadolinio y el lutecio tienen además un electrón d accesible. Al tener d^1 como electrón diferenciador, tanto el La como el Lu podrían colocarse debajo del Sc y del Y, en el grupo 3. Los espectroscopistas remarcan precisamente que el lantano no tiene ningún electrón de tipo f en el nivel cuántico 4, de modo que sus espectros difieren mucho respecto a los de los lantánidos, que sí disponen de electrones f en el nivel 4. De cualquier modo, yo prefiero considerar al lantano dentro del grupo, porque su química es muy similar a la del resto de lantánidos (aunque también se parece a la del escandio y a la del itrio, claro), además de por seguir la tradición. Además, su nombre⁴ significa “escondido”, ¿y qué se esconde mejor que un lantánido?

El lantano tiene una abundancia⁵ en la corteza de 390 mg/Kg, que representa unas 111.4 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, 1485.3 veces más abundante que la plata y 97500 veces más abundante que el oro. Es un elemento, por tanto, relativamente abundante, el segundo más abundante de entre los lantánidos, tras el cerio. 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 toxicidad⁶, de manera que los compuestos del lantano no parecen tener una peligrosidad

² Connelly, N.G., Damhus, T., Hartshorn, R.M., Hutton, A.T. (2005). Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations. Norfolk, Gran Bretaña: RSC Publishing, p. 52.

³ Vernon, R.E. (2021). The location and composition of the Group 3 of the periodic table. *Foundation of Chemistry*, 23, pp: 155-197.

⁴ Haynes, W.M. (2016–2017). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press, p. 4-19.

⁵ Ibidem, p. 14-17.

⁶ Haley, T. J. (1965). Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements. *J. Pharm. Sc*, 54, p. 663.

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 considerar⁷.

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 lantano en agua a temperatura ambiente, para después calentarlo y estimular el burbujeo. Es muy interesante remarcar que tarda en formar el hidróxido de lantano, es decir, que le cuesta hidrolizar el agua más que al resto de lantánidos, al ser el menos ácido de la serie lantánida, en el sentido de Lewis, precisamente por tener la relación carga/radio más pequeña. Después pasará a disolverlo en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, obteniendo por desecación $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. A partir de la disolución de lantano en ácido nítrico, donde encontramos el catión La^{+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.)), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, así como Na_3PO_4 . En estos procesos se obtienen respectivamente $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ y LaPO_4 que son todos blancos. Por descomposición térmica del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y del $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sintetizaré el óxido de lantano. El óxido de lantano (III) es a su vez de color blanco.

De forma adicional se elabora sulfuro de lantano por reacción directa de los elementos, que se calientan dentro de un crisol (La_2S_3) y se obtiene “LaS” de color amarillo por exposición del La^{+3} a sulfuro de sodio. Como siempre, una reacción de gran interés es la síntesis de LaI_3 y LaI_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 LaI_3 es de color amarillo pálido y el LaI_2 es de color negro, que serán de los pocos colores que veremos en toda la serie de experiencias.

Como es habitual para los lantánidos, la información acerca del lantano 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.

Cf. Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-A guide to the elements*. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press, p. 136.

⁷ 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.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) EL METAL LANTANO

El lantano⁸ es un metal de color blanco y maleable, lo suficientemente blando como para ser cortado con un cuchillo y de densidad 6.166 g/cm³. Una característica que llama mucho la atención es que su superficie, tras haber sido pulida y quedar brillante, se empaña al aire en cuestión de minutos, lo que da cuenta de su reactividad. Sin embargo, una vez la superficie expuesta queda oscurecida, de un color gris oscuro mate, el metal queda aparentemente inalterado, y no produce una costra de óxido de carácter purulento, como es el caso de otros lantánidos (al menos no lo he visto durante el tiempo que he estado trabajando con el metal). En el libro de W. M. Haynes se indica que es uno de los lantánidos más reactivos y que se oxida rápidamente al aire⁹, pero no he observado esa velocidad de corrosión, probablemente porque el óxido superficial se adhiere mejor a la superficie, aunque sin llegar a pasivarla.

Esta vulnerabilidad al oxígeno y al agua del aire hace que se expenda el metal inmerso en algún tipo de parafina protectora para salvaguardarlo, como es el caso de la muestra que compré. Sin embargo, a pesar de que no se aprecie la velocidad de corrosión en los trozos macizos, lo cierto es que las limaduras se oxidan de forma muy rápida, como he comprobado.

Tras guardar un poco de limaduras, para usarlas después en la síntesis de yoduros del metal, un día más tarde no quedaba de ellas más que un polvo de color beige, que consistía en una mezcla de La₂O₃ blanco y lantano metálico sin reaccionar. Nunca he visto una oxidación más rápida de limaduras de metal.

En los últimos años el precio de los lantánidos en la venta al por menor se ha disparado, por lo que he adquirido sólo 2 gramos del metal, de ahí que tenga que cuidar las cantidades para no quedar desprovisto en caso de que haya que repetir un experimento. Por ello, la compra de lantánidos es conveniente hacerla en trozos de mayor tamaño, y nunca en polvo, ya que al margen de ser pirofóricos, la oxidación se acelera, y podemos quedarnos sin el metal en apenas unos días (aunque obviamente lo tendremos en formato de óxido).



⁸ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 444.

⁹ Haynes, W.M. Op.cit. 4-20.

Aquí vemos algunas imágenes del metal:



Lantano extraído del vial, todavía con el aceite impregnando su superficie



Tras secarlo con un papel

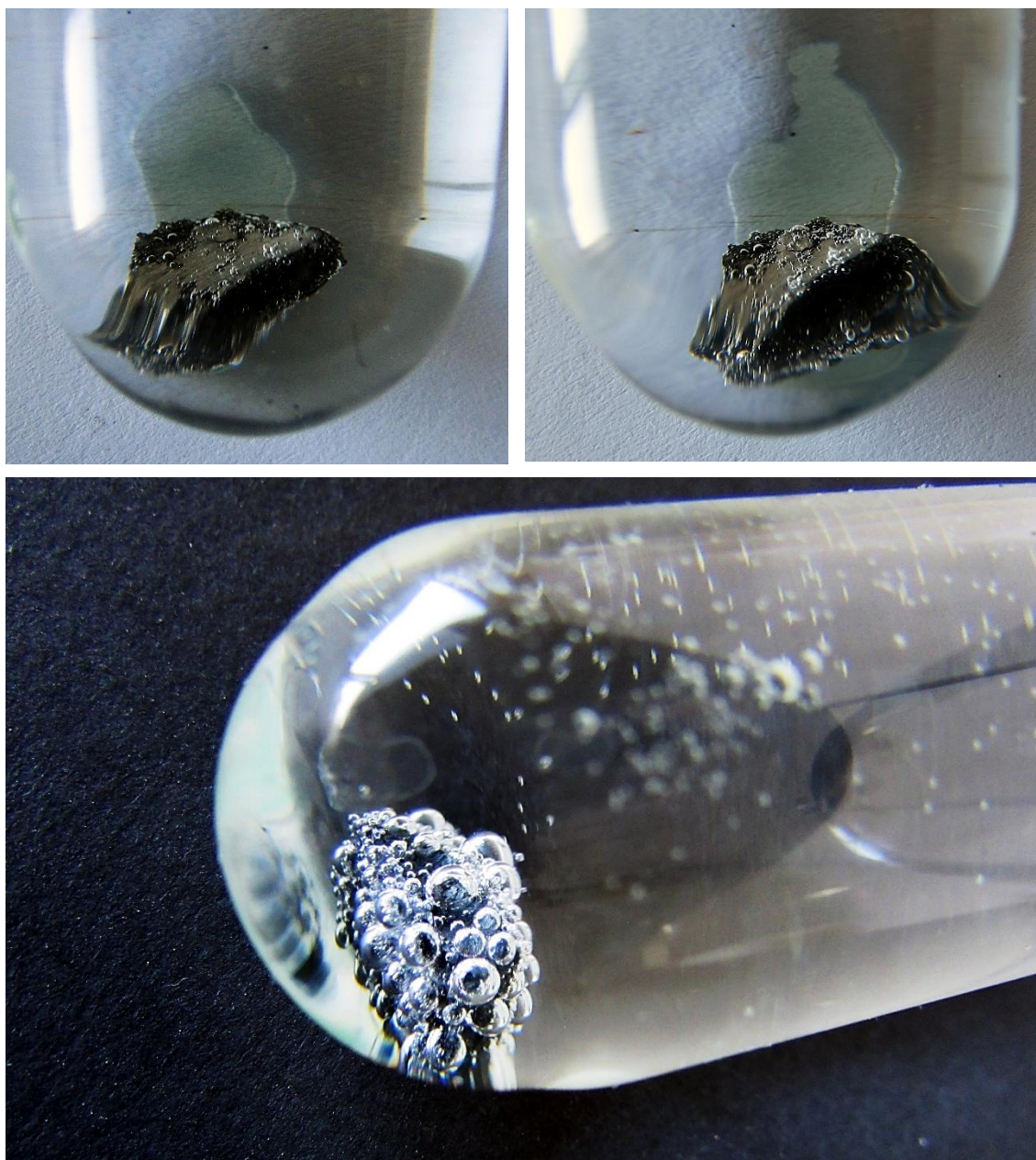


Metal raspado para ver su color real



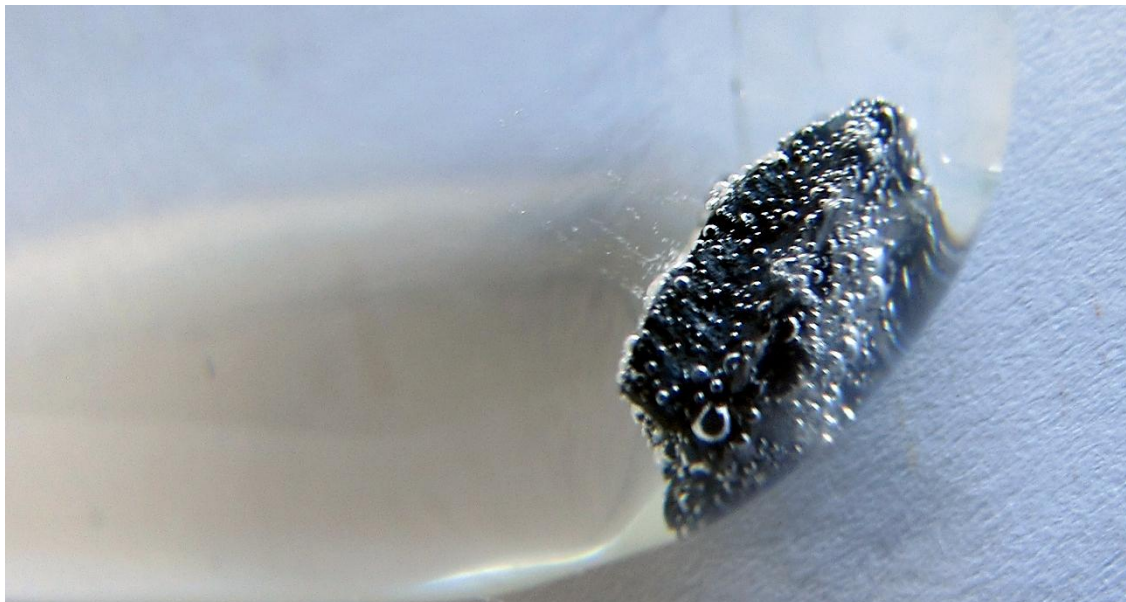
B) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO POR HIDRÓLISIS EN AGUA

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 lantano con el agua se produce la reacción de oxidación del metal, con formación de H_2 gaseoso, de una forma bastante rápida. La temperatura del laboratorio era de unos $28^{\circ}C$ y la reacción con el agua muy evidente desde el principio. Se producen muchas burbujas de hidrógeno que se quedan adheridas al metal sin que la reacción parezca avanzar. Si se emplea agua caliente, a la temperatura de aproximadamente $80^{\circ}C$, el burbujeo es mucho más evidente, pero hay que calentar a la llama del mechero de alcohol para que la reacción se sostenga, al menos aparentemente.

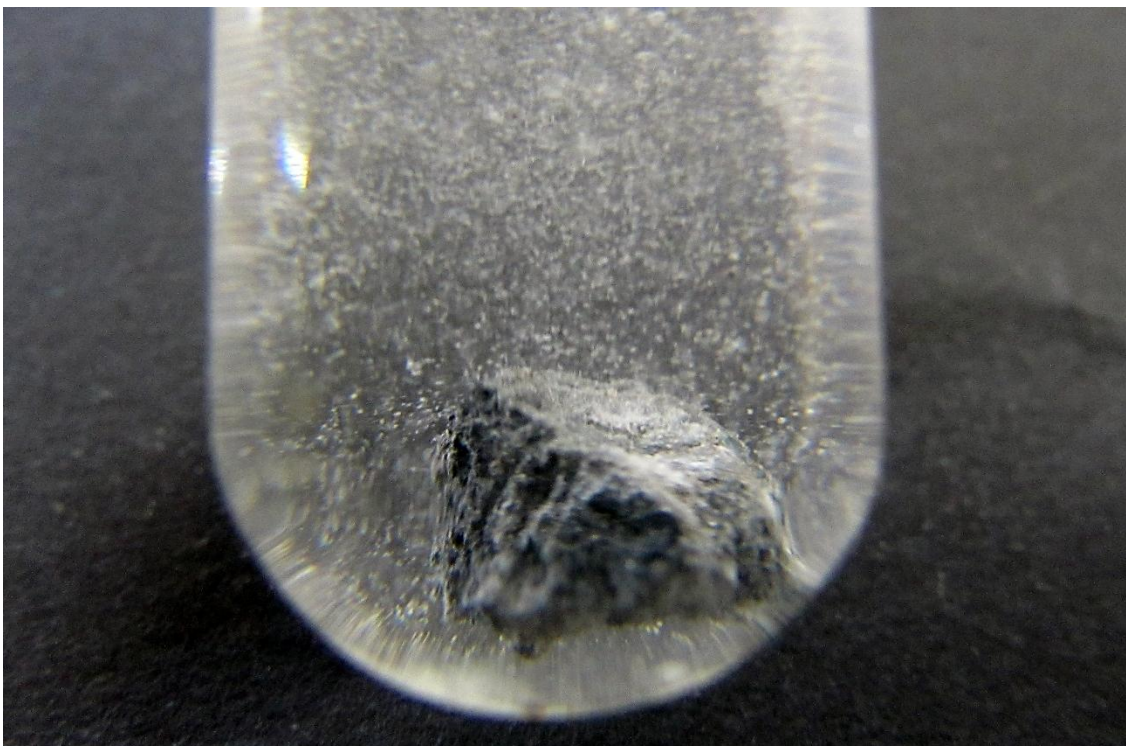


En esta fotografía tenemos agua a $80^{\circ}C$, mientras que en las dos de arriba es agua a $28^{\circ}C$

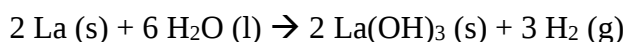
En el caso del lantano no observo la aparición de formaciones gelatinosas que rodean al metal de forma muy evidente, formando penachos, neblinas o plumas sobre la superficie del metal. En la imagen inferior se aprecian unos hilos apenas perceptibles que se deshacen sin consolidarse.



Con el paso de las horas, incluso de los días, se ve que hay un sólido amorfo de color blanco que se mantiene en suspensión por el agua sin formar grumos. El color de este primer recubrimiento coincide con el esperado para el $\text{La}(\text{OH})_3$, de color blanco, y que en las imágenes se aprecia como un polvo en dispersión que difiere de las formaciones gelatinosas típicas de los lantánidos.



La reacción en medio neutro es la siguiente¹⁰:

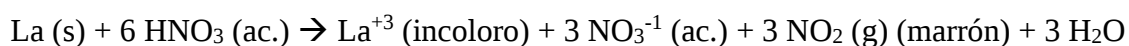


El potencial rédox¹¹ del lantano es $\varepsilon(\text{La}^{+3}/\text{La}) = -2.37\text{V}$, por lo que es inestable al agua y reduce el H^{+1} a H_2 gaseoso, formando el hidróxido correspondiente, que en el caso del lantano tiene un color blanco¹², aunque de todos los lantánidos, el La^{+3} es el menos ácido. 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 lantánidos¹³.

C) DISOLUCIÓN DEL LANTANO EN NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

En la disolución del lantano en ácido nítrico concentrado se observa la emisión de gas NO_2 de color anaranjado. En disolución queda el La^{+3} como acuocomplejo, un catión que es incoloro¹⁴.

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



Como es habitual, el metal reacciona vigorosamente con la disolución de ácido nítrico. He disuelto unos 0.5g de lantano en unos 30 mL de disolución ácida de ácido nítrico aproximadamente al 40% en volumen, lo que significa que la disolución tiene una concentración de 0.12M. El $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ hexahidrato tiene una solubilidad en agua de 200g por cada 100g de agua a 20°C, por lo que vemos que es muy soluble¹⁵ y no precipitará a medida que se oxida el metal. Voy a considerar al acuocomplejo correspondiente del lantano¹⁶ como $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$, es decir, con nueve moléculas de agua en su esfera de coordinación. Hay que tener en cuenta que, tal y como indica Simon Cotton en la referencia, los elementos que van del lantano al samario tienen preferentemente un número de coordinación 9, mientras que los que van del disprosio al lutecio, 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 NO_2 de color anaranjado. Vemos una serie de imágenes del proceso:

¹⁰ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): <https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/lanthanum/chemistry.html> (Visitado el 28/06/2025)

¹¹ Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

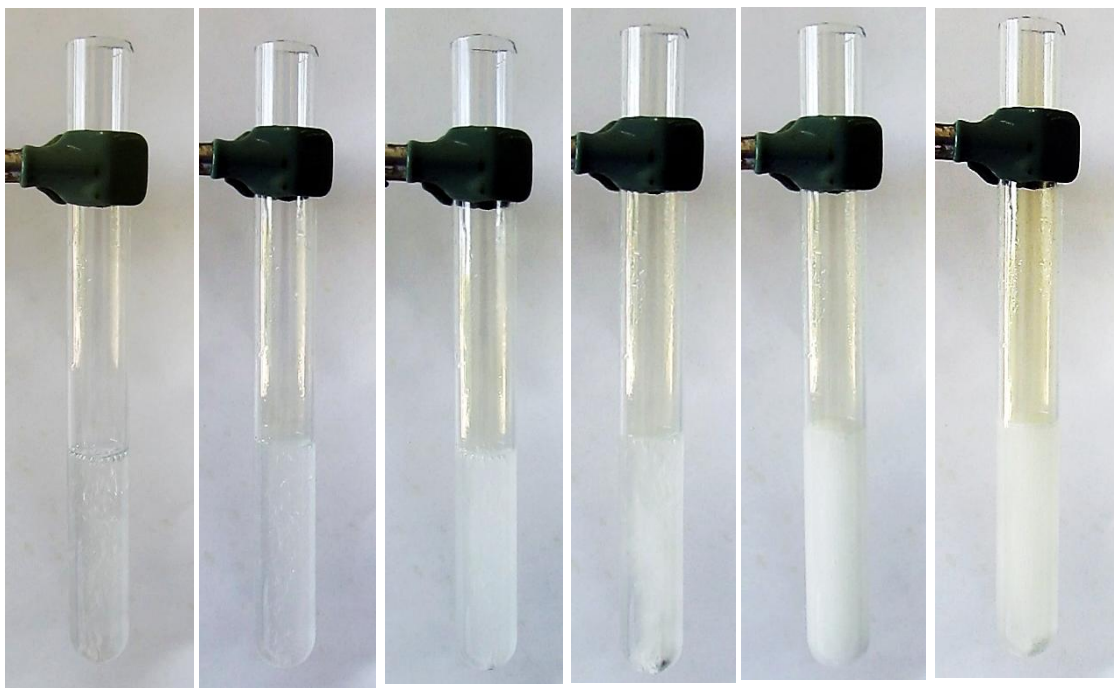
¹² Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 219.

¹³ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. p. 1190.

¹⁴ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

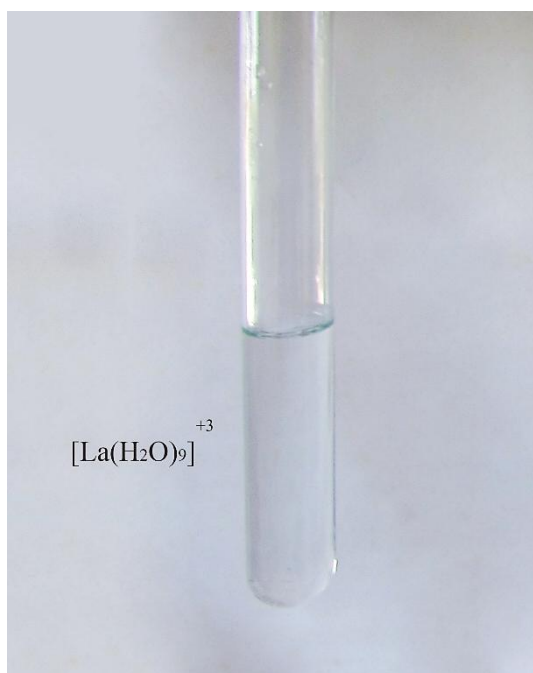
¹⁵ Haynes, W.M. Op.cit. 4-68.

¹⁶ Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp: 129-145.



He ido echando los trocitos de lantano poco a poco, aunque la reacción se ha producido de forma contenida y no hubo peligro de que en el burbujeo se sobrepasase la boca del tubo. Las burbujas de NO_2 gaseoso se ven perfectamente ascender desde el fondo del tubo de ensayo, hasta salir por la boca en forma de humareda anaranjada, bastante menos intensa que otras veces. Es posible que se esté produciendo paralelamente NO incoloro. Al final, la disolución queda incolora y transparente, con todo el lantano como $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$. A partir de esa disolución y por evaporación, obtendré el $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que es de color blanco¹⁷.

Como el lantano no tiene electrones f y el La^{+3} tampoco tiene electrones de tipo d, queda fuera de la tradicional luminiscencia de los lantánidos, vinculada a transiciones débiles f-f (no permitidas por las reglas de Laporte). Tampoco podrá tener transiciones f-g (permitidas por la regla). En este sentido, los precipitados de los compuestos derivados del lantano son ideales para comprobar que la aparente luminiscencia de muchas imágenes, que he obtenido para artículos anteriores, no es sino la reflexión en los compuestos de la luz ultravioleta, que dota a los precipitados (sobre todo a los de color blanco) de una luminosidad intensa.



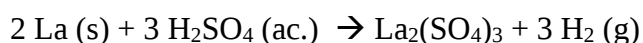
¹⁷ Perry, D.L. Op.cit. p. 220.

D) DISOLUCIÓN DEL LANTANO EN H₂SO₄

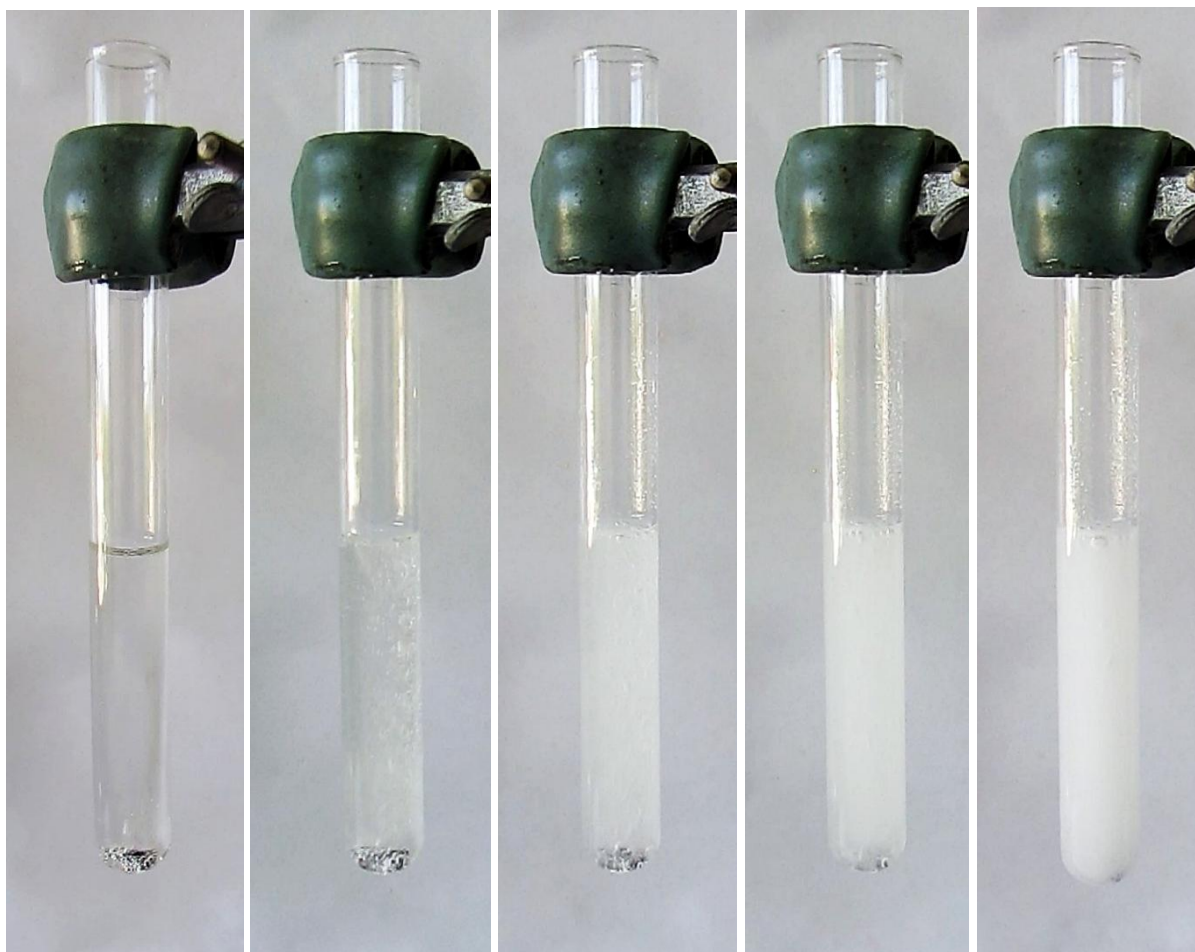
La disolución del metal en ácido sulfúrico se lleva a cabo sin dificultad. En este caso he utilizado 0.13g de lantano disueltos en una disolución de 15mL de ácido sulfúrico al 40% en volumen, lo que nos da una concentración de 0.062M.

La solubilidad del sulfato de lantano hidratado disminuye a medida que aumenta la temperatura¹⁸, como es habitual en los sulfatos de los lantánidos. En el caso del sulfato de lantano (III) octahidratado, la solubilidad a los 0°C es de 3g/100mL, a los 20°C de 2.33g/100mL y a los 100°C de 0.66g/100mL. A la temperatura del laboratorio, aproximadamente 30°C, hubiera podido formarse un precipitado de sulfato de lantano, pero no ha alcanzado la saturación y la disolución ha permanecido transparente.

La reacción que se produce es¹⁹:

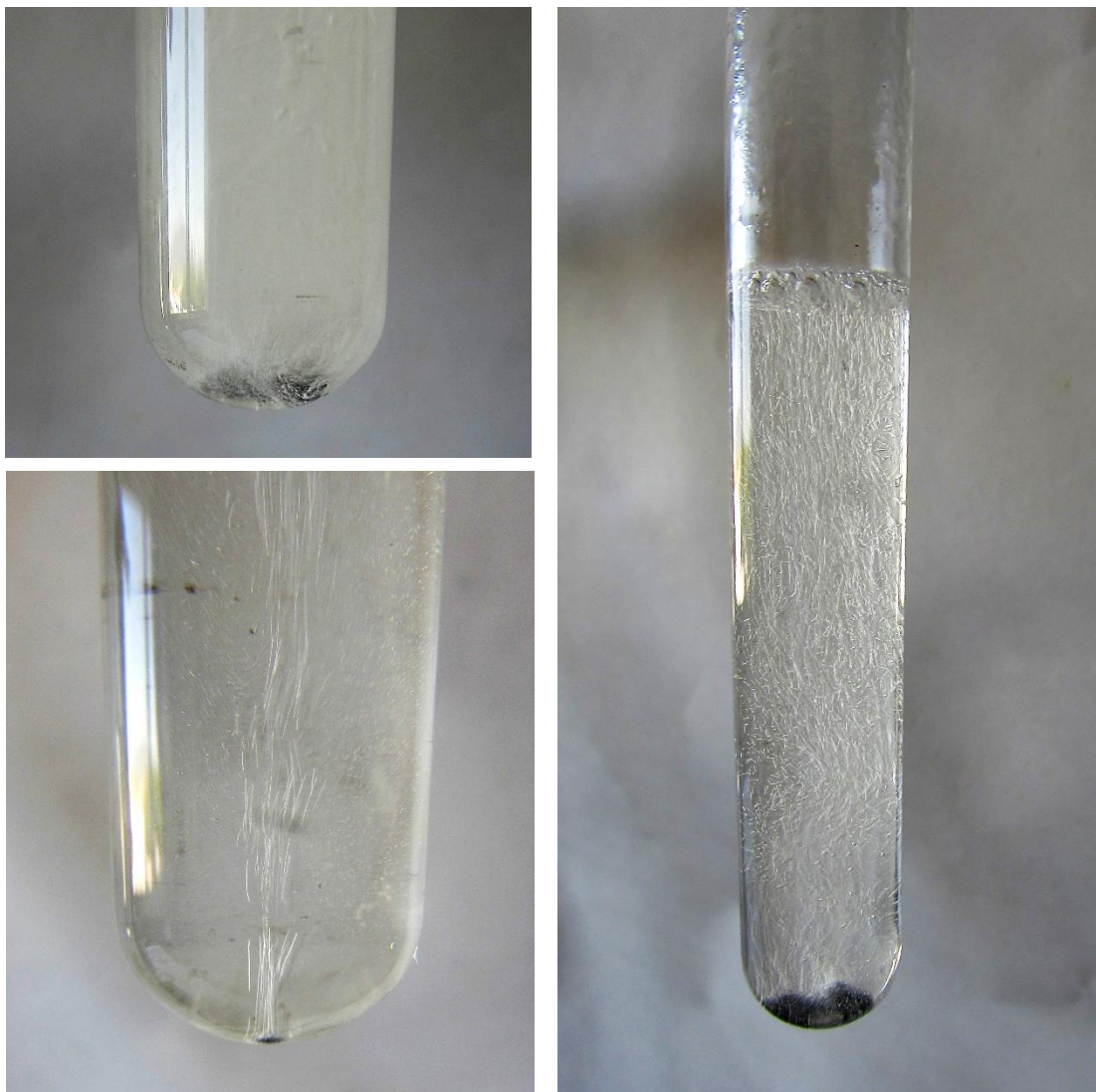


Al igual que ocurría con el HNO₃ se produce gran cantidad de burbujas, en este caso de H₂, lo que facilita seguir la reacción. Vemos unas cuantas imágenes del proceso:



¹⁸ Perry, D.L. Op.cit. p. 221.

¹⁹ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.



El $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que está en disolución acuosa, precipitará a medida que se evapore el agua. En este sentido podemos calentar las aguas madres, para facilitar la formación del precipitado, dado que la solubilidad baja al subir la temperatura. Con el calentamiento, el H_2SO_4 se puede eliminar²⁰ por ebullición y descomposición a la temperatura de 337°C , mientras que el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ permanece estable hasta temperaturas más altas²¹. 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 lantano es el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entre 0°C y 100°C , mientras que a una temperatura²² mayor de 100°C el más estable es el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Por otra

²⁰ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 15-19.

²¹ 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

²² 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. 52.

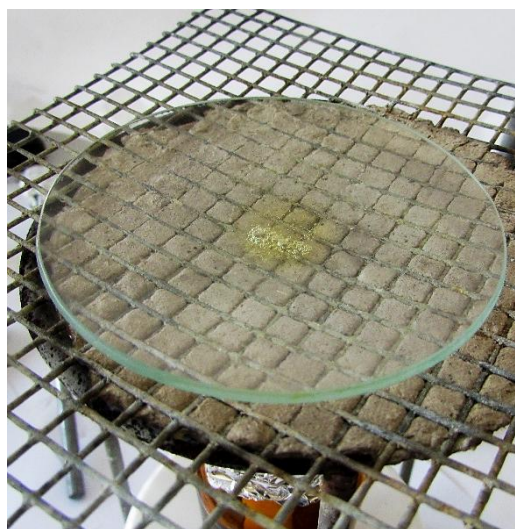
parte, a menor pH, menor solubilidad²³, lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de H_2SO_4 .

E) NITRATO Y SULFATO DE LANTANO

a) El nitrato de lantano (III)

El $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se describe como un compuesto blanco y delicuescente²⁴ en el libro de D. L. Perry, pero debido a que está en una disolución ácida, y a la fuerte tendencia a tomar agua del medio, le cuesta cristalizar, y en su lugar forma una masa densa de color anaranjado, a pesar de haber estado varios días expuesto al aire a una temperatura de 40°C bastantes horas al día.

Para eliminar temporalmente el agua, basta con calentar un poco, pues el agua se pierde fácilmente tras el calentamiento, pero considerando que el compuesto se funde²⁵ a los 40°C , no debemos calentar en exceso (de hecho, estos días, con la temperatura ambiente rondando los 40°C , está sólido por los pelos). Es suficiente dar un golpe de calor 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.



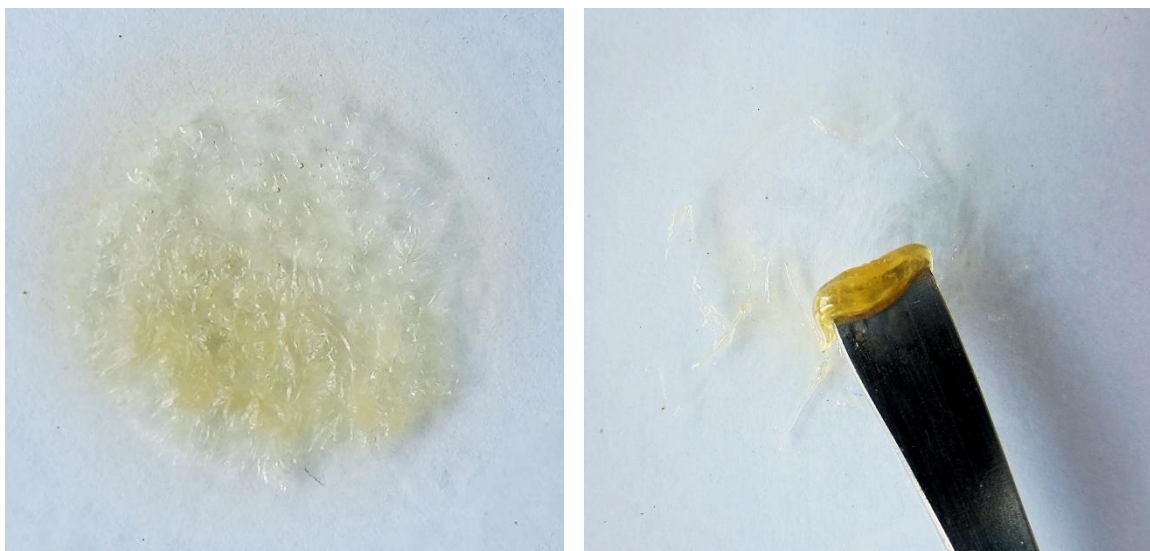
Vemos unas imágenes del nitrato de lantano (III), usando diferentes iluminaciones para que se vea mejor el resultado:



²³ Ibidem, p. 57.

²⁴ Perry, D.L. Op.cit. p. 220.

²⁵ Ibidem, p. 220.



Los cristales de nitrato de lantano (III) son más bien incoloros, no tanto blancos, y el color miel que vemos es NO_2 atrapado en la densa estructura del compuesto, que ha perdido agua pero todavía contiene HNO_3 que se descompone con el incremento de temperatura. Como el objetivo es descomponer térmicamente el $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ hidratado para obtener La_2O_3 da igual que esté más o menos puro. Para purificarlo se podría enfriar y recoger una primera cosecha, dado que a menor temperatura disminuye la solubilidad, de modo que a 0°C tiene una solubilidad de 100g/100g agua, a 20°C de 136g/100g de agua y a 60°C de 247g/100g de agua²⁶. De cualquier forma, es muy soluble.

b) El sulfato de lantano (III)

Siguiendo el mismo proceso que en el caso anterior, dejé una porción del La^{+3} en las aguas madres de la disolución de ácido sulfúrico. Prácticamente desde el mismo instante, se advertían multitud de pequeños cristalitos aciculares blancos en el fondo del vidrio de reloj, formando estructuras florales de una gran belleza. Como la temperatura es bastante alta, apenas unos grados por debajo de los 40°C durante el día, parte del $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ había cristalizado una hora después de depositar la disolución en el vidrio de reloj. En la bibliografía se citan tres sulfatos de lantano, el anhidro, el octahidrato y el nonahidrato. Como ya he indicado, el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es el más estable²⁷ al precipitar entre 0°C y 100°C , mientras que a una temperatura mayor de 100°C el más estable es el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. El sulfato anhidro, si bien es bastante estable, no se puede obtener directamente por cristalización.

Según el libro de D. Perry los tres sulfatos anteriores son cristales higroscópicos y blancos²⁸. 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

²⁶ Perry, D.L. Op.cit. p. 220.

²⁷ Das, G. et al. Op.cit. p. 52.

²⁸ Perry, D.L. Op.cit. p. 221.

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 La^{+3} , $[\text{La}(\text{SO}_4)]^{+1}$ e incluso aniones como $[\text{La}(\text{SO}_4)_2]^{-1}$ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos²⁹. De manera que para bajar la concentración de SO_4^{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.

El sulfato de lantano (III) nonahidrato es higroscópico, pero no parece verse afectado por las condiciones de humedad de la atmósfera tanto como el compuesto de nitrato, de hecho, su aspecto es más cristalino. Al calentar para llevar a sequedad hay que considerar que el $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se deshidrata³⁰ a los 400°C y se descompone³¹ a $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ pasados los 1000°C. Al comprobar las temperaturas de descomposición del sulfato de lantano y del ácido sulfúrico, vemos que se descompondrá mucho antes 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 parcial³², a partir de 340°C, a SO_3 (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas³³). Cualquiera de estos compuestos, H_2SO_4 , SO_2 y SO_3 , 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 lantano (III) obtenido:



²⁹ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

³⁰ Patnaik, P., Op.cit.p. 452.

³¹ Basova, S. A., Molokeev, M. S., Oreshonkov, A. S., Zhernakov, M. A., Khritokhin, N. A., Aleksandrovsky, A. S., Krylov, A. S., Sal'nikova, E. I., Azarapin, N. O., Shelpakova, N. A., Müller-Buschbaum, K., & Denisenko, Y. G. (2023). Thermochemistry, Structure, and Optical Properties of a New β - $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ Polymorphic Modification. *Inorganics*, 11(11), 434. <https://doi.org/10.3390/inorganics11110434>

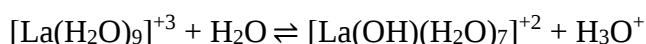
³² https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en

³³ 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.

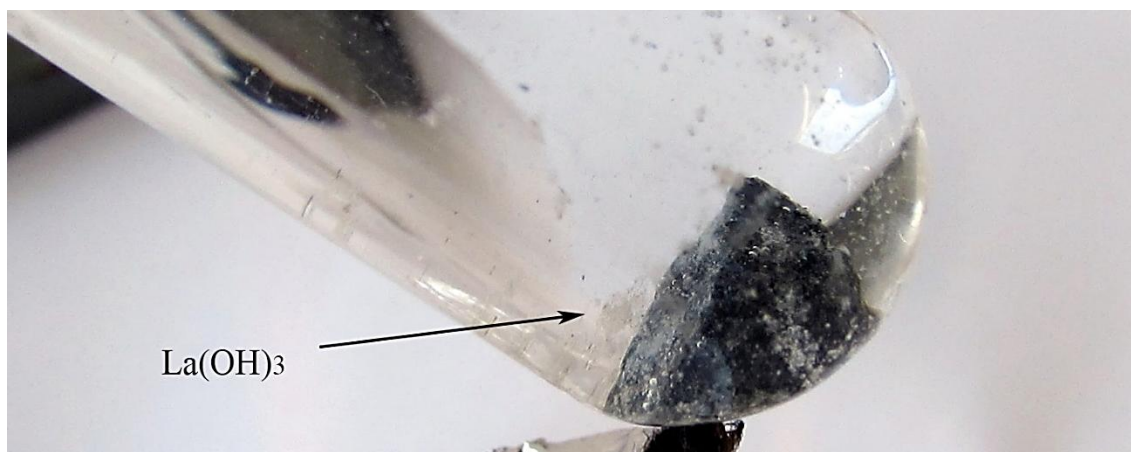


F) ACIDEZ DEL ACUOCOMPLEJO DE LANTANO

El catión La^{+3} , de la misma manera que sucede con el resto de lantánidos, hidroliza el agua, aunque en este caso estamos ante el menos ácido de todos los lantánidos, debido a su menor relación carga/radio³⁴. 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, aunque en el caso del lantano, este efecto se presenta de forma moderada. La hidrólisis del agua se ve favorecida por el aumento de Z y la disminución del radio³⁵, así el La^{+3} acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido³⁶ a un pH ligeramente básico. Aquí vemos uno de los pasos intermedios en la formación del hidróxido insoluble:



La reacción de formación cuantitativa³⁷ del hidróxido se produce para el lantano a un pH de 7.82³⁸, el más básico de todos los lantánidos, congruente con el hecho de que el La^{+3} es el menos ácido de todos los lantánidos, en el sentido de Lewis. Sin embargo, como empleo agua del grifo precisamente para esta experiencia, sí se produce la precipitación del hidróxido, aunque de una manera menos profusa que con otros lantánidos. De esta manera, primero se produce la reacción redox entre el agua y el metal, formándose La^{+3} como acuocomplejo $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$, incoloro. Como el catión es 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 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.



³⁴ Deleersnyder, K. (2007). Lanthanide-mediated organic synthesis: lanthanide (III) compounds as Lewis acid catalysts and cerium (IV) compounds as reagents for reactions in ionic liquids. Tesis doctoral. Katholieke Universiteit Leuven. PDF online, p. 27.

³⁵ Cotton, F.A., Wilkinson, G. op.cit. p. 1193.

³⁶ Ibidem.

³⁷ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

³⁸ Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 91.

G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE LANTANO

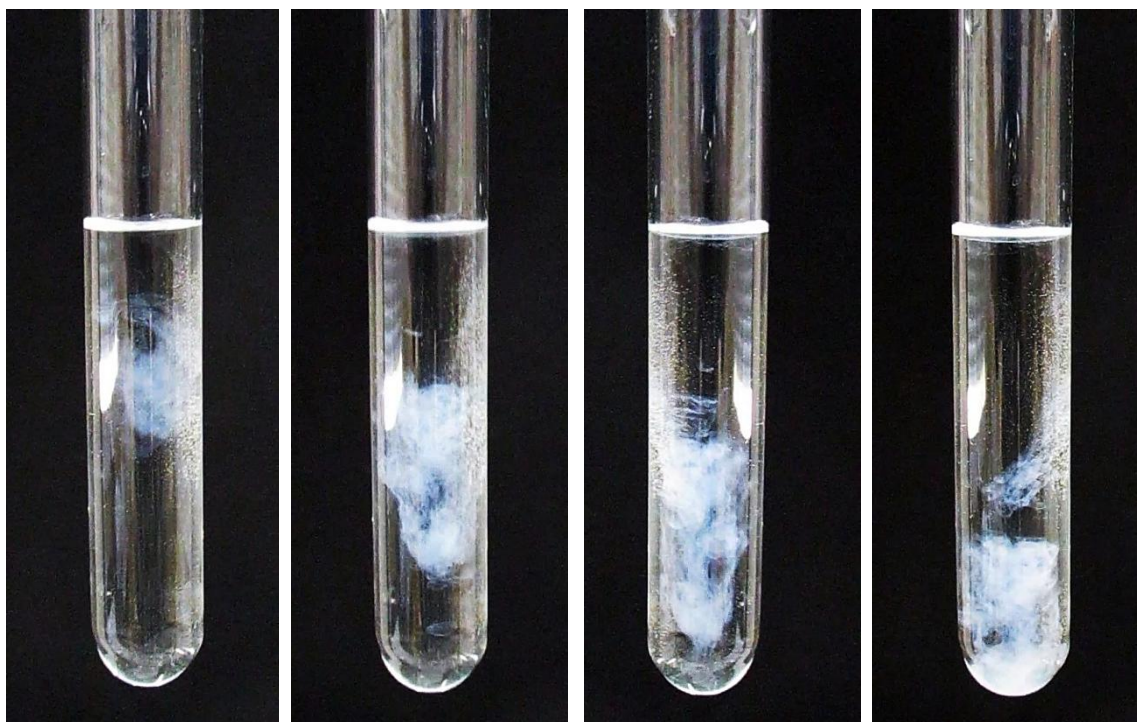
a) Con NaOH en tubo de ensayo

El hidróxido de lantano (III) es un precipitado amorfo de color blanco³⁹ con tendencia a absorber CO₂ de la atmósfera.

Para obtener el hidróxido de lantano (III) añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido nítrico, donde está como catión $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ 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 hidratado⁴⁰. 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 superficie del agua hasta que caen por gravedad. La reacción de formación del hidróxido de lantano, partiendo de un medio ácido, sigue la reacción habitual:

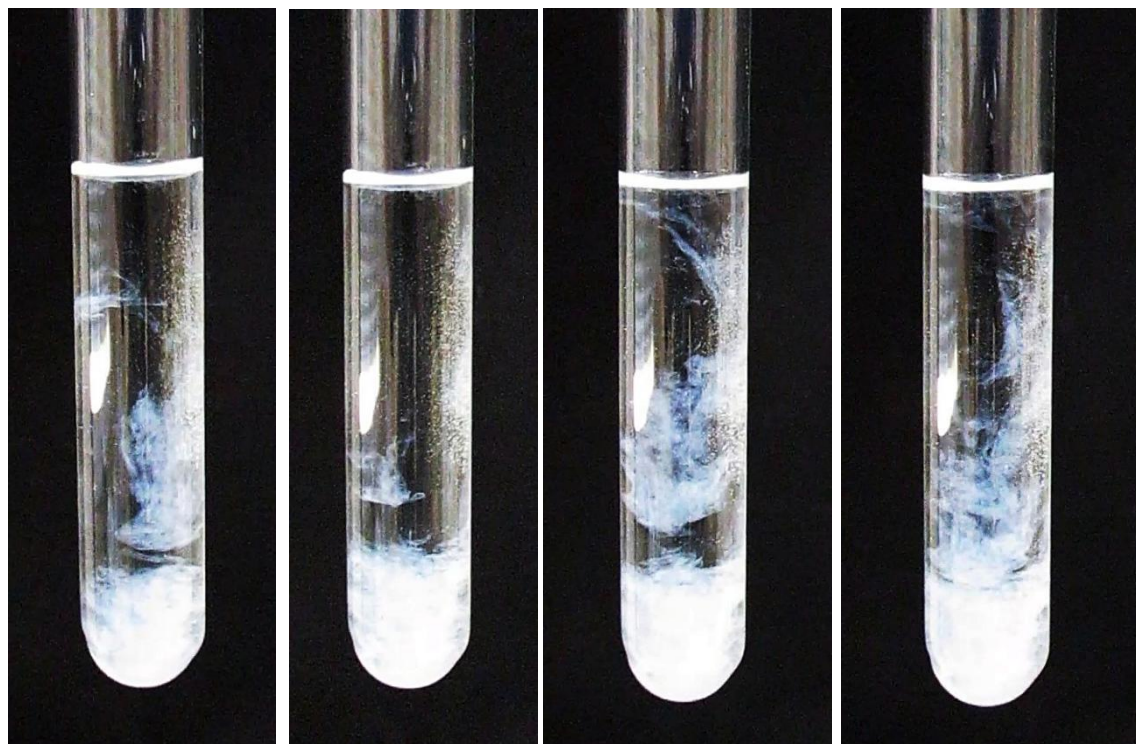


Aquí podemos ver algunas imágenes del precipitado $\text{La}(\text{OH})_3$ que se forma al añadir gotas de La^{+3} en medio ácido sobre una disolución básica de sosa.



³⁹ Perry, D.L. Op.cit. p. 219.

⁴⁰ Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.



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 La^{+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 $\text{La}(\text{OH})_3$ 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:



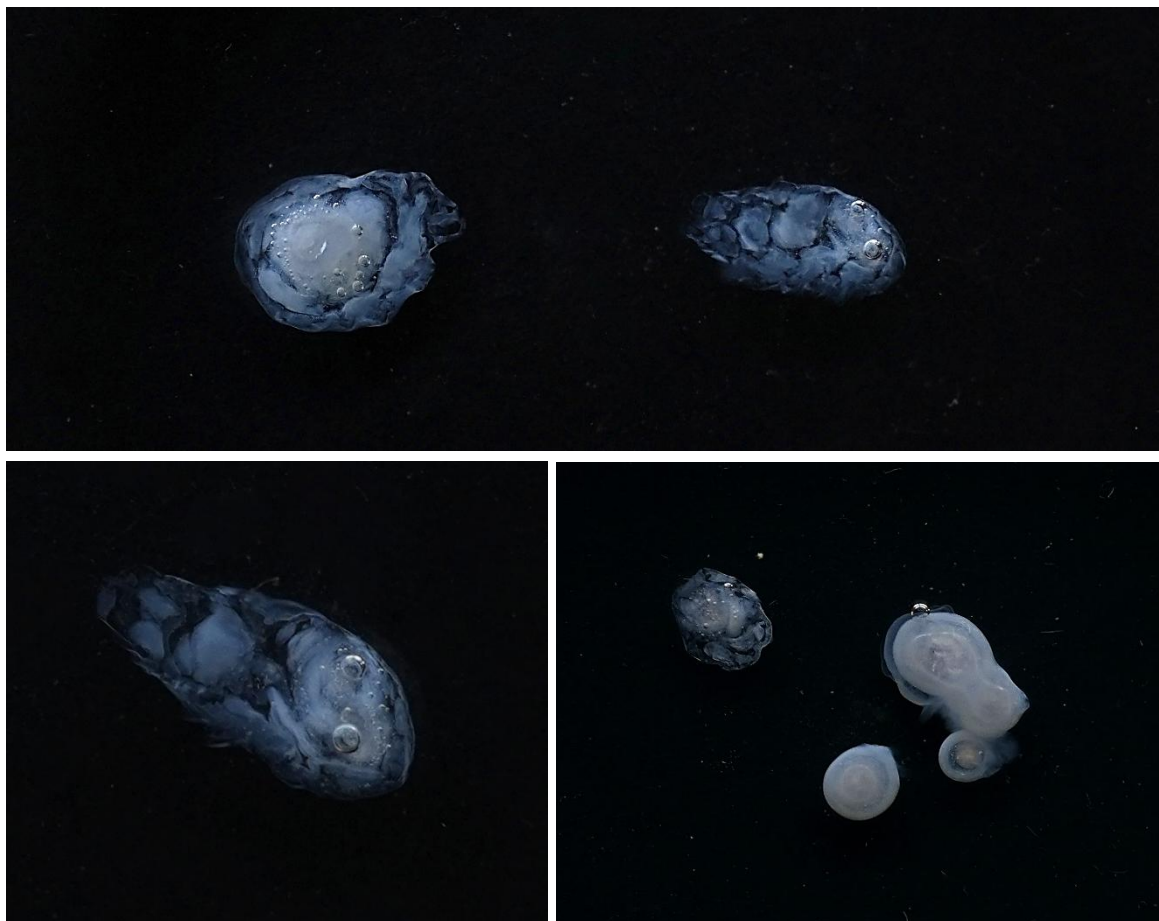




c) NaOH sólido sobre la disolución de La^{+3}

Si dejo caer unas bolitas de NaOH sobre un poco de disolución de La^{+3} , entonces el precipitado de $\text{La}(\text{OH})_3$ las recubre rápidamente, formando estructuras de mayor densidad alrededor de la base, que son muy bonitas de ver de cerca. Sin embargo, con el paso del tiempo acaban disolviéndose debido al carácter ácido de la disolución.

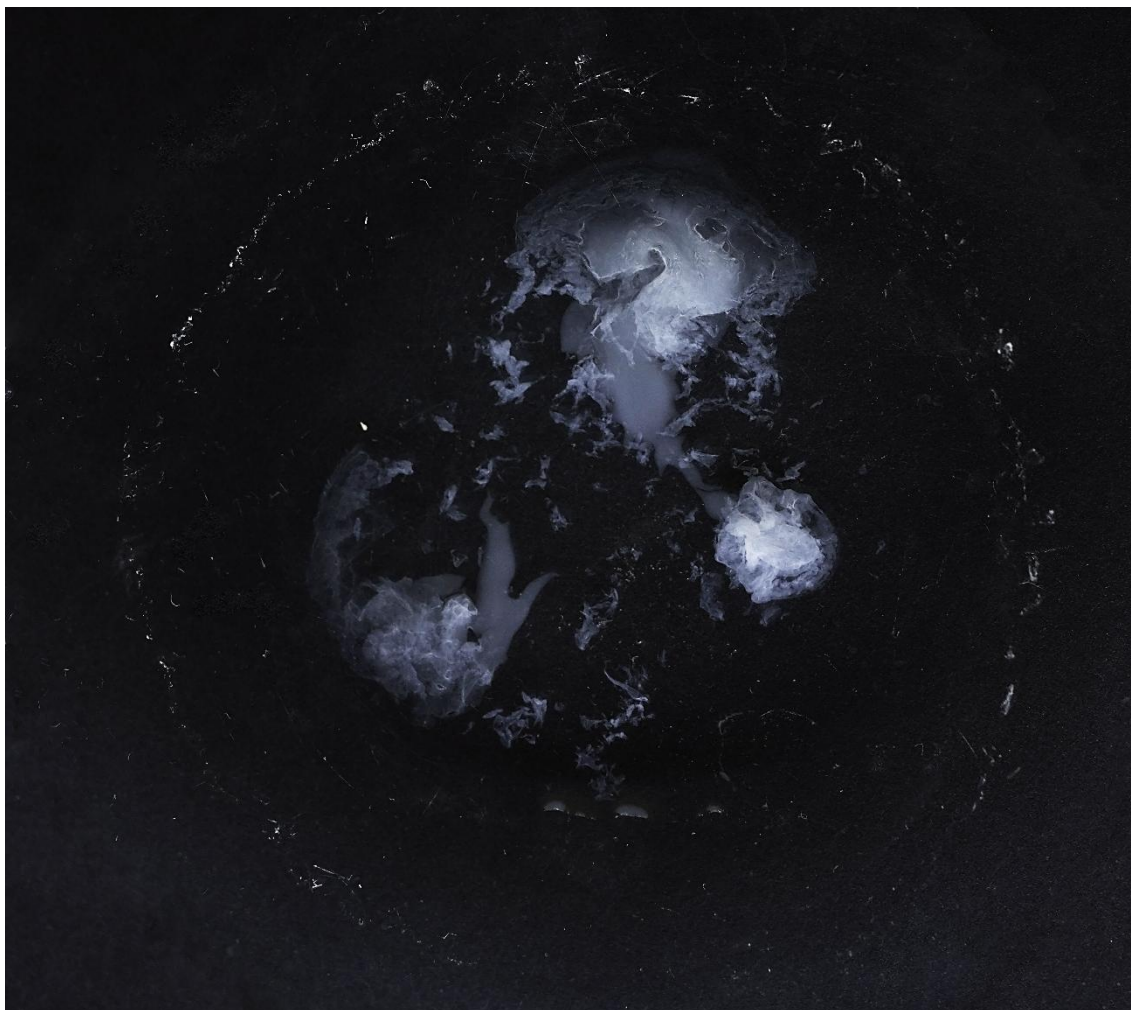




c) Con NH_3 (ac.) y La^{+3}

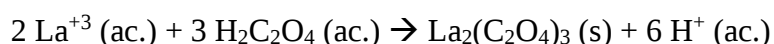
El precipitado forma estructuras semejantes a tejidos o a películas finas semitransparentes, que tienen una gran belleza y que ya hemos visto en otros lantánidos. Se añaden unas gotas de la disolución ácida concentrada de La^{+3} sobre un poco de disolución de amoníaco al 40% en volumen puesta de antemano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



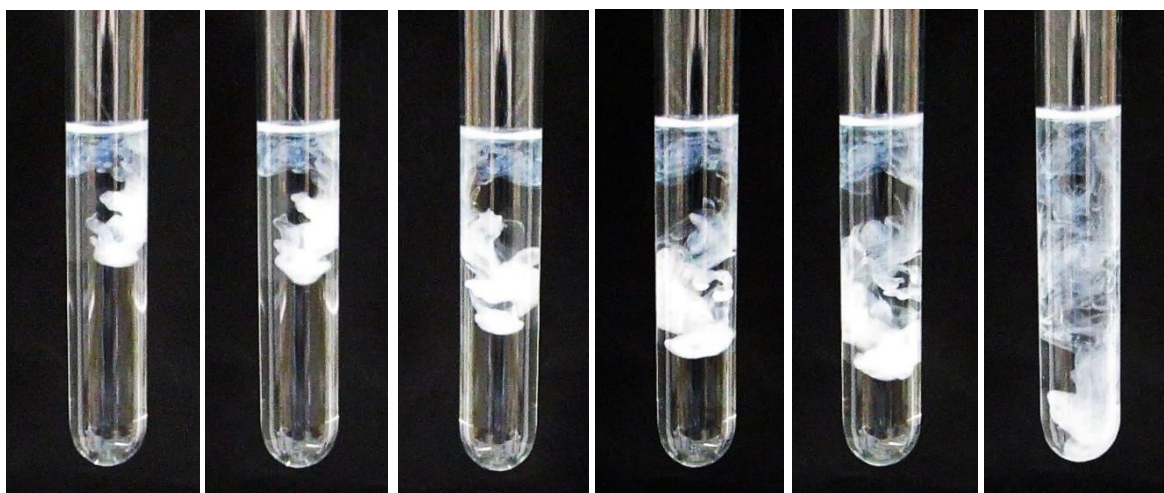


H) OXALATO DE LANTANO

El catión de La^{+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 lantánidos⁴¹. En este caso he añadido con un gotero pequeñas cantidades de la disolución del lantano sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de lantano (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 lantánidos⁴², y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de lantano (III), que es el resultado final de la descomposición. El producto de solubilidad⁴³ del oxalato de lantano (III) es de $6 \cdot 10^{-30}$. 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 La^{+3} puede reaccionar con la pequeña cantidad libre de $[\text{C}_2\text{O}_4]^{-2}$ y precipitar de inmediato. Al salir del equilibrio, la formación del oxalato se ve favorecida y la reacción global se puede escribir como⁴⁴:



En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones⁴⁵, con el oxalato $[\text{C}_2\text{O}_4]^{-2}$ y el $[\text{HC}_2\text{O}_4]^{-1}$. El oxalato de lantano (III) es blanco y cristalino, hidratado según el libro de D.L. Perry, sin concretar el número de moléculas de agua⁴⁶. En las siguientes imágenes se ve el efecto de añadir unas gotas de la disolución ácida de La^{+3} sobre una disolución de ácido oxálico concentrado en tubo de ensayo.



⁴¹ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

⁴² Ibidem, p. 1192.

⁴³ 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.

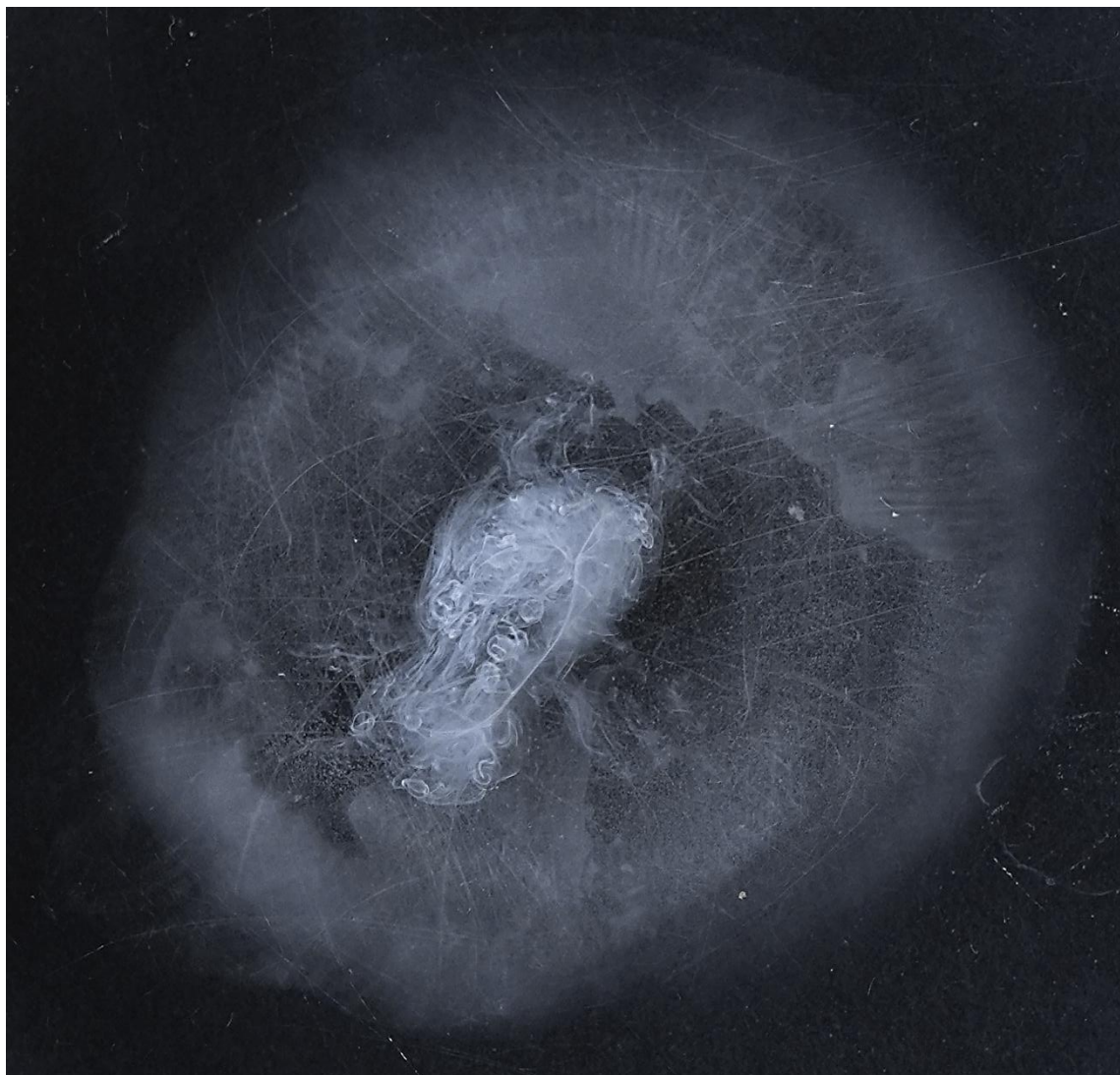
⁴⁴ Ibidem. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

⁴⁵ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

⁴⁶ Perry, D.L., op.cit. p. 220.

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.



En la siguiente página pongo una última imagen que muestra el color blanco del $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 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. El compuesto obtenido no es puro, porque han cristalizado en menor proporción otros compuestos, entre ellos ácido oxálico que haya quedado disuelto en las escasas aguas madres que acompañaban al precipitado, pero como nuestro objetivo es descomponer el oxalato de lantano (III) térmicamente para obtener el óxido, no hay ningún problema en que contenga pequeñas cantidades de otros productos afines que quedan alrededor.



I) ÓXIDO DE LANTANO (III)

El óxido de lantano (III) es un compuesto de color blanco o casi blanco⁴⁷, siendo el color que he observado en las muestras obtenidas a partir de la descomposición térmica del nitrato de lantano (III) y del oxalato de lantano (III). Según la referencia absorbe CO_2 del aire. También es higroscópico⁴⁸ y, de hecho, dejé al aire el óxido de lantano procedente de la descomposición térmica del nitrato de lantano y dos días más tarde había absorbido agua de la atmósfera y se había apelmazado, mostrando en algunas partes una humedad obvia, que conduce a la formación del $\text{La}(\text{OH})_3$.

Si se hubiera dejado expuesto el metal al aire durante meses se hubiera formado una capa de óxido en la superficie del metal, tal y como ocurre con otros lantánidos. Sin embargo, el metal venía envasado y sumergido en algún tipo de parafina, por lo que no se ha oxidado su superficie. No obstante, de haberse formado el óxido de lantano, se hubiese convertido parcialmente en el hidróxido correspondiente, como consecuencia de la humedad del aire.⁴⁹

⁴⁷ Perry, D.L. Op.cit. p. 220.

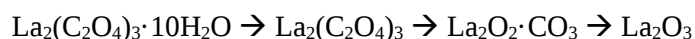
⁴⁸ <https://www.fishersci.com/shop/products/lanthanum-iii-oxide-99-99-reo-ca-10ppm-max-aas-grade-thermo-scientific/AA1126618> (Consultado el 01/07/25)

⁴⁹ Patnaik, P. Op.cit. p. 446.

a) El óxido de lantano (III) a partir de la descomposición térmica del $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

La descomposición térmica del oxalato de lantano (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 O_2 o si en cambio carece del mismo. En cualquier caso, el resultado final es el La_2O_3 . Según el libro de K. C. Pyles⁵⁰, a la presión atmosférica, la deshidratación del $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ comenzaría a los 55°C y pasa directamente al oxalato anhidro, sin intermedios, sobre los 380°C (he elegido los datos de Tendlandt), para convertirse en $\text{La}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$, reacción que se completaría en la horquilla que va de 380°C a 550°C , acabando por rendir el óxido entre los 735°C y los 800°C ⁵¹.

El artículo de V. A. Sharov⁵² es congruente con las indicaciones anteriores, sin intermedios hidratados, se constata la existencia del carbonato básico $\text{La}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$ como intermedio⁵³, algo que a su vez corrobora el artículo de A. Glasner⁵⁴, que sitúa la temperatura de descomposición en 420°C , concretando el amplio abanico que ofrecía el artículo de K. C. Pyles.



Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de color blanco. 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 restos de carbono⁵⁵, 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 lantano (III) de color blanco.



⁵⁰ Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 30.
<https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

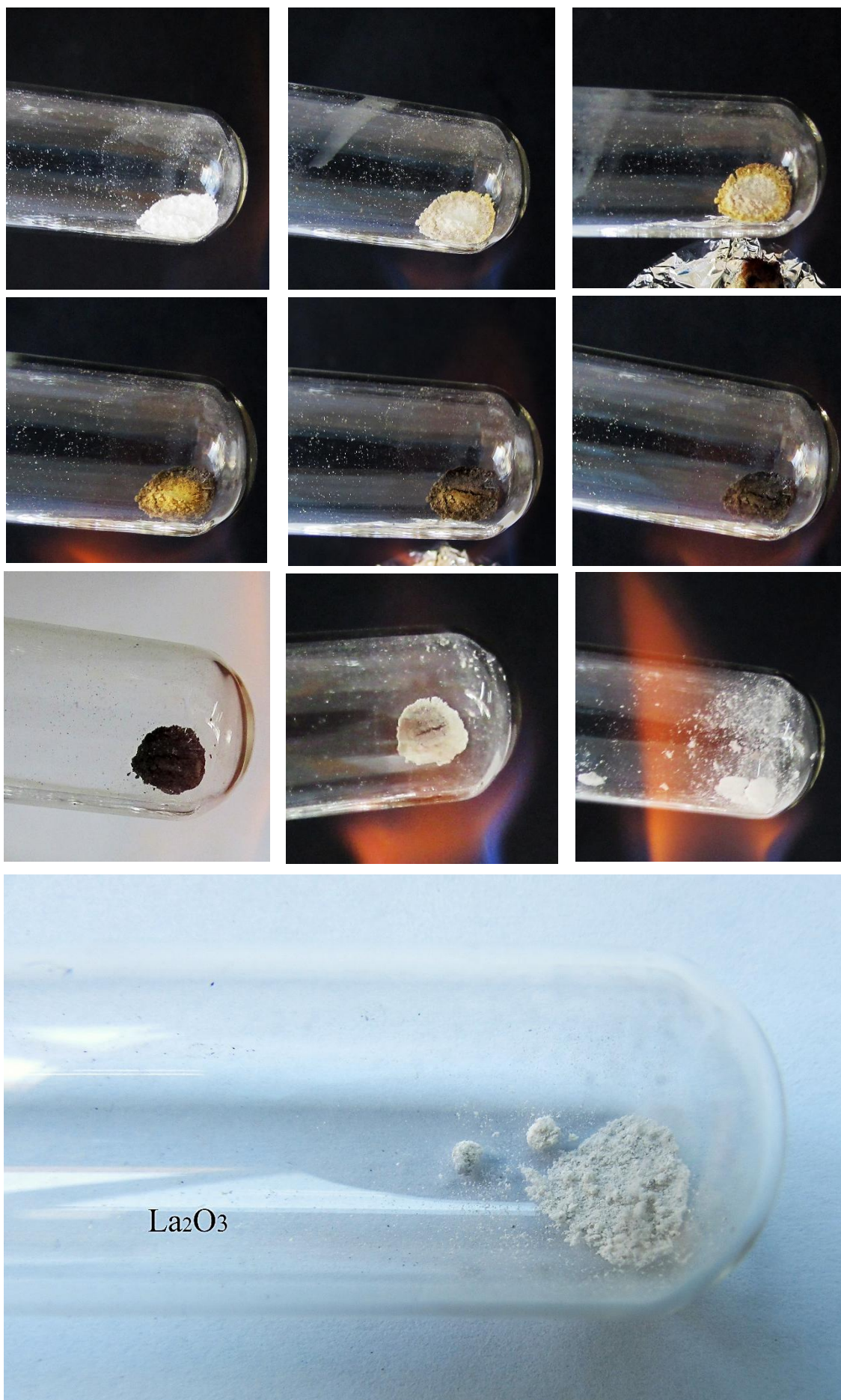
⁵¹ He elegido los valores de Tendlandt, pero en este caso los de Duval difieren sustancialmente. Por ejemplo, la reacción de descomposición del anhidro al óxido mixto, para Tendlandt va de 380°C a 550°C , mientras que para Duval iría de 300°C a 700°C .

⁵² 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.

⁵³ Ibidem, p. 632.

⁵⁴ Glasner, A., Steinberg, M. (1961). The thermal decomposition of lanthanum oxalate. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 16, issues 3-4, pp: 279-287.

⁵⁵ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. p. 632.



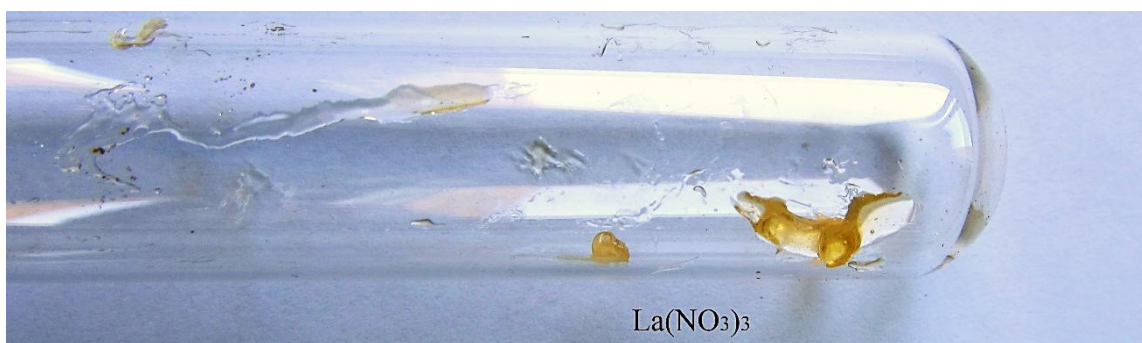
b) Por descomposición del nitrato de lantano (III)

La descomposición del nitrato de lantano (III) al aire genera La_2O_3 como resultado estable a partir de los 650°C ⁵⁶. Según esta referencia, la descomposición tiene como intermediarios a LaONO_3 y $\text{La}_3\text{O}_4\text{NO}_3$ en atmósfera inerte, mientras que en presencia de CO_2 atmosférico, el intermedio es el típico $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que comienza a formarse a partir de los 350°C . Siguiendo en cambio otras referencias, y comenzando por el proceso de deshidratación, tenemos que al calentar el $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se funde en torno a los 54°C , burbujeando entonces como un líquido amarillo. Por encima de los 100°C comienza la pirolisis por formación probablemente de clústers, análogos a los que forman otros lantánidos, probablemente con 6 átomos de La, como el Gd, el Yb, el Eu o incluso el Y. A mayor temperatura, a partir de los 220°C , se produce la emisión de NO_2 , de ácido nítrico, agua y oxígeno. La reacción global es⁵⁷:



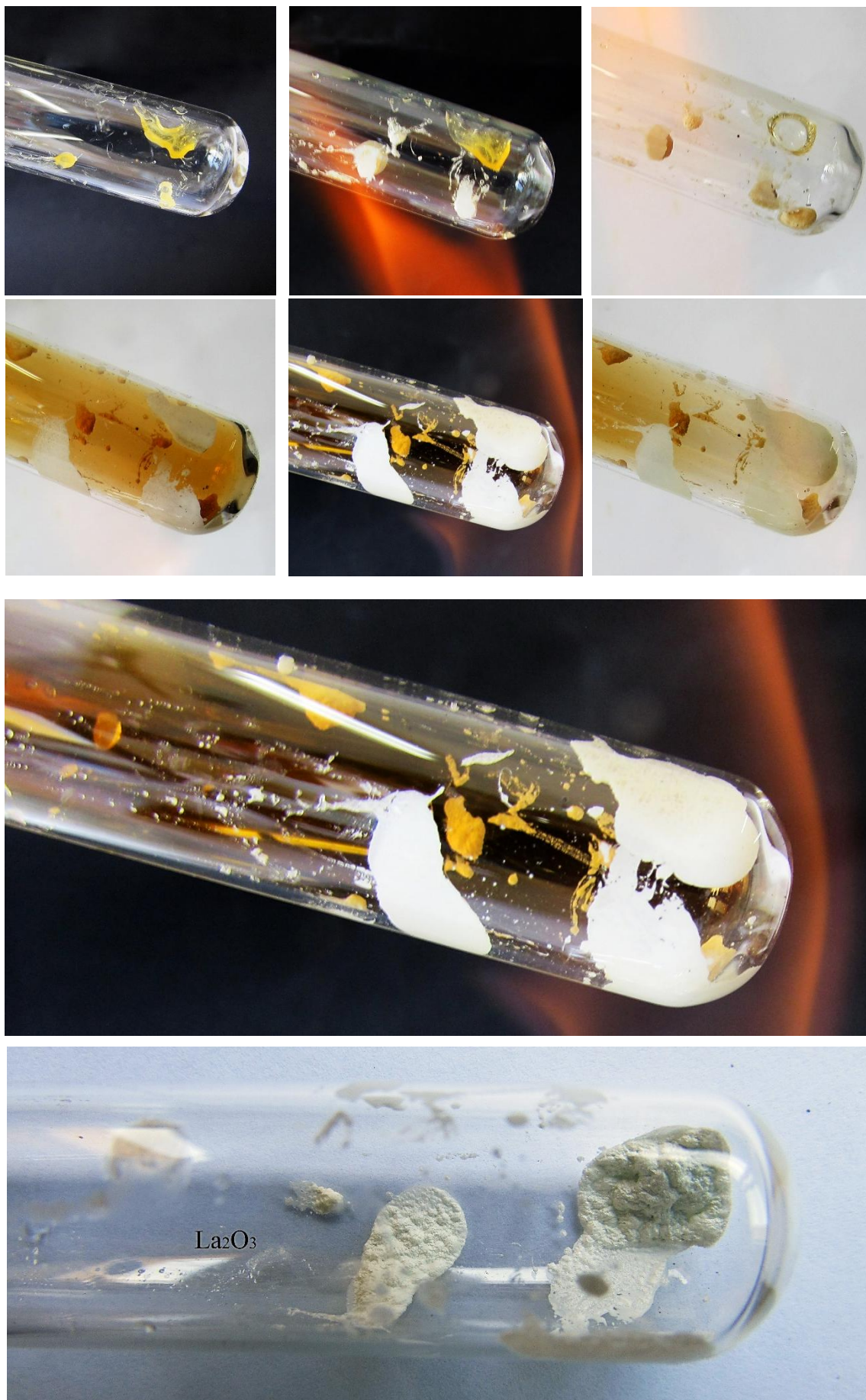
Globalmente y resumiendo lo indicado por los autores de sendas referencias, vemos que el nitrato hidratado de lantano se deshidrata desde los 54°C , cuando supera los 100°C sufre reagrupamientos con formación de clústers, y a partir de los 220°C se constatan emisiones de NO_2 que, a partir de los 350°C acaban formando $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que es un intermedio estable para todos los lantánidos. Después, a partir de los 650°C este compuesto se descompone en La_2O_3 que es el que estamos buscando. Podemos seguir fácilmente el proceso de descomposición del nitrato $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ hidratado en el laboratorio gracias a la formación del NO_2 de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana. Al ir calentando, poco a poco la emisión del óxido de nitrógeno NO_2 cesa y obtenemos el óxido de color blanco.

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de lantano en imágenes, partiendo del $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de color blanco. Al igual que ocurriría con el oxalato, hay que estar atentos a los cambios de color y a la emisión de NO_2 para comprobar que se está produciendo una reacción, ya que el compuesto de partida y el final son blancos.



⁵⁶ Gobichon, A.E., Auffrédic, J.P., Louër, D. (1996). Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. *Solid State Ionics*, 93, Issues 1–2, pp: 51-64, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00498-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00498-5).

⁵⁷ Guerreiro, H.M., Melnikov, P., Arkhangelsky, I., Silva de Oliveira, L.C.S., Wandekoken, G.A., Aragao do Nascimento, V. (2021). Thermal Decomposition of Lanthanum Nitrate Hexahydrate. *International Journal of Development Research*, 11, 1, pp: 43318-43321.

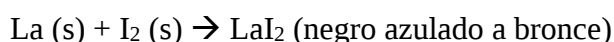


J) OBTENCIÓN DE LOS YODUROS DE LANTANO (II) Y (III)

De la misma forma que sucede con otros lantánidos, tenemos dos yoduros para el lantano: el yoduro de lantano (II) y el yoduro de lantano (III). El LaI_2 es de un color que va del negro azulado al bronce⁵⁸ y el LaI_3 es descrito como sólido de color blanco o blanco grisáceo⁵⁹, blanco roto⁶⁰ o amarillo pálido⁶¹. Los yoduros que he obtenido se corresponde bastante bien con esos colores.

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 diyoduro, que es lo que sucede en este caso, al menos juzgando por el color, dado que aparece un obvio recubrimiento de color prácticamente negro 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»⁶² 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 lantano 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 lantano, 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 limaduras, al ser pequeñas, resulta más difícil apreciar el color en detalle.

Las reacciones implicadas en la obtención del LaI_2 y del LaI_3 son las siguientes⁶³:



⁵⁸ Corbett, J.D., Druding, L.F., Lindahl, C.B. (1961). Preparation and Properties of Lanthanum and Cerium diiodides. *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 17, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80205-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80205-4).

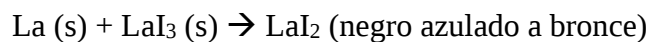
⁵⁹ Perry, D.L. Op.cit. p. 220.

⁶⁰ Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P.; Wickleder, M.S., Zegke, M. (2022). Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI_3 and Lanthanoid Iodides. *MDPI Chemistry*, 4, pp: 1672–1678. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040108>.

⁶¹ Dunaev, A.M., Kudin, L.S., Motalov, V.B., Ivanov, D.A., Butman, M.F., Krämer, K.W. (2015). Mass spectrometric study of molecular and ionic sublimation of lanthanum triiodide. *Thermochimica Acta*, 622, pp: 82-87, p. 83.

⁶² Meyer, G. (1989). "The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl_3 ". En Harry R. Allcock *Inorganic Synthesis, volumen 25* (p. 146). Nueva York, EEUU: John Wiley & Sons.

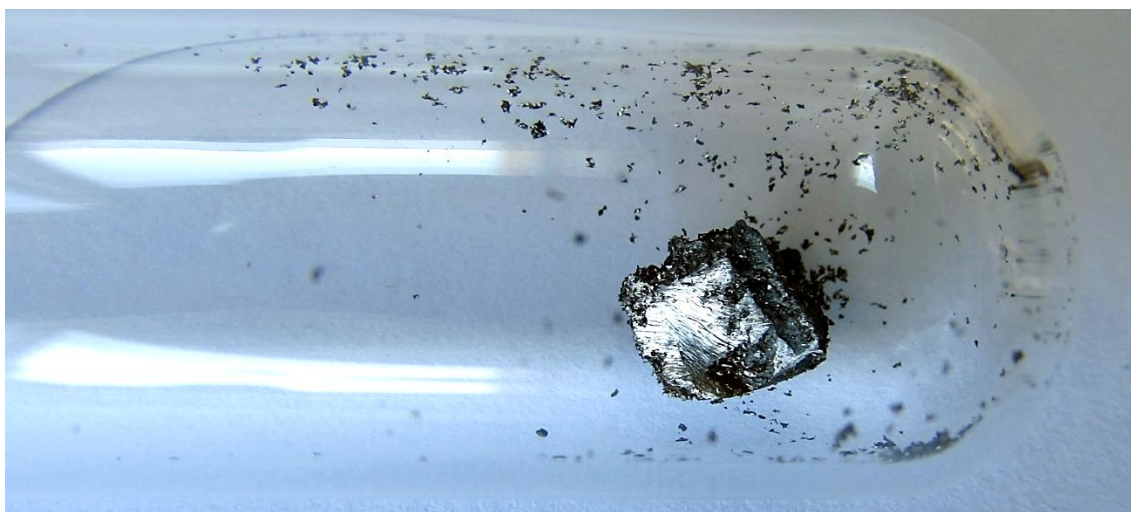
⁶³ Cotton, S. (2006). Op.cit. pp: 26-28.



Reacción entre el La y el I₂ antes de calentar

Para llevar a cabo la reacción calentaré una cantidad de lantano de 0.5g, contando las limaduras. 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 defecto en este caso respecto a la masa de lantano (que hubiera requerido 1.4g de I₂ para reaccionar estequiométricamente respecto a la segunda de las reacciones anteriores). La reacción entre el yodo y el lantano, 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 negro, 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 lantano (II). Desde el punto de vista académico resulta muy atractivo, al ser una reacción superficial que se produce de forma instantánea y sin calentar. A medida que pasa el tiempo, el color se vuelve marrón rojizo, lo que podría explicarse por la paulatina formación del LaI₃ o por contaminación⁶⁴ mecánica con I₂.

Vemos imágenes correspondientes a esta parte del proceso:



⁶⁴ Werner, D., et al. Op.cit.



A medida que pasa el tiempo y aplico calor con la mano, el yodo sublima y va reaccionando con el metal, sobre todo con la superficie desnuda del metal. El color del recubrimiento, que es un yoduro de lantano, es de un tono bronce en las superficies limadas y mucho más oscuro en las otras. Debido a que estas zonas no pulidas eran prácticamente negras, no es fácil distinguir si el yoduro también se está formando sobre ellas. Un estudio cuidadoso de dichas superficies nos indica que sí están reaccionando y que el color negro anterior ha variado en tono, hacia un gris negruzco, mate, con visos azulados.

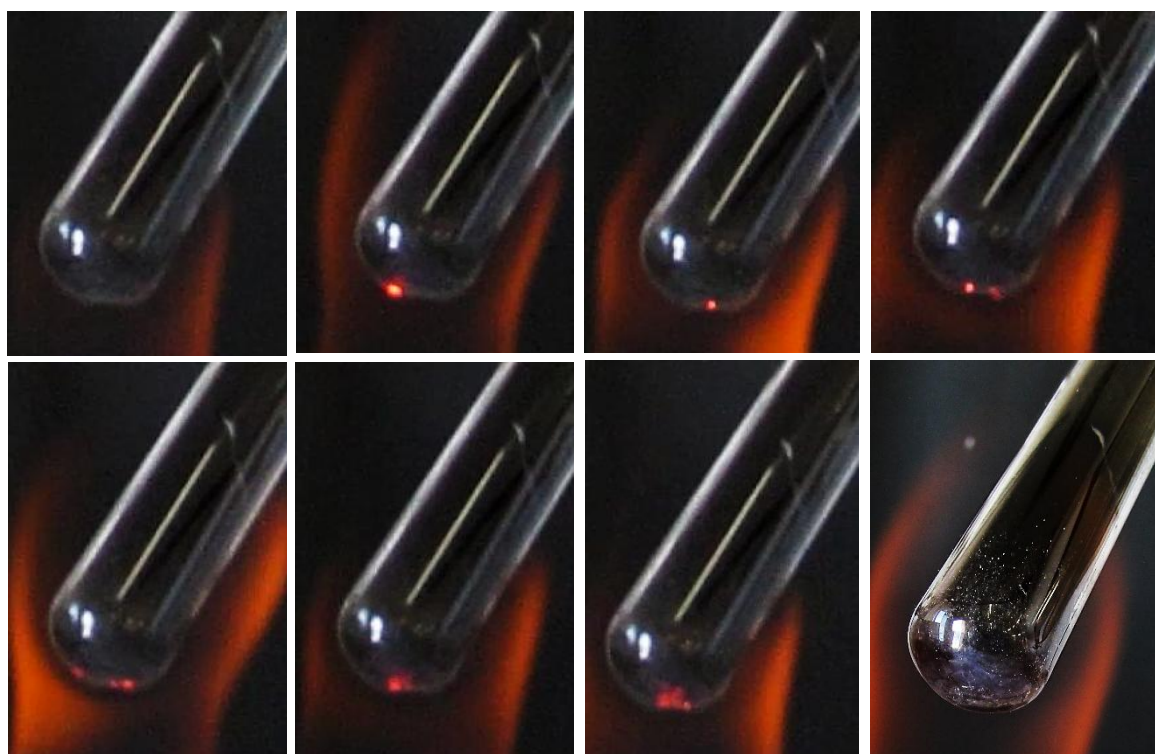


Este tipo de reacciones, tan inmediatas y con contrastes tan fáciles de observar son muy atractivas desde el punto de vista pedagógico, como ya he indicado anteriormente. Tanto el color bronce como el negro azulado se corresponderían con el yoduro de lantano (II), con texturas diferentes.

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 envidia⁶⁵, sólo que entonces, dirige a la formación del yoduro de lantano (III)

Reacción entre el La y el I₂ calentando a la llama

La reacción es exotérmica, provocando la aparición de una luz violeta que en este caso ha sido menos llamativa que en el caso de otros lantánidos. Hay que considerar que el LaI₃ se funde⁶⁶ a los 772°C y que el LaI₂ lo hace a los 820°C, con descomposición⁶⁷. El resultado de la reacción nos da un recubrimiento amarillo pálido que puede atribuirse al LaI₃ según las referencias indicadas. 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 en el fondo del tubo no estuvieran contaminados por yodo. A mitad de la reacción me di cuenta de que estaba usando alcohol de 70°C, porque a la llama le estaba costando sublimar al yodo, de ahí que tuve que cambiar el alcohol y usar otro con graduación cercana al 100%.

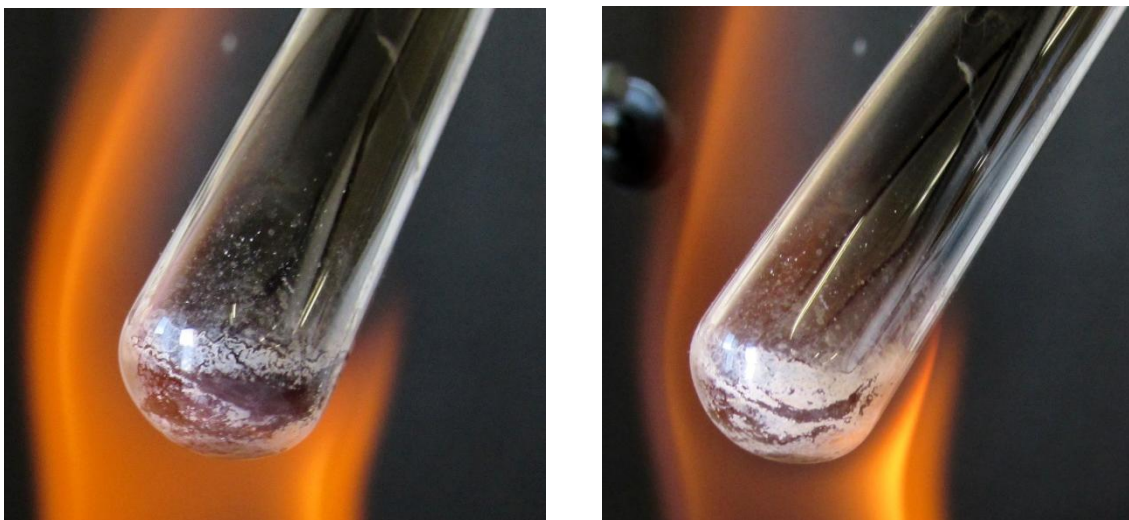


⁶⁵ Werner, D., et al. Op.cit.

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

⁶⁶ Perry, D.L., op.cit. p. 220.

⁶⁷ Corbett, J.D., Druding, L.F., Lindahl, C.B. Op.cit.



En la imagen se ve que el compuesto es de color blanco. Ese es el color del LaI_3 que se ha formado a partir de las virutas, porque el trozo de lantano permanece sólido. Sin embargo, cuando se enfría, el I_2 impregna el material de manera que se aprecia de color marrón, un tanto rojizo⁶⁸. He calentado varias veces para tratar de eliminar el I_2 del tubo, retirando el trozo sólido de La, que se había recubierto del yoduro de lantano (III), una sustancia blancuzca o amarillenta.



⁶⁸ Werner, D., et al. Op.cit.

El trozo de lantano metálico está recubierto por una capa del yoduro.

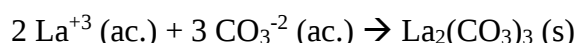


Con el paso de los días el producto no parece haber cambiado de color, posiblemente se haya vuelto algo más amarillo. La primera de las fotografías fue hecha tras sacar el trozo de La del tubo, inmediatamente al cesar la reacción. Las otras dos, en cambio, son de un día más tarde. El cambio no es tan obvio como sucedía con los yoduros de otros lantánidos, que eran más sensibles a las condiciones (a no ser que los yoduros se estén transformando en derivados que mantienen el color y la textura). No obstante, al ser estos yoduros inestables al aire (por el oxígeno y la humedad), podemos tener oxiyoduros, hidróxidos e incluso hidroxycarbonato o un carbonato de lantano (III) hidratado, pues estos compuestos absorben el CO_2 atmosférico con gran facilidad y al ser higroscópicos, pueden carbonatarse.

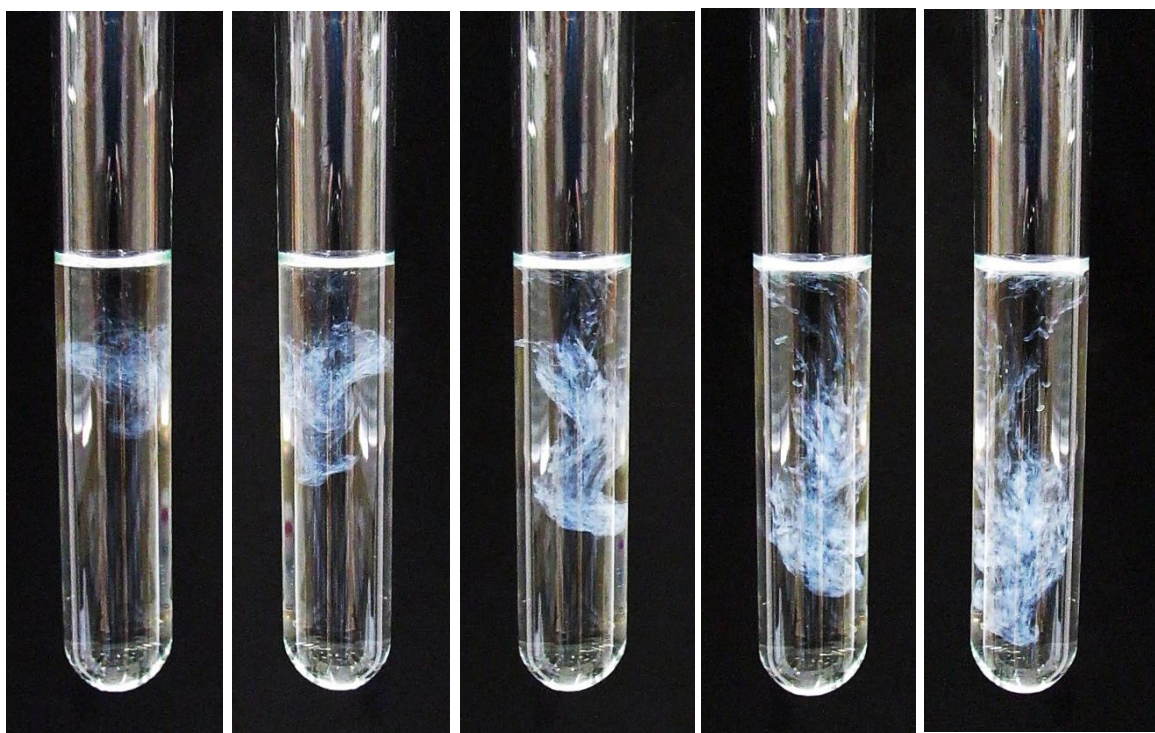
K) CARBONATO DE LANTANO (III)

El carbonato de lantano (III) hidratado octahidratado es un compuesto insoluble de color blanco⁶⁹, aunque también se tiene el compuesto pentahidratado, que es menos estable a las temperaturas habituales. 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 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de La^{+3} sobre una disolución saturada de Na_2CO_3 en agua destilada⁷⁰. Como el CO_3^{-2} es una base, reaccionará con el ácido de la disolución de partida y se producirá la emisión de CO_2 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 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, sin considerar la hidratación del metal en su esfera de coordinación, es la siguiente:

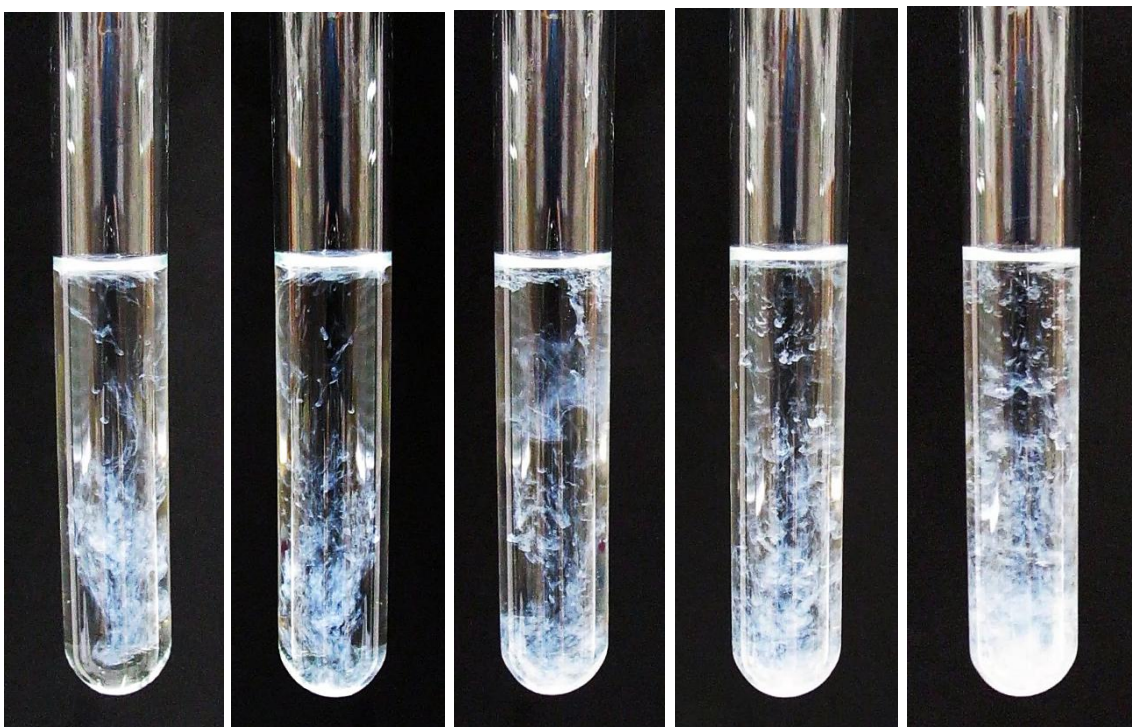


El precipitado aparece en forma de grumos densos y gelatinosos que caen al fondo por gravedad rápidamente, teniendo en cuenta la alta concentración de los dos reactivos. Aquí vemos la serie correspondiente a la precipitación en el tubo de ensayo al añadir unas gotas de la disolución de La^{+3} sobre la disolución concentrada de Na_2CO_3 .



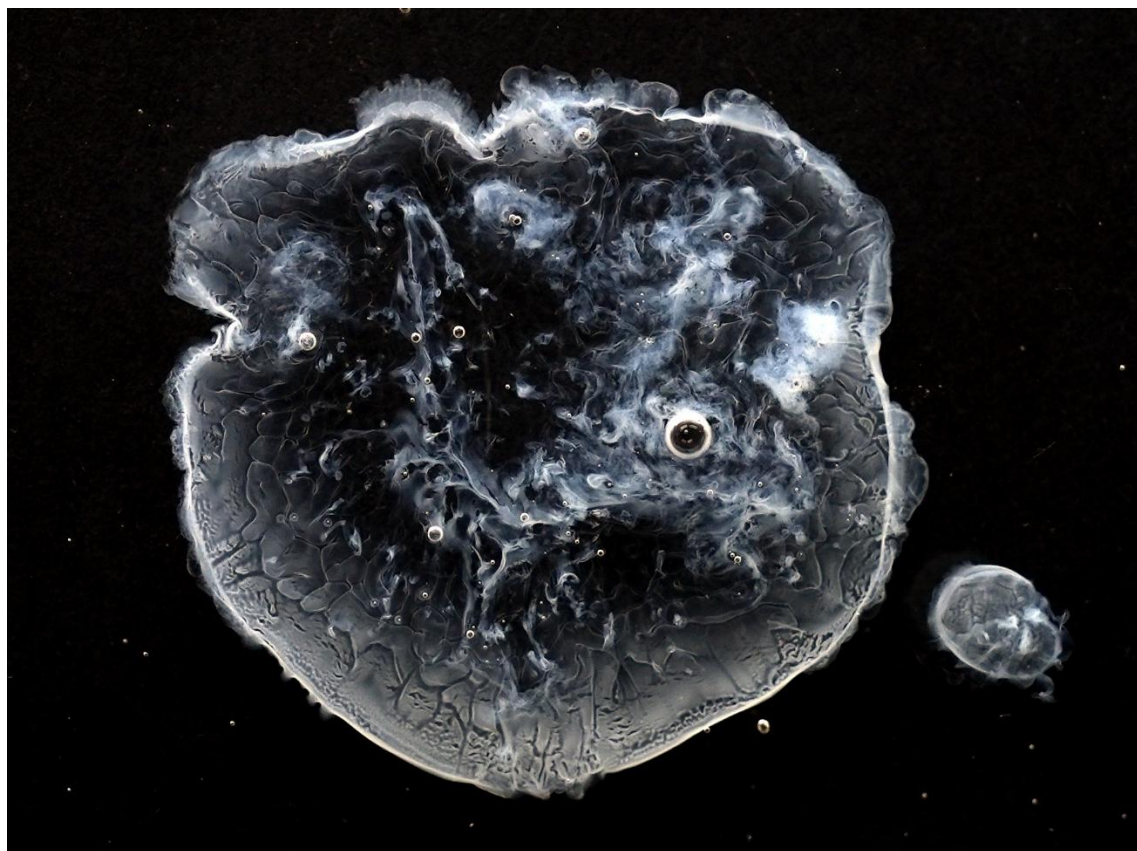
⁶⁹ Perry, D.L., op.cit. p. 218.

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.



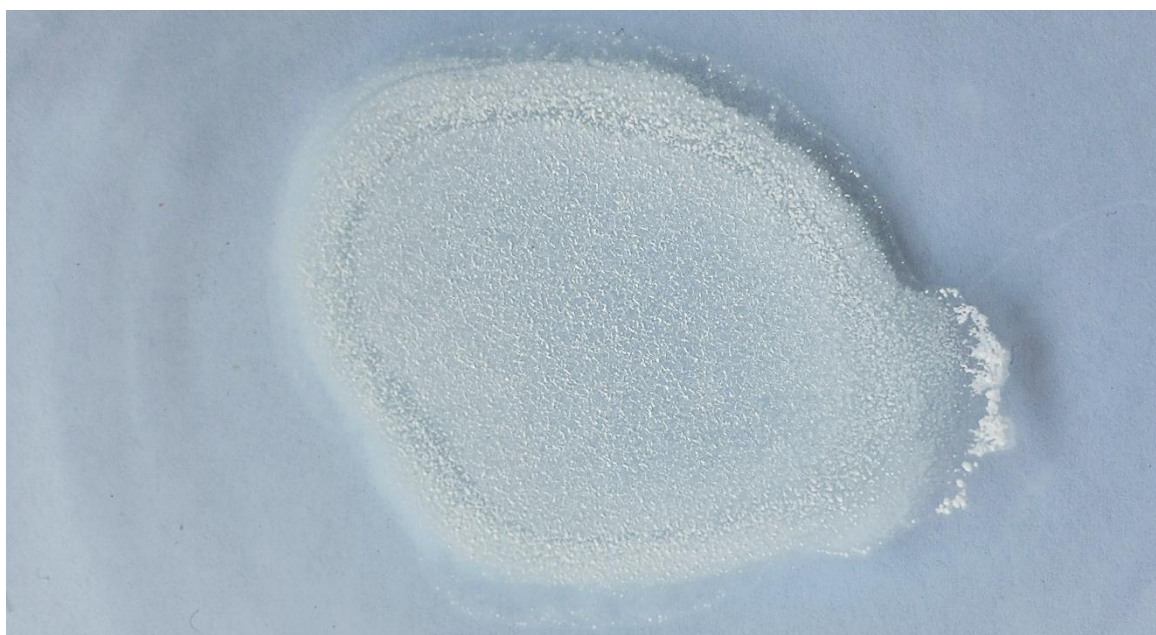
En el vidrio de reloj vemos cómo reacciona el La^{+3} añadido sobre una disolución de Na_2CO_3 para formar el $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.







Aquí añadido una imagen del $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ extraído del tubo y una vez seco.



L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE LANTANO (III)

El sulfuro de lantano (III) se describe de forma muy variada, primero como un compuesto de color amarillo, rojo o negro⁷¹, en el libro de D. L. Perry se describe como compuesto de color rojo⁷². En el libro de Haynes el sesquióxido es rojo y el sulfuro de lantano (II) de color amarillo⁷³, compuesto que también aparece en el artículo de G. V. Samsonov, entre otras variantes muy interesantes que quizás habría que considerar. En este completo artículo dice que el LaS es de color oro, con matices verdes, también un La₃S₄ de color negro azulado, un LaS₂ entre amarillo y marrón, y un La₂O₂S de color amarillo pálido. Los suministradores lo definen mayoritariamente como una sustancia amarilla⁷⁴. En mi caso he obtenido, sobre un trozo de lantano, un recubrimiento de color igualmente complejo: si lo observamos sobre fondo negro parece tener un color marrón rojizo, pero si lo hacemos sobre un fondo blanco parece amarillento. En cambio, al realizar la experiencia echando una escama de Na₂S sobre una disolución muy diluida de La⁺³ en medio ácido, aparece un precipitado netamente amarillo. Parece que el tamaño de partícula determina el color, y que a menor sea el tamaño de partícula el material puede observarse de un color más claro (amarillo), mientras que al aumentar el tamaño de partícula se vea más rojizo. 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 La⁺³, sobre todo en condiciones acuosas, donde se descompone rápidamente.

a) Poniendo en contacto el La⁺³ con Na₂S

Los cambios observados al poner una escama de Na₂S sobre un poco de disolución ácida de La⁺³ muy diluida, procedente de la disolución del metal con ácido nítrico, producen un precipitado amarillo con bastante cuerpo y densidad, diferente a la niebla oscura de otros lantánidos. Se va disolviendo S⁻², que en gran parte se libera como H₂S 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. Ese precipitado amarillo debe de ser La₂S₃, estequiométrico o no, pero que se descompondrá lentamente a La₂O₂S, insoluble y de color amarillo pálido⁷⁵, 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 La(OH)₃ más o menos hidratado.

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. 31.

⁷² Perry, D.L., Op.cit. p. 221.

⁷³ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-68.

⁷⁴ <https://cymitquimica.com/es/productos/08-93-5721/12031-49-1/lanthanumiii-sulfide-999-la-reg/?srsltid=AfmBOou3yL-6A2no4R7UqRjFQ6ib6AyATIX7yu7UYIfIVFA5Q18j9da>
<https://heegermaterials.com/sulfide-powders/2180-lanthanum-sulfide-la2s3-cas-12031-49-1.html>

(Consultados el 03/07/25)

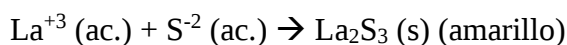
⁷⁵ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 32.

Según los proveedores referenciados el La_2S_3 es insoluble en agua (aunque se descompone lentamente), y soluble en ácido. A medida que el pH va subiendo por la emisión de H_2S aumenta la posibilidad de que vaya precipitando el sulfuro de lantano (III) alrededor de la escama de Na_2S , 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 lantano 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 La_2S_3 , permaneciendo un tiempo estable, antes de descomponerse. No obstante, hay muchos ejemplos donde pueden formarse LnS , Ln_2S_3 y $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, aunque las condiciones de síntesis de las referencias sean diferentes y verdaderamente controladas, no como aquí sucede⁷⁶. En nuestro caso, considero que obtengo La_2S_3 dado que el LaS se obtiene en condiciones de superior temperatura y es menos estable que el sesquióxido⁷⁷.

A lo largo de todo el proceso el pH permanece ligeramente ácido, aunque al final, pasadas unas horas, el pH se acerca a la neutralidad. Como la disolución es muy diluida, he usado sólo una escama de Na_2S . Es probable que el “ La_2S_3 ” formado se descomponga en el ácido que domina el medio y que el sulfuro se vaya eliminando lentamente a la atmósfera en forma de H_2S , lo que provoca una paulatina subida del pH y la posible precipitación del La^{+3} en forma de hidróxido a lo largo del tiempo, algo que se acomoda bien con el color blanco 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 H_2S (g) para formar el sulfuro estequiométrico correspondiente⁷⁸.

La reacción de precipitación del La_2S_3 sería supuestamente:



Aunque esta vía de formación fugaz del sulfuro de lantano (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente⁷⁹, nos permite hacernos una idea

⁷⁶ 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 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.

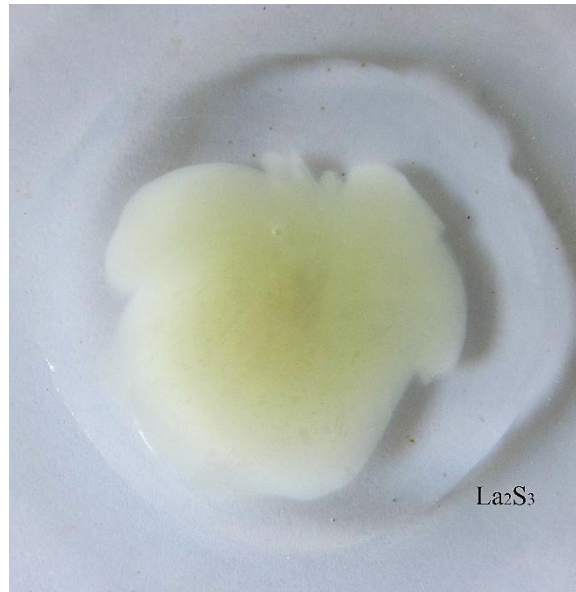
⁷⁷ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 35.

⁷⁸ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.

⁷⁹ Moeller, T. Op.cit. p. 92

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.

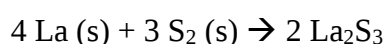
Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del “ La_2S_3 ” donde en la disolución de lantano en ácido nítrico he puesto una escama de sulfuro de sodio para ver qué cambios se producen alrededor de la misma. A pesar de que como síntesis es del todo inadecuada, los colores y el desarrollo de la experiencia son muy satisfactorios desde el punto de vista visual. Como la concentración de partida era de aproximadamente 0,05M, 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. El precipitado final al que se degrada el La_2S_3 amarillo, es el $\text{La}(\text{OH})_3$ blanco, que se ve perfectamente acumulándose poco a poco alrededor de la escama de Na_2S . Cuando el agua se evapora por completo, queda un residuo blanco.



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 lantano 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. Según parece, la reacción se ha debido dar de forma que el resultado es un La_2S_3 de color marrón rojizo o amarillo terroso, según sea el fondo con el que se mire.

Las reacciones asociadas correspondientes serían⁸⁰:



He utilizado unos 0.35g de La, entre un trozo macizo y sus limaduras y una cantidad de azufre ligeramente por encima de la estequiométricamente necesaria, por lo que he empleado aproximadamente 0.2 g 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 con facilidad, así como el trozo de lantano en el centro, que salió sin necesidad de forzarlo.



Probablemente decir que el recubrimiento resultante del trozo de lantano es de color dorado con visos verdes es osado, pero dependiendo de la luz, no sería una descripción descabellada.

⁸⁰ Moeller, T. op.cit. p. 90.



En las imágenes tenemos un color amarillento o rojizo, dependiendo de a qué parte de la superficie del lantano miremos y del ángulo. Si describo la tonalidad como dorada con visos verdes podríamos pensar que estamos ante LaS , siguiendo el artículo de G. V. Samsonov, pero sabemos que por las condiciones de síntesis no puede ser el compuesto divalente. No obstante, también podríamos tener La_2S_3 contaminado con cualquier combinación de compuestos, sobre todo considerando que hay oxígeno en el medio, aunque ello conduciría a compuestos pálidos y blancuzcos. Se podría pensar en que ese recubrimiento rojizo o amarillento es azufre más o menos plastificado, pero he mantenido mucho tiempo el calentamiento dado que la temperatura de fusión⁸¹ del La_2S_3 es de 2750°C , por lo que no hay problemas de que se nos volatilice. Un argumento a favor de que no se trata de azufre, es que un día más tarde, ese color

⁸¹ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. Op.cit. p. 31.

amarillo desapareció y se convirtió en una costra de color ceniza, muy diferente del sulfuro de lantano (III) amarillento que acababa de obtener, algo que encaja, sabiendo la inestabilidad al agua y al oxígeno del aire de este tipo de compuestos.



El mismo trozo de lantano recubierto de La_2S_3 un día más tarde

M) FOSFATO DE LANTANO

El fosfato de lantano (III) hidratado es un compuesto de color blanco⁸². Para precipitar el fosfato de lantano (III) voy a añadir unas gotas de disolución de La^{+3} en ácido nítrico sobre una disolución concentrada de Na_3PO_4 . Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será $\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Su producto de solubilidad a 25°C presenta un valor⁸³ de $10^{-24.7}$ 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 $[\text{LaH}_2\text{PO}_4]^{+2}$, $[\text{LaHPO}_4]^{+1}$, $[\text{La}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$ e incluso LaPO_4 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 lantano⁸⁴. La reacción de precipitación principal será:



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

⁸² Perry, D.L., Op.cit. pp. 220-221.

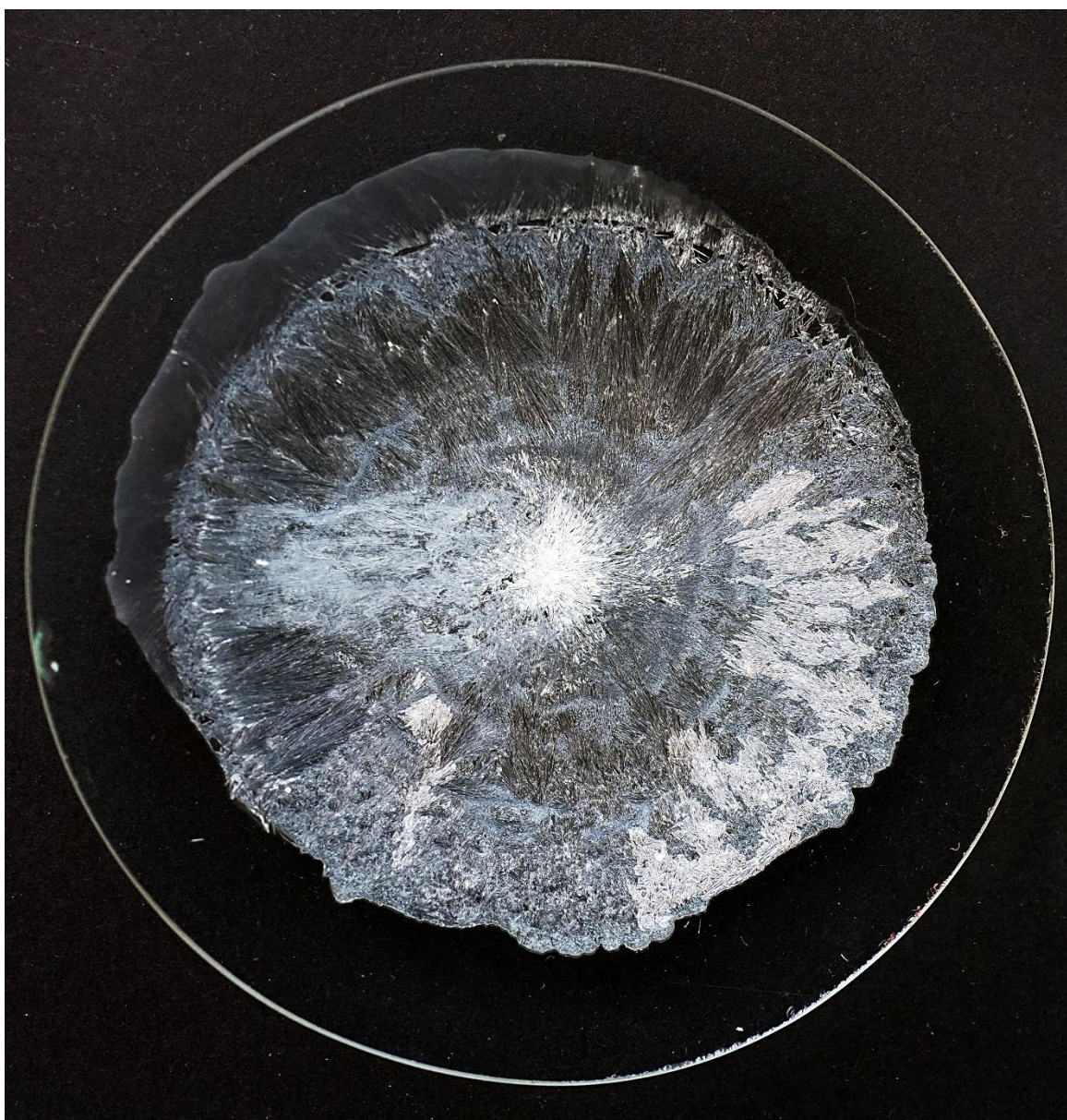
⁸³ Spahiu, K., Bruno, J. (1995). A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB-TR--95-35. Suecia. p. 28.

⁸⁴ 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.



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 Na_3PO_4 en agua) pero fue disminuyendo a medida que añadía las gotas de ácido con el metal disuelto. Las especies estables del ácido fosfórico en equilibrio⁸⁵ son las especies parcialmente protonadas $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ y HPO_4^{-2} , formadas a partir del PO_4^{-3} , por lo que se espera que el precipitado del ensayo del LaPO_4 contenga también una cierta cantidad de $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ y de $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

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



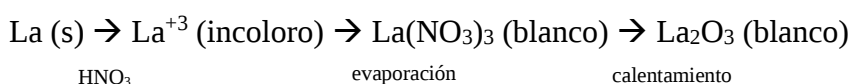
⁸⁵ Han, K. Op.cit. p. 2.

CONCLUSIONES

Con el lantano tenemos una situación semejante a la que teníamos para el escandio, el gadolinio o cualquiera de los lantánidos (y elementos afines) caracterizados por la valencia +3 y el color blanco. En este sentido, tenemos dificultades a la hora de extraer alguna reacción que llame la atención del alumnado. No obstante, el metal con las medidas de protección adecuadas, no es tóxico, y siempre es interesante trabajar con un elemento poco habitual.

El metal es inestable al aire y se expende encerrado en un recipiente con parafina; en este sentido, podríamos emplearlo para explicar mecanismos de corrosión. Su reacción con el agua es bastante rápida, por lo que sirve como paradigma del proceso de oxidación de un metal en agua, aunque en este caso, la hidrólisis, que caracteriza a este mismo proceso en otros lantánidos, no se presenta con la misma facilidad, ya que la relación carga/radio del La^{+3} es menor. Comparar el modo de reacción del lantano con el de otro lantánido tiene un alto potencial pedagógico, precisamente a la hora de comprender los efectos prácticos de la contracción lantánida. Como el acuocomplejo es incoloro, carece del interés que tiene la aparición del color a medida que se está llevando a cabo la disolución.

Al menos, mantenemos la reacción más característica de los lantánidos. La obtención del óxido por descomposición térmica del nitrato o del oxalato. Como ejemplo doy la cadena de descomposición del nitrato. El nitrato de lantano (III) es blanco, y al descomponerlo térmicamente produce La_2O_3 , que también es blanco, por lo que hay que remarcar los cambios de textura y color intermedios para que tenga sentido la cadena de reacción:



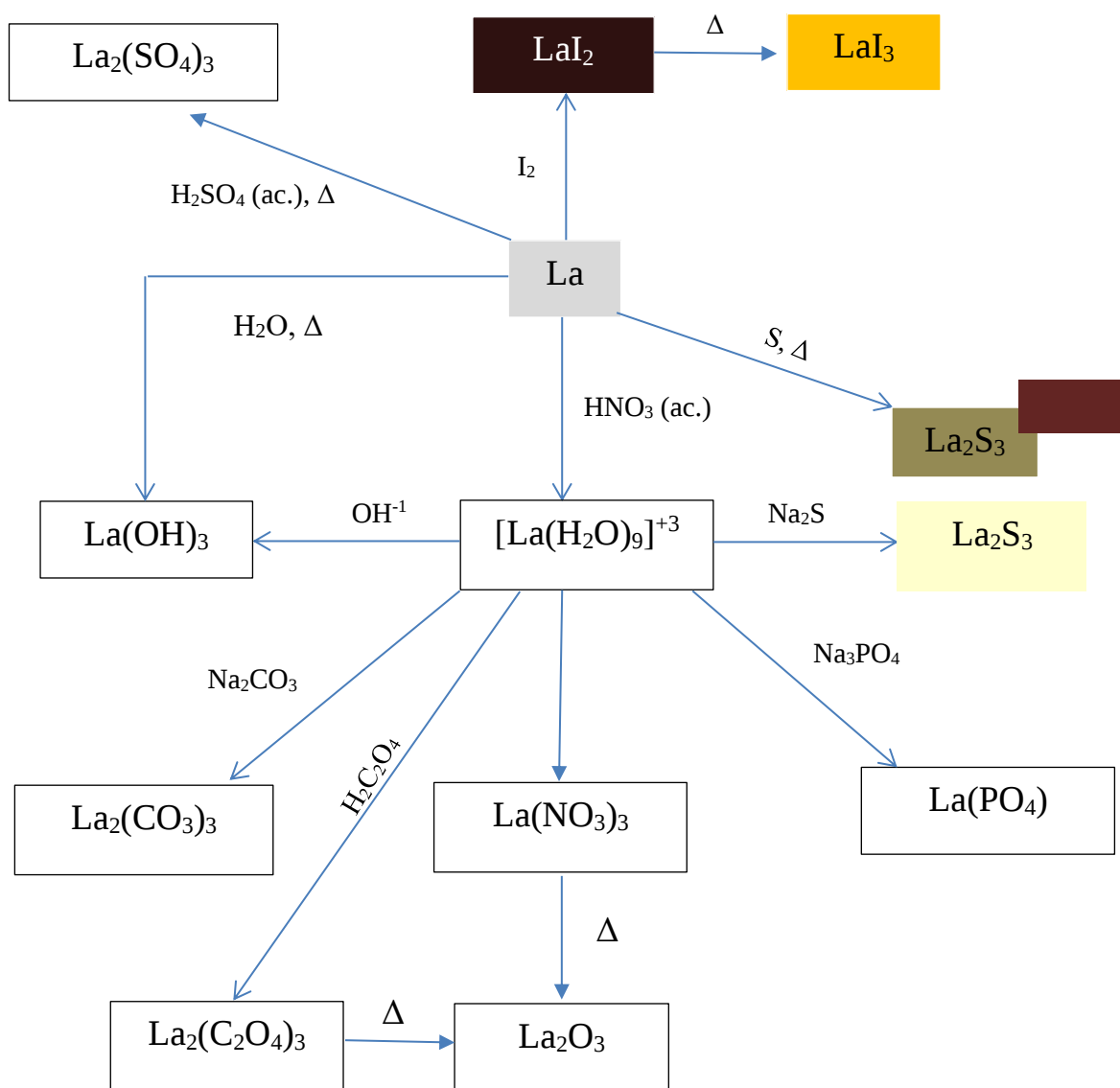
El resto de reacciones tampoco resultan tan atractivas. La disolución con ácido sulfúrico no puede competir con la gama de tonos que produce la emisión de gas NO_2 . Tampoco la precipitación del fosfato de lantano (III) aporta nada nuevo, ni la precipitación del carbonato de lantano (III), aunque tiene la ventaja de la efusividad de la reacción ácido-base, dado que añadimos una disolución ácida sobre la disolución del Na_2CO_3 , con la consecuente emisión masiva de CO_2 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 lantano no es tan vigorosa como sus paralelos con otros lantánidos, al menos considerando lo que he visto en este caso concreto, y la emisión de luz es menor. Como siempre, esta es la experiencia de mayor vistosidad para el alumnado. El cambio de color del metal brillante por mero contacto con el yodo es muy llamativo, aunque después, el color blanco amarillento del LaI_3 carezca del interés

de compuestos con colores más vivos. La reacción de síntesis del La_2S_3 por calentamiento de azufre y lantano en un crisol de porcelana no ha dado el resultado esperado y el compuesto resultando tiene un color sucio, lejos del color amarillo, que sí aparece al poner una escama de Na_2S sobre la disolución ácida diluida de La^{+3} . El precipitado amarillo que se produce de forma inmediata, y que considero que es La_2S_3 , tiene un color intenso y una textura densa, pero hay que tener una buena campana de extracción para poder trabajar, a causa de la emisión de H_2S . Ciertamente, desde el punto de vista académico, la reacción da mucho juego.

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 lantano:



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.
- Basova, S. A., Molokeev, M. S., Oreshonkov, A. S., Zhernakov, M. A., Khritokhin, N. A., Aleksandrovsky, A. S., Krylov, A. S., Sal'nikova, E. I., Azarapin, N. O., Shelpakova, N. A., Müller-Buschbaum, K., & Denisenko, Y. G. (2023). Thermochemistry, Structure, and Optical Properties of a New β -La₂(SO₄)₃ Polymorphic Modification. *Inorganics*, 11(11), 434.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). *Química Analítica Cualitativa*. Madrid, España: Paraninfo.
- Connelly, N.G., Damhus, T., Hartshorn, R.M., Hutton, A.T. (2005). *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC recommendations*. Norfolk, Gran Bretaña: RSC Publishing.
- Corbett, J.D., Druding, L.F., Lindahl, C.B. (1961). Preparation and Properties of Lanthanum and Cerium diiodides. *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 17.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). *Química Orgánica Avanzada*. México D.F., México: 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.
- Deleersnyder, K. (2007). Lanthanide-mediated organic synthesis: lanthanide (III) compounds as Lewis acid catalysts and cerium (IV) compounds as reagents for reactions in ionic liquids. Tesis doctoral. Katholieke Universiteit Leuven. PDF online.
- 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.
- Dunaev, A.M., Kudin, L.S., Motalov, V.B., Ivanov, D.A., Butman, M.F., Krämer, K.W. (2015). Mass spectrometric study of molecular and ionic sublimation of lanthanum triiodide. *Thermochimica Acta*, 622, pp: 82-87.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-A guide to the elements*. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press.
- Glasner, A., Steinberg, M. (1961). The thermal decomposition of lanthanum oxalate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 16, issues 3-4, pp: 279-287.
- Gobichon, A.E., Auffrédic, J.P., Louër, D. (1996). Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction

- and thermogravimetric analysis. *Solid State Ionics*, 93, Issues 1–2, pp: 51-64, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00498-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00498-5).
- Guerreiro, H.M., Melnikov, P., Arkhangelsky, I., Silva de Oliveira, L.C.S., Wandekoken, G.A., Aragao do Nascimento, V. (2021). Thermal Decomposition of Lanthanum Nitrate Hexahydrate. *International Journal of Development Research*, 11, 1, pp: 43318-43321.
 - 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.
 - 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.
 - 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.
 - Meyer, G. (1989). “The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl_3 ”. 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>.
 - Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. (1961). The Chemistry of Rare-Earth and Actinide sulphides. *Russian Chemical Reviews*, 30,1,pp: 28-41.
 - 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.
 - 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.
 - Suponitskii, Yu.L., Kuz'micheva, G.M., Eliseev, A.A. (1988). Lanthanide Oxide sulphides. *Russian Chemical Reviews*, 57, 3, pp: 367-384.
 - Tran, N.B. (2020). *Synthesis of rare-earth monosulfide RES_x (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering*. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
 - Vernon, R.E. (2021). The location and composition of the Group 3 of the periodic table. *Foundation of Chemistry*, 23, pp: 155-197.

- Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P.; Wickleder, M.S., Zegke, M. (2022). Facile Solvent-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://winter.group.shef.ac.uk/webelements/lanthanum/chemistry.html>

Para el La₂O₃:

<https://www.fishersci.com/shop/products/lanthanum-iii-oxide-99-99-reo-ca-10ppm-max-aas-grade-thermo-scientific/AA1126618>

Para La₂S₃:

<https://cymitquimica.com/es/productos/08-93-5721/12031-49-1/lanthanumiii-sulfide-999-la-reo/?srsltid=AfmBOoou3yL-6A2no4R7UqRjFQ6ib6AyATlX7yu7UYlflVFA5Q18j9da>

<https://heegermaterials.com/sulfide-powders/2180-lanthanum-sulfide-la2s3-cas-12031-49-1.html>

Para el H₂SO₄:

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