

USO DEL ÓXIDO Y DEL HIDRÓXIDO DE PRASEODIMIO, 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 praseodimio 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 oxalato y el carbonato de Pr^{+3} y se descompone térmicamente el nitrato hasta obtener el óxido mixto de praseodimio (III, IV). El óxido de praseodimio (III) se puede obtener directamente a partir de la exposición del metal al aire. Su posterior calentamiento permite obtener Pr_6O_{11} así como otras variantes no estequiométricas con Pr(IV). Además, se sintetizan el sulfuro y los yoduros de praseodimio (II) y (III).

Palabras clave: Óxidos de praseodimio; Hidróxido de praseodimio; Carbonato de praseodimio; Oxalato de praseodimio; Nitrato de praseodimio; Sulfuro de praseodimio; Sulfato de praseodimio; Yoduro de praseodimio.

ABSTRACT

In this paper I study the pedagogic advantages of using praseodymium oxides, hydroxide, and other praseodymium compounds in laboratory practices in Middle School. After solving the metal in acid or water, I accomplish the formations of praseodymium hydroxide, sulfate, nitrate, oxalate and carbonate, and the praseodymium (III, IV) oxide by thermal decomposition of the nitrate. Praseodymium (III) oxide can be obtained easily by air exposure of the metal. By heating it at air we get Pr_6O_{11} and non-stoichiometric oxides with Pr(IV). In addition, I synthesize praseodymium (II) and praseodymium (III) iodide and the sulfide.

Key words: Praseodymium oxides; praseodymium hydroxide; praseodymium carbonate; praseodymium oxalate; praseodymium nitrate; praseodymium sulfide; praseodymium sulfate; praseodymium 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.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El praseodimio tiene una abundancia² en la corteza de 9.2 mg/Kg, que representa algo más de 2.6 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, 123 veces más abundante que la plata y 2300 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 praseodimio 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.

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 praseodimio tanto a agua fría como caliente, para ver qué diferencias se producen en el proceso de oxidación del metal en agua. Después pasará a disolverlo en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, obteniendo por desecación $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. A partir de la disolución de praseodimio en ácido nítrico, donde encontramos el catión Pr^{+3} de color verde amarillento, obtendré el carbonato, el hidróxido y el oxalato por adición en exceso de Na_2CO_3 , NaOH (y alternativamente NH_3 (ac.)) y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. En estos procesos se obtienen respectivamente $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{OH})_3$ y $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ que son de una tonalidad verde pálida. Por descomposición térmica del $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ y del $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sintetizaré óxidos de praseodimio, considerando la problemática existente a la hora de determinar su naturaleza exacta. El óxido de praseodimio (III) de color verde claro, que parece obtenerse directamente por la mera exposición del metal al aire, se convierte al calentarse en un óxido mixto de color marrón oscuro, Pr_6O_{11} así como en otros

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.

derivados no estequiométrico, cuya estabilidad depende de la temperatura y que revierten unos en otros al variar ésta. También sintetizaré óxido de praseodimio (IV), de color negro, por medio de una dismutación con solvólisis. En todos estos compuestos conviene echar un vistazo a la fluorescencia bajo la luz negra.

De forma adicional se elaboran el PrPO_4 por precipitación del Pr^{+3} a través de PO_4^{-3} y un Pr_2S_3 por reacción directa de los elementos, que se calientan dentro de un crisol. Una reacción de gran interés es la síntesis de PrI_3 y PrI_2 por exposición directa a yodo y posterior calentamiento, al igual que ocurría en el caso del tulio. 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.

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

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) EL METAL PRASEODIMIO

El texto de Patnaik⁵ describe al praseodimio como un metal de aspecto amarillo pálido, de densidad 6.773 g/cm^3 , que se descompone fácilmente al aire formando un recubrimiento purulento de color verde claro que no protege al metal, que sigue oxidándose con gran rapidez, bastante parecido en este caso al hierro, aunque el proceso en el caso del praseodimio es muchísimo más veloz. De un día para otro los trozos de metal se recubren de una gruesa capa de óxido, que se desprende de la superficie con tan sólo sacudirlos un poco⁶. En mi caso adquirí 10g de praseodimio procedente de China, que recibí en junio, empaquetados al vacío y de un color plateado y brillante muy evidente. Lo dejé en almacén durante los meses de verano y al ver el paquete en septiembre encuentro que presenta una pátina fina de color verdoso, habiendo perdido su brillo por completo. Al abrirlo y dejar expuesto al aire los trozos de metal, se recubrieron de un día para otro de óxido en gran cantidad, como mostraré en las imágenes. A pesar de haber buscado una referencia específica, parece haber dudas sobre la naturaleza concreta de dicho óxido, aunque por el color debería de tratarse de Pr_2O_3 dado que es el único de color verde, mientras que las otras variantes posibles que suelen aparecer al calentar al aire el metal o el óxido de praseodimio (III), como son el óxido mixto Pr_6O_{11} , el PrO_2 o las posibles variantes no estequiométricas, son todas de color marrón oscuro o negro, según la bibliografía. Según Patnaik la reacción entre el metal y el oxígeno seco del aire⁷, genera Pr_2O_3 pero dice que el compuesto es blanco⁸, mientras

⁵ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, pp. 778.

⁶ <https://en.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/praseodym/>

⁷ Patnaik, P. Op.cit. p. 779.

⁸ Aunque en el Handbook de Haynes se describe igualmente como polvo blanco:

Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-81.

que en otras referencias aparece como verde o verde amarillento⁹, siendo esta última descripción la más apropiada para definir el color del material que se ha formado sobre los trozos de metal. De cualquier forma el praseodimio es algo más resistente al aire que el europio, el lantano, el cerio y el neodimio¹⁰ por lo que tendré que fotografiarlos mientras brillen para captar de alguna forma su color metálico. Estos metales suelen protegerse sumergidos en compuestos orgánicos, bajo atmósfera neutra o en recipiente perfectamente sellados. Cuando se raspa con una lija se aprecia el color brillante del metal puro, pero si se desea eliminar la capa de óxido por medio de una disolución levemente ácida, el resultado es una superficie completamente negra debido a los poros que el ácido forma en la superficie¹¹, como era de esperar.

Vemos algunas de las imágenes del metal:



En esta primera imagen tenemos los cubitos de Pr tras haber quedado expuestos un día al aire en el laboratorio, donde había una temperatura máxima de unos 35°C. Basta sacudir un poco los trozos de metal para que el Pr_2O_3 se desprenda y se acumule en el papel. Si cogemos uno de estos cubos y lo limpiamos simplemente con un paño, sin emplear agua, queda la pátina verde amarillenta que le da ese color tan característico que aprecia en las imágenes que vemos en Internet. Después tenemos la imagen del cubo brillante, tras raspar su superficie con una lima, por lo que la cara está llena de arañazos. Finalmente vemos el cubo negro tras haber sido tratado con una disolución ácida bastante diluida.

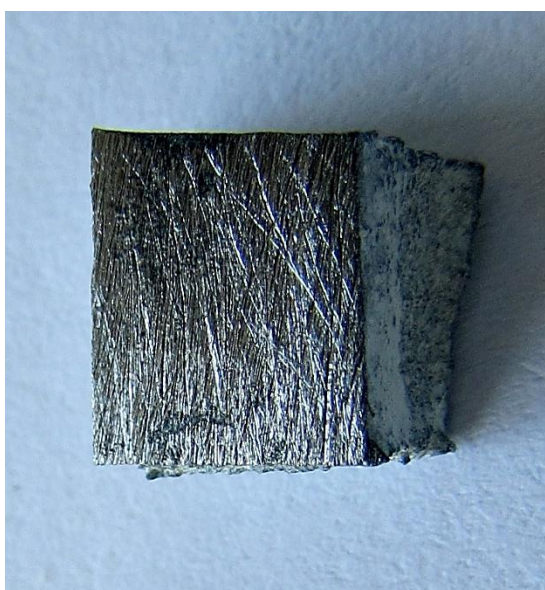
⁹ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 341.

¹⁰ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-28.

¹¹ 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.



Metal tras limpiarlo con un papel



Metal tras raspar su superficie con una lima



Metal raspado con otra iluminación



Metal tras permanecer en ácido diluido

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. Sin embargo, al poner en contacto el praseodimio con el agua tarda en producirse la típica reacción de oxidación del metal, con formación de H_2 gaseoso, que se desprende en burbujas. Al igual que ocurrió con el holmio, estos trozos de praseodimio son compactos y reaccionan muy lentamente con el agua fría (cuya temperatura era de $22^\circ C$). Tras dejar un trozo de praseodimio durante un día en agua, dentro de un tubo de ensayo, se aprecia un recubrimiento de burbujas minúsculas en su superficie, aunque sí se ha formado el hidróxido en el fondo, de un color verde amarillento.

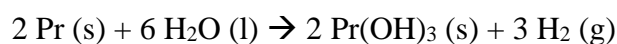


Cuando se emplea agua caliente, a unos 80°C, las burbujas se vuelven más gruesas, aunque para ver un burbujeo continuo es necesario calentar a la llama. No obstante, la reacción sigue siendo lenta y el burbujeo continuado se detiene al retirar la llama. Las siguientes imágenes son precisamente de esta situación.



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 lantánidos¹².

La reacción en medio neutro es la siguiente¹³:



¹² Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. p. 1190.

¹³ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): <https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/praseodymium/chemistry.html>. (Visitado el 15/09/2024)

El potencial rédox¹⁴ del praseodimio es $\epsilon(\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}) = -2.29\text{V}$, 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 praseodimio tiene un color verde pálido¹⁵, aunque el color es un tanto ambiguo y yo lo hubiese descrito como amarillo pálido.

Se ve la aparición del hidróxido de praseodimio (III) sobre el metal, en forma de grumos de color blancuzco, así como un precipitado que no me ha parecido tan gelatinoso como hubiese esperado. La cantidad de hidróxido que se obtiene de esta manera es lo suficientemente grande como para separarla por decantación o por filtración y poder utilizarla en otras reacciones.



En esta imagen se ve muy bien la textura definida del $\text{Pr}(\text{OH})_3$ que se ha ido formando a lo largo de un día en el que el trozo de praseodimio ha estado sumergido en agua. Es el resultado de haber calentado el tubo a la llama del mechero de alcohol durante unos minutos y que obviamente se ha ido enfriando poco a poco, porque no he mantenido el calentamiento. A medida que se enfría el burbujeo de hidrógeno se ralentiza y ocurre lo mismo con la reacción de oxidación del metal. El color del hidróxido es amarillo pálido, aunque varía dependiendo de su grado de cohesión, tornándose algo más verdoso.



¹⁴ Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

¹⁵ Perry, D.L. Op.cit. p. 340.

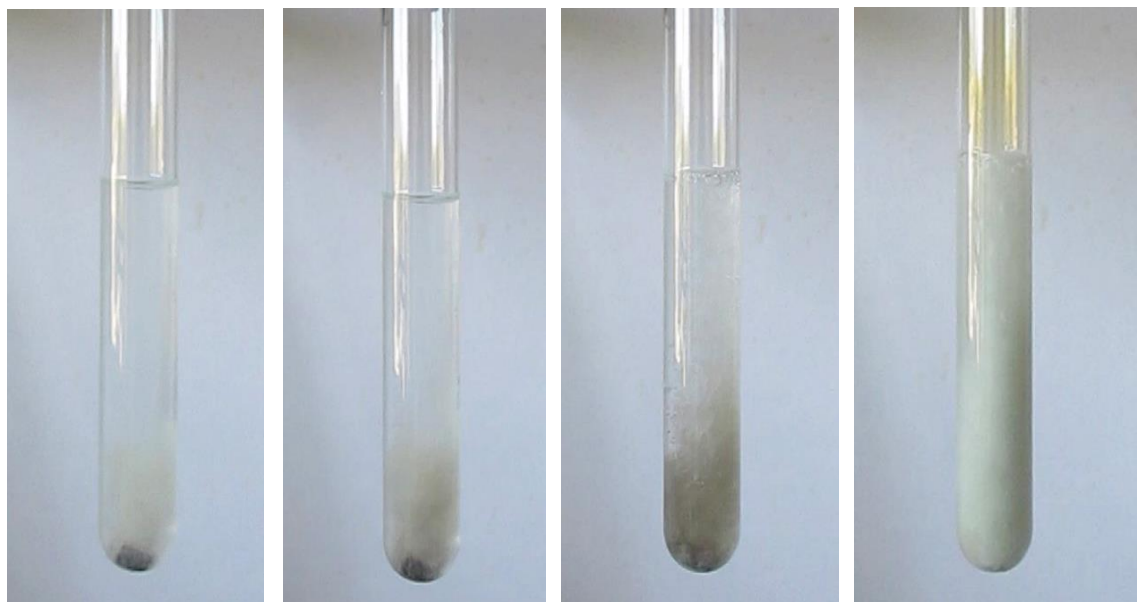
C) DISOLUCIÓN DEL PRASEODIMIO EN NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

En la disolución del praseodimio en ácido nítrico concentrado se observa la emisión de gas NO_2 de color anaranjado. En disolución queda el catión Pr^{+3} , que tiene un color verde, que se advierte perfectamente en el acuocomplejo¹⁶, mejor incluso que en las sales en las que participa¹⁷ como sucede con muchos lantánidos cuyas sales, hidróxidos u óxidos tienen un color más pálido.

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



Al principio el color verde de la disolución con HNO_3 es muy intenso, a causa del NO_2 retenido. He disuelto unos 2g de praseodimio en unos 30 mL de disolución ácida de ácido nítrico al 40% en volumen aproximadamente. El $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ tiene una solubilidad en agua del 62.24% en masa a 25°C, por lo que podemos considerarlo perfectamente soluble¹⁸. El color de la disolución resultante se debe al acuocomplejo correspondiente del praseodimio que, como ocurre con los lantánidos desde el lantano al praseodimio¹⁹, es de tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ y permite incluir hasta nueve moléculas de agua, por lo que tenemos $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ de color verde. Para que el color pardo anaranjado del NO_2 que se libera en el seno de las aguas madres no interfiera con el del praseodimio (III) hay que esperar a que pase un tiempo y el gas vaya saliendo lentamente de la disolución. Conviene llevar a cabo la reacción en la campana de extracción, dado el carácter irritante del dióxido de nitrógeno. Vemos una serie de imágenes del proceso:

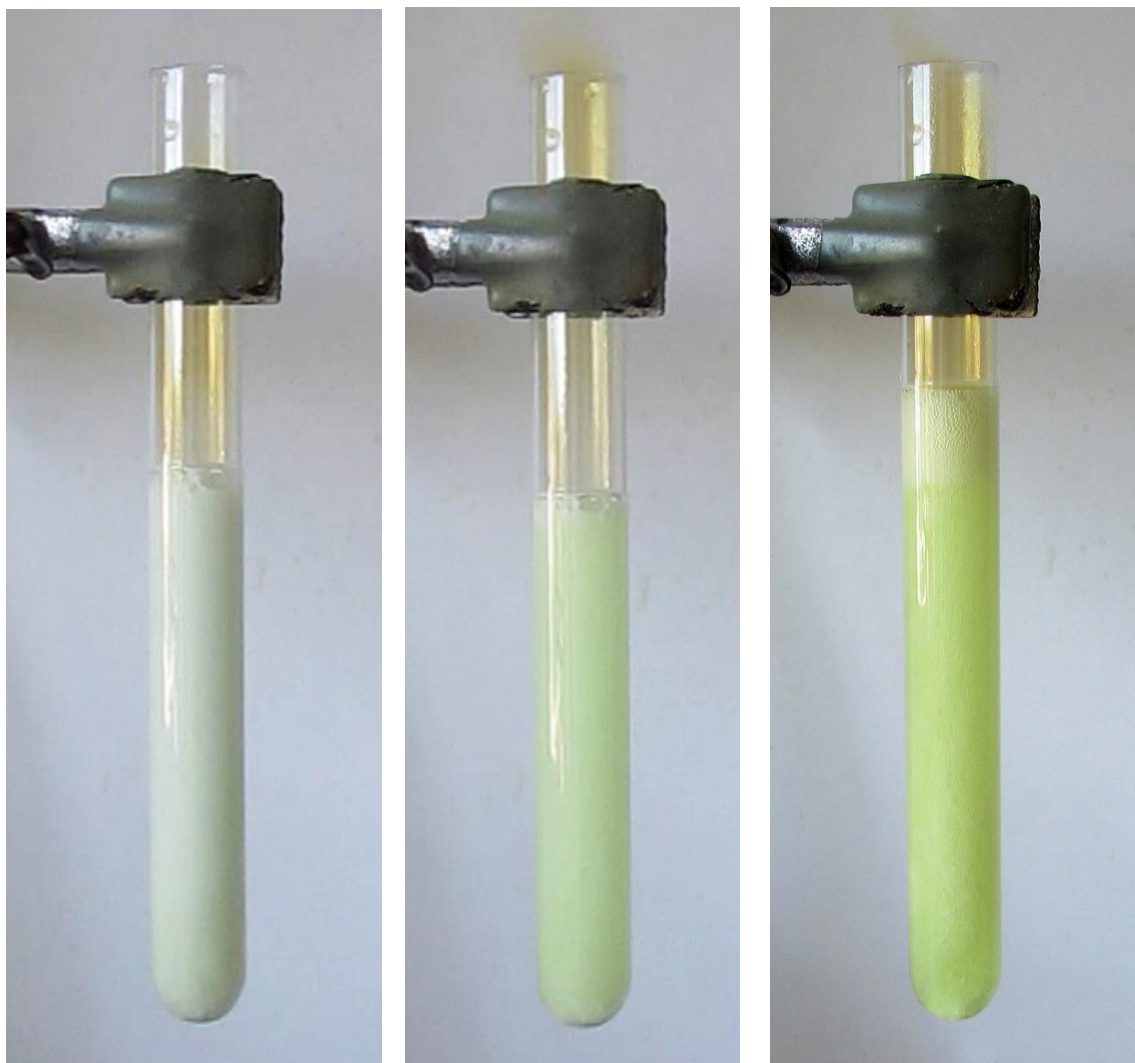


¹⁶ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

¹⁷ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, UK: Pergamon.p. 1443.

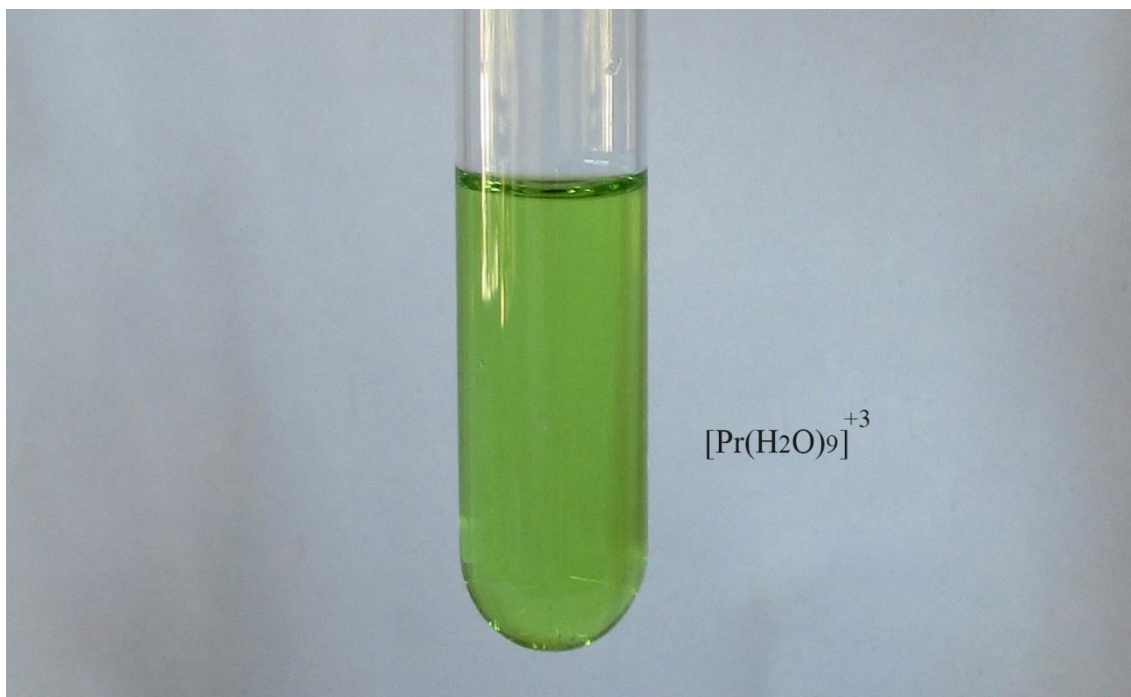
¹⁸ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 5-172.

¹⁹ Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp: 129-145.

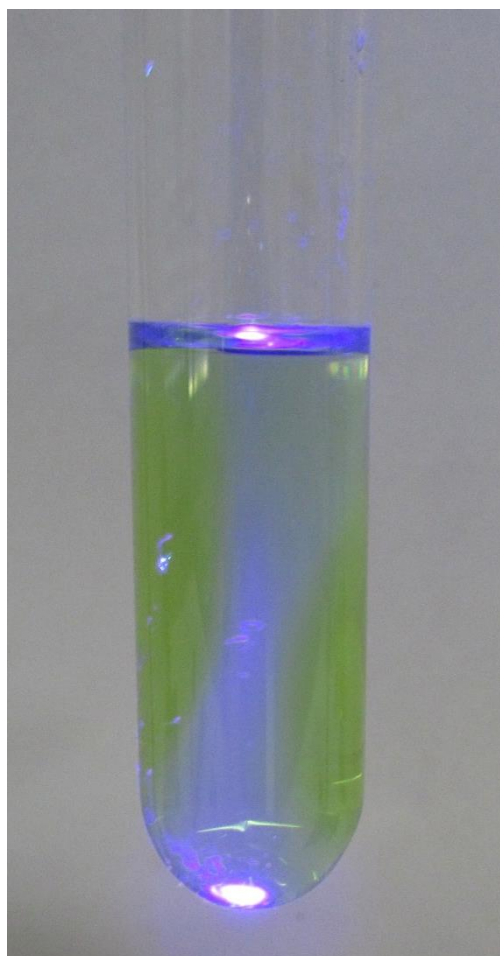


Al introducir el metal en el ácido aparece un color gris procedente de la disolución de la capa que rodea al metal, dejando expuesto el praseodimio puro, que se disuelve rápidamente. A pesar de que el trozo de metal que he introducido no era muy grande (con una masa que rondaba los 2 gramos), el borboteo es muy efusivo y antes de que se desbordara la disolución he separado parte en otro tubo de ensayo. Desde los primeros momentos se ve que el color es vivo y brillante y que, a pesar de que contenga gas de NO_2 disuelto, que afecta al color dándole una tonalidad algo azulada, estamos ante uno de los colores más hermosos de un acuocomplejo de los lantánidos. En la imagen siguiente tenemos el color definitivo del $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ tras esperar un par de horas a que el NO_2 formado abandonase por completo la disolución. Al igual de lo que ocurre con otras concentraciones de los lantánidos, el color se intensifica a medida que la concentración aumenta, tal y como ocurre al dejar que se evapore una cantidad para obtener el $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de un color que se describe en la bibliografía como verde pálido²⁰. 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 praseodimio y el óxido.

²⁰ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 340.



Una cuestión interesante es la falta de fluorescencia, al menos de forma aparente, del Pr^{+3} en disolución acuosa²¹. Siempre que evalué la fluorescencia lo hago desde las enormes limitaciones de un laboratorio de instituto, de manera que sólo puedo basarme en cambios del color del compuesto, lo que puede provocar errores más que comprensibles. De cualquier manera, trato de corroborar las afirmaciones y la referencia señalada indica exactamente lo mismo. No obstante, los compuestos sólidos de praseodimio (III) sí son fluorescentes, con escasa diferencia respecto a otros lantánidos. Aquí en la imagen se ve que el haz de luz negra entra desde la parte inferior del tubo y atraviesa el interior, sin que provoque el característico resplandor de la fluorescencia rosácea que hemos visto en otros casos semejantes. De cualquier forma, puede ser débil, aunque he tratado de captar una fluorescencia visible en condiciones muy diferentes de luz, incluso apagando fluorescentes y cerrando las ventanas.

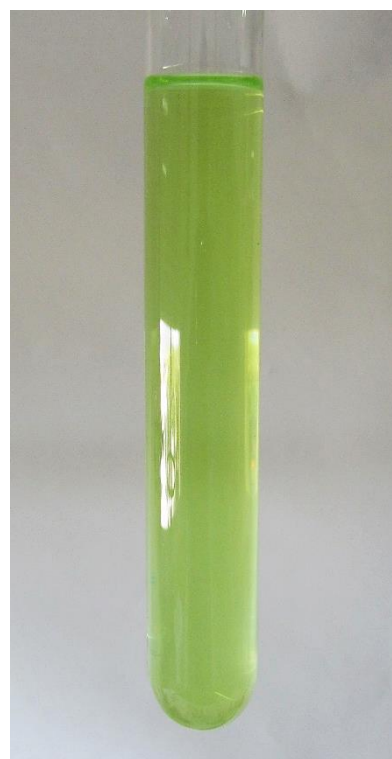


²¹ Sinha, S. P. (1983). Systematics and the Properties of the Lanthanides. Dordrecht, Países Bajos: D. Reidel Publishing Company, p. 452.

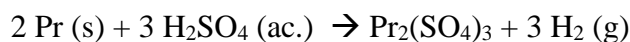
D) DISOLUCIÓN DEL PRASEODIMIO EN H₂SO₄

Como ya sucediera con el erbio, al disolverse en una disolución de ácido sulfúrico, el praseodimio precipita parcialmente como sulfato de praseodimio (III) octahidrato. La solubilidad²² del compuesto hidratado es de 17.4 g en 100 mL de agua a los 20°C, un poco mayor que la del compuesto anhidro, que es de 12.6g en 100 mL de agua a 20°C y que desciende cuando aumenta la temperatura hasta los 0.91 g en 100mL de agua a los 100°C, algo general en los lantánidos. De esta manera, a medida que el Pr⁺³ se va disolviendo, se acerca a la saturación, por lo que unas horas más tarde ya puede apreciarse una turbidez y un precipitado de color verde que se acumula en el fondo del tubo. Sin embargo, la disolución de Pr⁺³ en el ácido es perfectamente visible porque las aguas madres, una vez separado el precipitado, siguen teniendo ese color verde tan particular de este metal.

Para llevar a cabo este experimento he usado ácido sulfúrico diluido a una concentración en torno al 30% en volumen. El trozo de metal que he utilizado para realizar la disolución tenía una masa de 1.7g que he disuelto en un volumen de ácido de unos 35mL hasta que quedó tan sólo unos 0.8g sin disolver al día siguiente. La reacción de disolución en ácido sulfúrico es mucho 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. Abajo a la izquierda he incluido la imagen de la disolución del praseodimio en ácido sulfúrico al 30%. En el fondo quedaba un trozo del Pr sin disolver y Pr₂(SO₄)₃ de color verde pálido, muy parecido en realidad al de la propia disolución. Como quizás se pueda apreciar en la imagen, la disolución no es del todo transparente y sin dudas habrá una cantidad minúscula del sulfato que irá precipitando lentamente al fondo.



La reacción que se produce es²³:



Al igual que ocurría con el HNO₃ se produce gran cantidad de burbujas, en este caso de H₂, lo que facilita seguir la reacción. Como ya he indicado anteriormente, tras unas cuantas horas (si la concentración de ácido hubiera sido mayor no hubiera tenido que esperar tanto tiempo), se va formando un precipitado de aspecto verde claro correspondiente al Pr₂(SO₄)₃·8H₂O, tal y como podemos ver en las imágenes.

²² Perry, D.L. Op.cit. p. 340.

²³ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.



Aquí podemos ver imágenes del $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que se va acumulando en el fondo. Se ven los reflejos oscuros del trozo de praseodimio que todavía no se ha disuelto. En disolución también queda $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ que precipitará a medida que se evapore el agua, para lo que podemos calentar el precipitado (que contiene parte de las aguas madres si no lo hemos filtrado) para que el H_2SO_4 se elimine²⁴ por ebullición y descomposición a la temperatura de 337°C , mientras que el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ permanece estable hasta temperaturas más altas²⁵. 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. Sin embargo el sulfato de praseodimio (III) obtenido aquí es suficiente como muestra, dado que he preferido usar parte de la disolución del Pr^{+3} en el ácido nítrico para formar los precipitados con los aniones carbonato, oxalato y fosfato, así como el hidróxido a partir del cual obtendré el óxido.

Hay que considerar la posible aparición de un equilibrio complejo entre el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ precipitado y el Pr^{+3} junto al $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ que puedan quedar libres en disolución, así como la concentración de ácido sulfúrico presente en el medio, de manera que a mayor sea la concentración del ácido, menor es la solubilidad del sulfato²⁶, lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de H_2SO_4 .

²⁴ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 15-19.

²⁵ 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

²⁶ 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. 63.

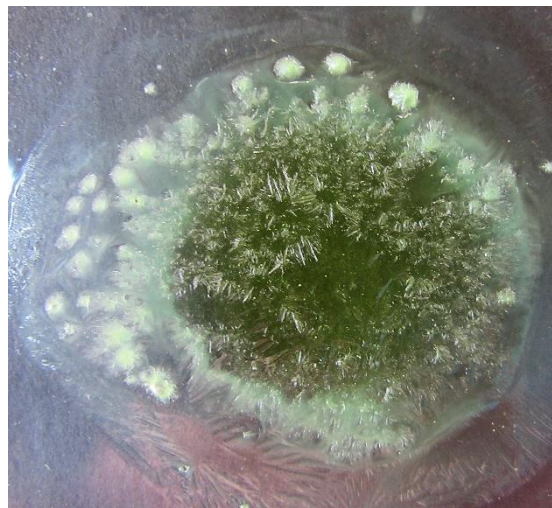
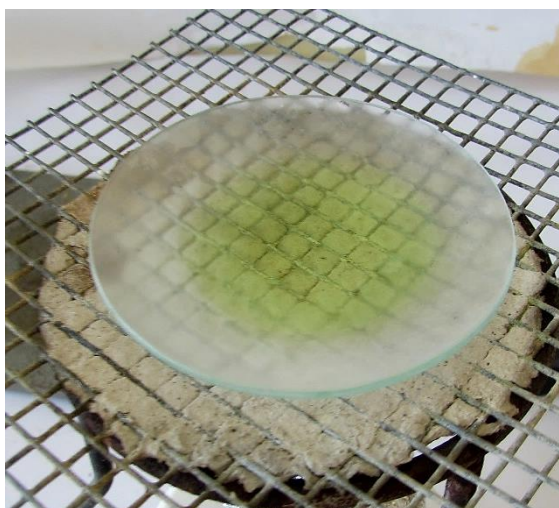
E) NITRATO Y SULFATO DE PRASEODIMIO

a) El nitrato de praseodimio (III)

El color de ambas sales es claramente verde, lo que se corresponde con las descripciones del libro de Dale Perry²⁷ donde se dice que ambos compuestos son de color verde pálido. El $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presenta un color verde muy vivo, prácticamente idéntico al de la disolución del metal en ácido nítrico, mientras que el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ es algo más apagado, aunque eso puede deberse a la forma de obtención porque en algunas imágenes en las que aparece cristalizado sí tiene un color muy semejante al del compuesto análogo de nitrato. En ambos casos son sales higroscópicas²⁸ y se empañan rápidamente tras llevarlas a sequedad por calentamiento sobre la malla de asbesto. Debido a que estas sales se forman directamente al oxidar el metal puro en sendas disoluciones ácidas de HNO_3 y en H_2SO_4 , en agua destilada, podemos llevarlas a sequedad y obtener las sales «puras» sin que se produzcan productos derivados indeseables.

La formación del $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ hidratado nos da un sólido higroscópico, de color verde brillante cuando se lleva la disolución a sequedad por calentamiento en vidrio de reloj sobre la rejilla de amianto. Basta con calentar un poco, pues el agua se pierde fácilmente tras el calentamiento. En este caso es fundamental no calentar en exceso por lo que se recomienda simplemente hacerlo sobre la rejilla de amianto, ya que el nitrato de praseodimio (III) tiene una temperatura de fusión²⁹ de 56°C y una temperatura de ebullición³⁰ de 89°C por lo que se perderá si no ponemos cuidado.

Vemos una imagen del nitrato de praseodimio formado:

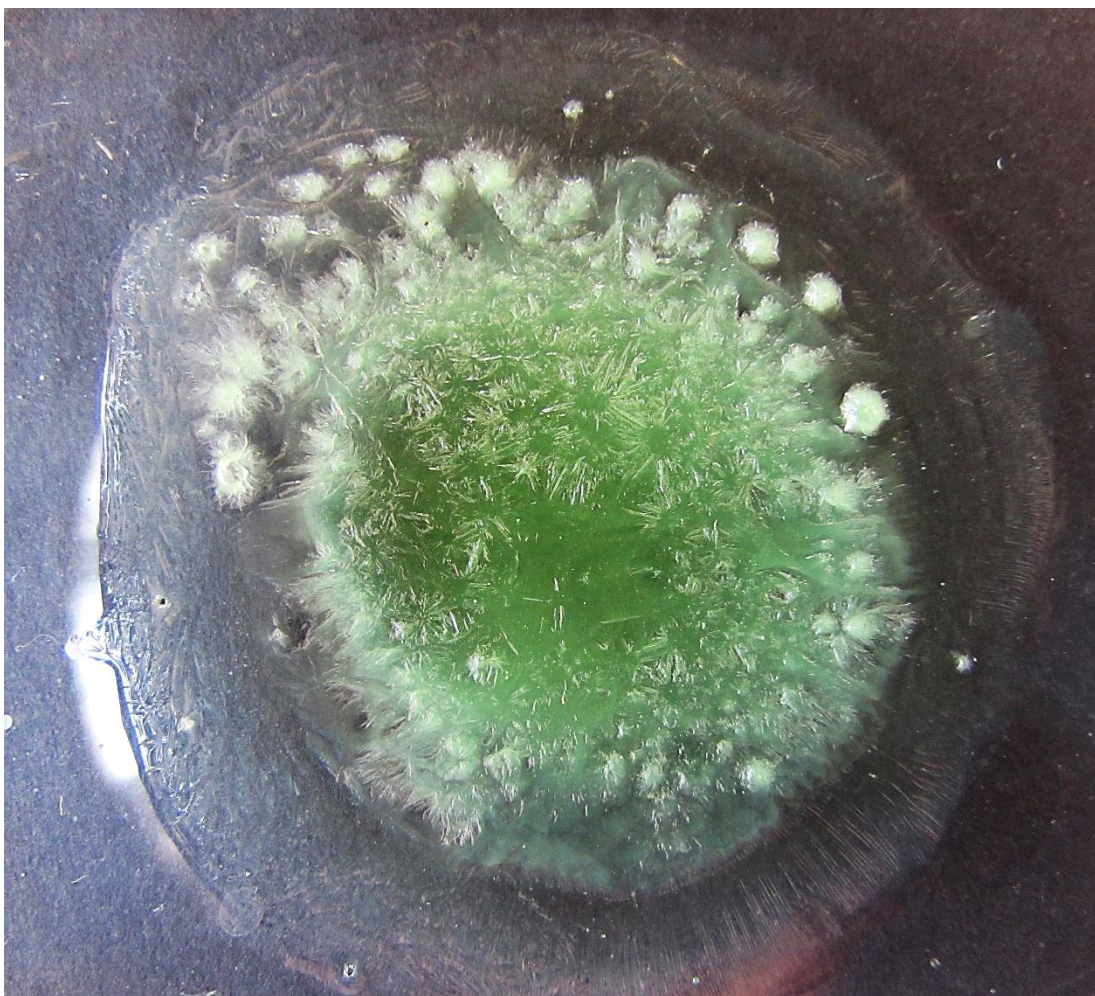


²⁷ Para la hidratación y color de ambas sales: Perry, D.L. Op.cit. p. 340.

²⁸ Acerca de la higroscopicidad de ambos materiales se puede consultar las descripciones de los proveedores: [https://www.attelements.com/praseodymium-order/praseodymium-sulfate-octahydrate-powder,-pr2\(so4\)3.8h2o.html](https://www.attelements.com/praseodymium-order/praseodymium-sulfate-octahydrate-powder,-pr2(so4)3.8h2o.html) . (Consultado el 09/09/2024)
<https://www.fishersci.be/shop/products/praseodymium-iii-nitrate-hydrate-99-9-reo-thermo-scientific/11317647> (Consultado el 09/09/2024)

²⁹ https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB9445006_EN.htm (Consultado el 10/09/2024)

³⁰ https://www.chemsrc.com/en/cas/14483-17-1_585532.html (Consultado el 10/09/2024)



Los cambios de color pasan del verde oscuro, cuando todavía contiene agua (y HNO_3 en disolución), a un verde más claro cuando está seco, como podemos ver en la imagen superior. Basta aplicar un poco de calor a través de la rejilla para que, tras retirarlo, se forme el sólido, que retiene parte del ácido. El nitrato se rehidrata con tanta rapidez que, a la mañana siguiente, el compuesto se había redissuelto por completo, formando una disolución de color verde y un tanto aceitosa (por la presencia del ácido).

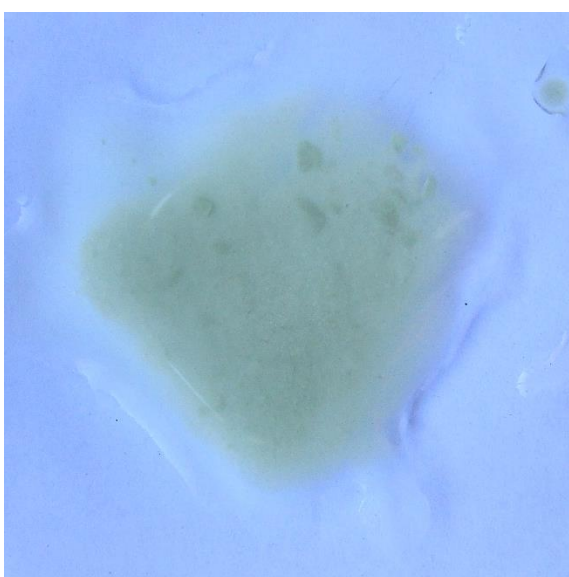
b) El sulfato de praseodimio (III)

Para obtener el sulfato de praseodimio (III) basta con separar por decantación el sulfato precipitado de sus aguas madres. Lo más sencillo es aspirar con una pipeta las aguas madres y poner el precipitado en un vidrio de reloj, esperando a que los restos de disolución ácida se evaporen, aunque también podemos calentar para facilitar el proceso. Como indiqué en el artículo del holmio, en todos estos procesos de cristalización estoy obviando una cuestión fundamental, siendo algo poco práctico desde el punto de vista de la educación media. 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 Pr^{+3} , $[\text{Pr}(\text{SO}_4)]^{+1}$ e incluso aniones como $[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2]^{-1}$ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$

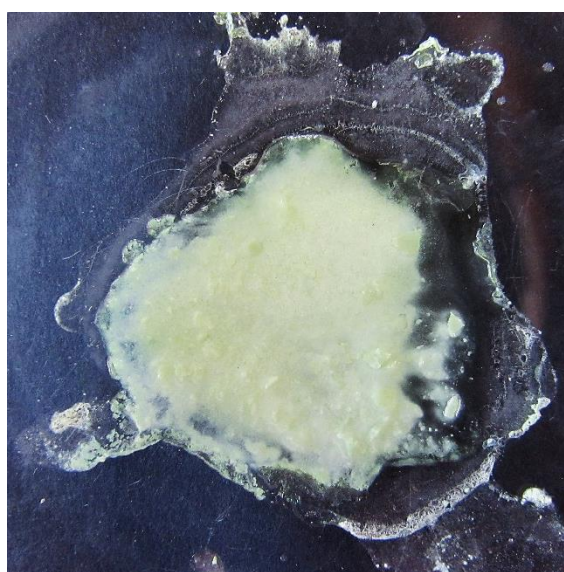
esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos³¹. De manera que, para bajar la concentración de SO_4^{2-} en el medio, es una precaución apropiada diluir la concentración del metal, en el caso de que se vaya a echar el agente precipitante sobre la disolución ácida.

El sulfato de praseodimio (III) es higroscópico, pero al contrario que ocurre con el nitrato, no parece verse afectado por las condiciones de humedad de la atmósfera y de hecho no he apreciado cambios en su superficie, que parece seca a pesar de que han pasado unos días. El color del compuesto es verde con cierto tono amarillento que se aprecia mejor según las condiciones de iluminación y que desaparece, como es habitual, cuando el fondo es negro. Al calentar para llevar a sequedad hay que considerar que el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ hierve³² a la temperatura de 930°C 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 parcial³³ a partir de 340°C a SO_3 (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas³⁴). 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 praseodimio (III) obtenido:



Antes de calentar en la rejilla



Después de calentar en la rejilla

³¹ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

³² He encontrado valores muy diversos para la temperatura de ebullición, pero todos están por encima de 800°C por lo que no hay problemas a la hora de calentar con rejilla: <https://rareearth.alfa-chemistry.com/product/praseodymium-sulfate-cas-13510-41-3-314502.html> (Visitado el 10/09/2024)

³³ https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en

³⁴ 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 PRASEODIMIO

A modo de calco directo del artículo del erbio, recordemos que el catión Pr^{+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 radio³⁵. Así el Pr^{+3} acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido³⁶ a un pH prácticamente neutro:



La reacción de formación cuantitativa del hidróxido correspondiente³⁷ se produce para el praseodimio a $\text{pH}=7.35$ ³⁸. De esta manera, primero se produce la reacción rédox entre el agua y el metal, formándose Pr^{+3} como acuocomplejo $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ de color verde. Como el catión es demasiado ácido acaba hidrolizando al agua cuando el pH es levemente básico, incorporando un grupo hidroxilo al tiempo que suelta un protón, que escribo como hidronio en la reacción de arriba. Para lograr fácilmente el efecto anterior 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. En el caso del praseodimio el resultado final de la hidrólisis es el $\text{Pr}(\text{OH})_3$ de color amarillo con visos verdosos.

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

³⁶ *Ibíd.*

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

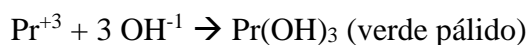
³⁸ Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 91.

G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE PRASEODIMIO

a) Con NaOH en tubo de ensayo

El color del $\text{Pr}(\text{OH})_3$ es verde pálido³⁹, particularmente conspicuo cuando se encuentra en masas densas, mientras que cuando es gelatinoso tiene una tonalidad en la que destaca el amarillo. Para obtener el hidróxido de praseodimio (III) hidratado añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido nítrico, donde está como catión $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ de color verde, 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 alta (en torno a 0.4M) por lo que el precipitado se forma de manera inmediata, generando un sólido muy definido en vez de la niebla gelatinosa que se suele formar con concentraciones más diluidas. En cualquier caso, es un hidróxido hidratado, pero no se trata de un óxido hidratado⁴⁰, tal y como ocurre con los lantánidos en general, como ya remarqué en el artículo del erbio.

Al añadir las gotas se forma el precipitado verde translúcido, que genera estructuras típicas con forma de estalactitas, que se quedan colgando desde la superficie del agua hasta que caen por gravedad. La formación del hidróxido de praseodimio, partiendo de un medio ácido sigue la reacción habitual:

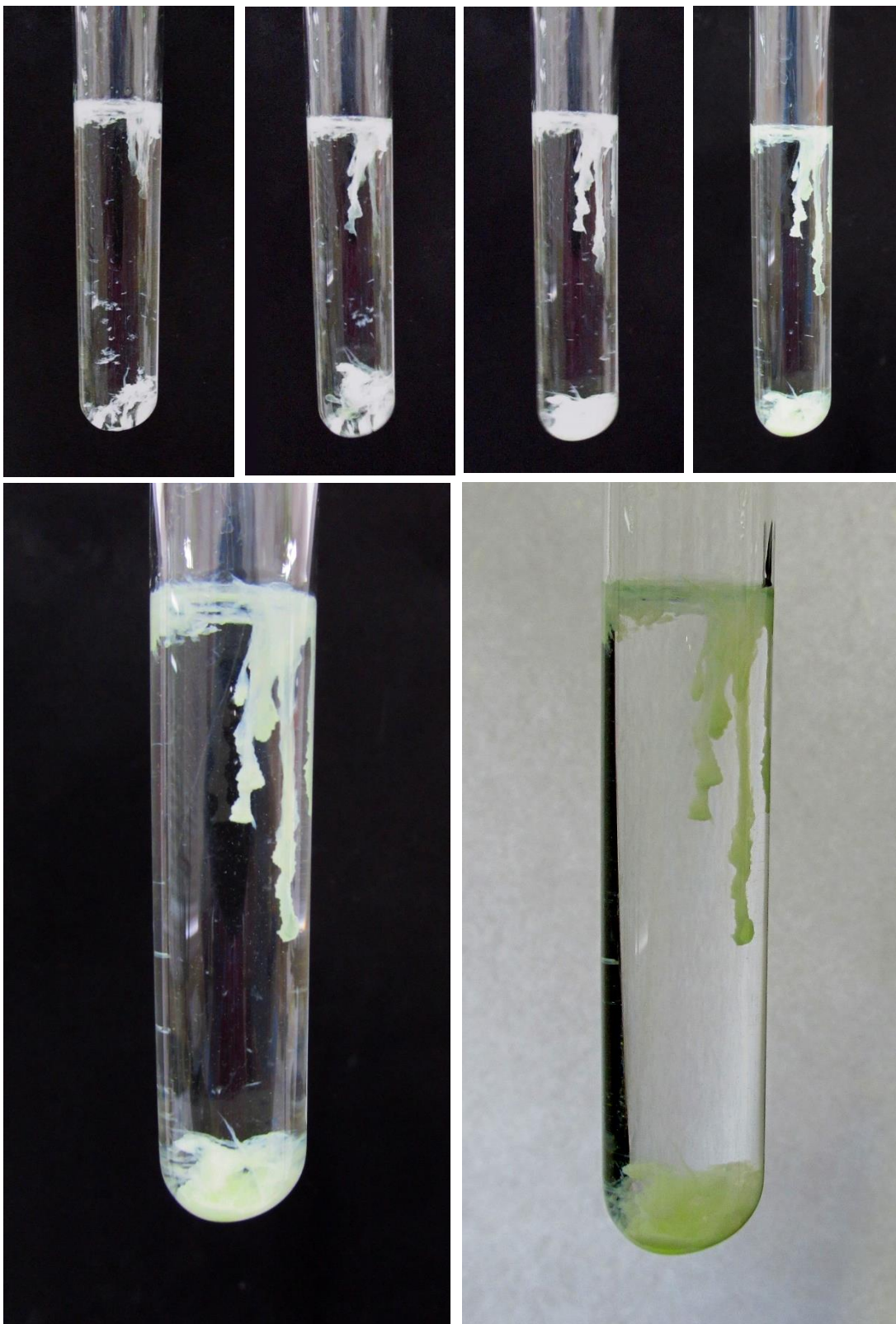


Aquí podemos ver algunas imágenes del precipitado $\text{Pr}(\text{OH})_3$ que se forma al añadir gotas de Pr^{+3} en medio ácido sobre una disolución básica de sosa.

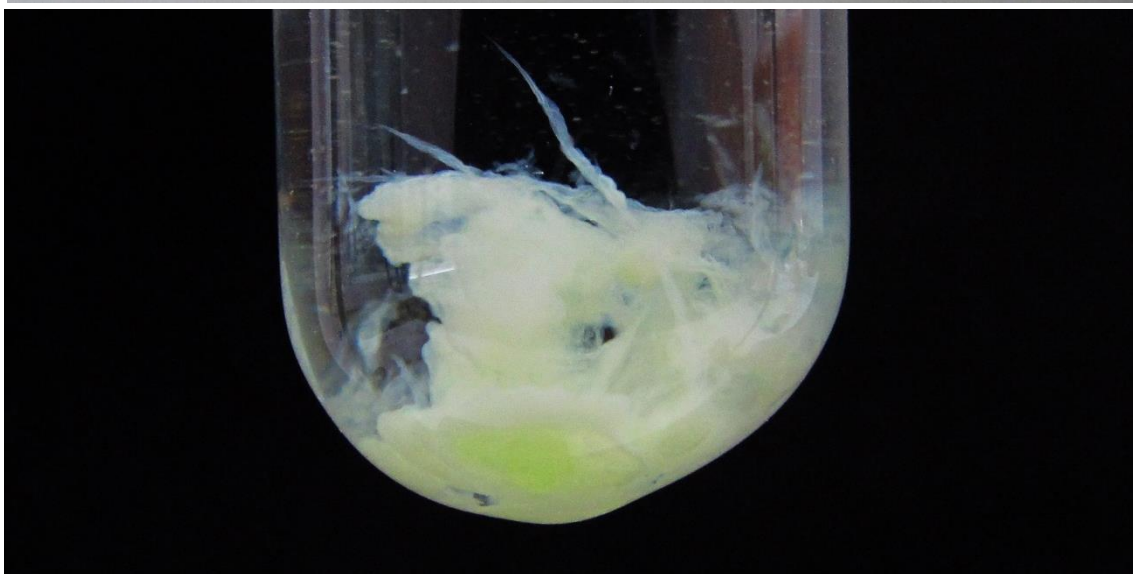
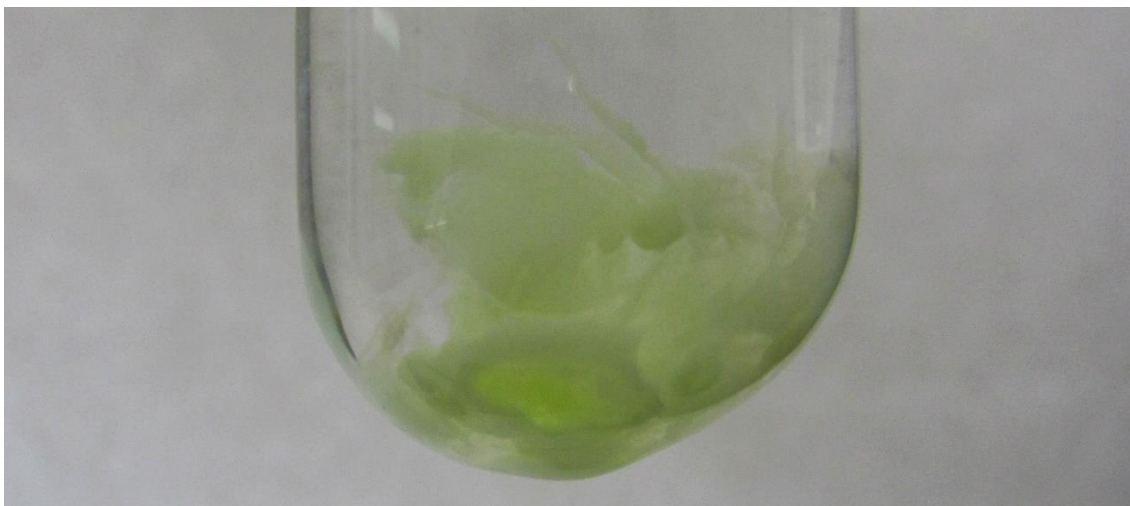


³⁹ Perry, D.L. Op.cit. pp. 339-340.

⁴⁰ Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.

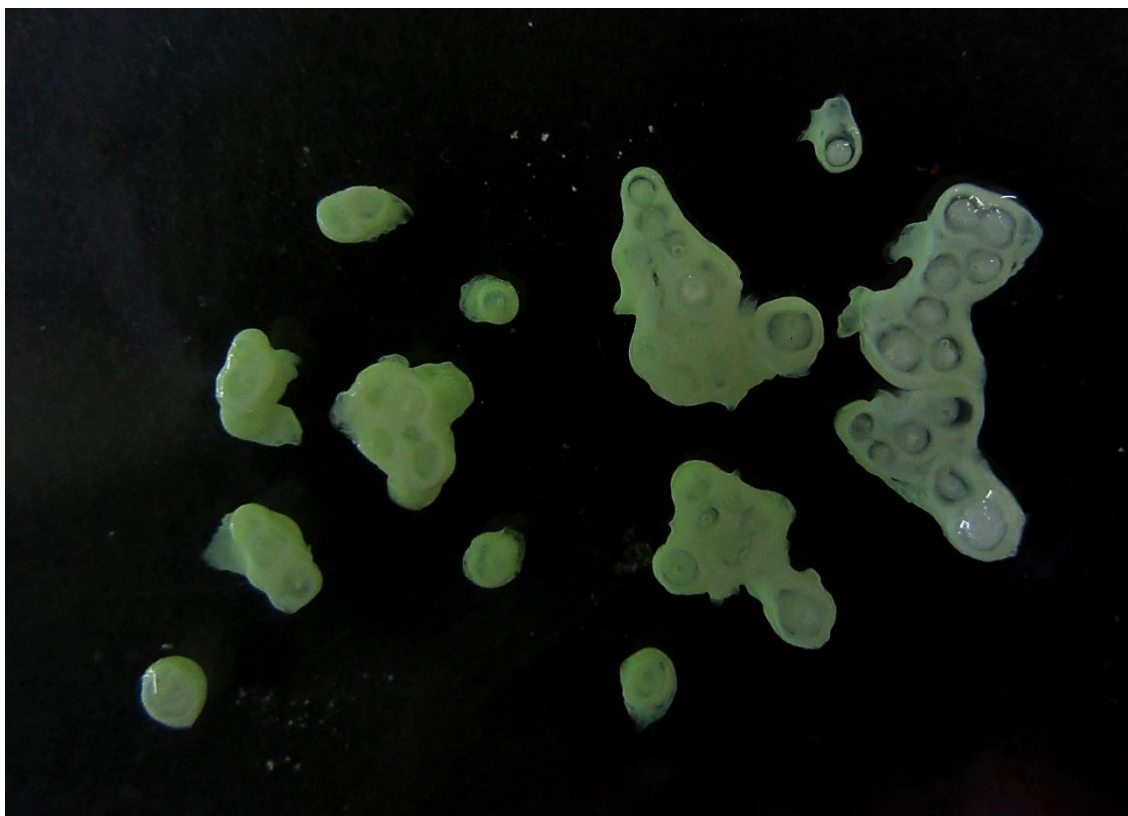


En las dos imágenes de abajo se aprecia el cambio de coloración según el fondo que empleamos. Como son colores más bien pálidos, se aprecian mejor las tonalidades utilizando el fondo blanco, que es donde se ve muy bien el tono amarillento del compuesto. En cambio, tomando el fondo negro, tenemos un color verde pálido.



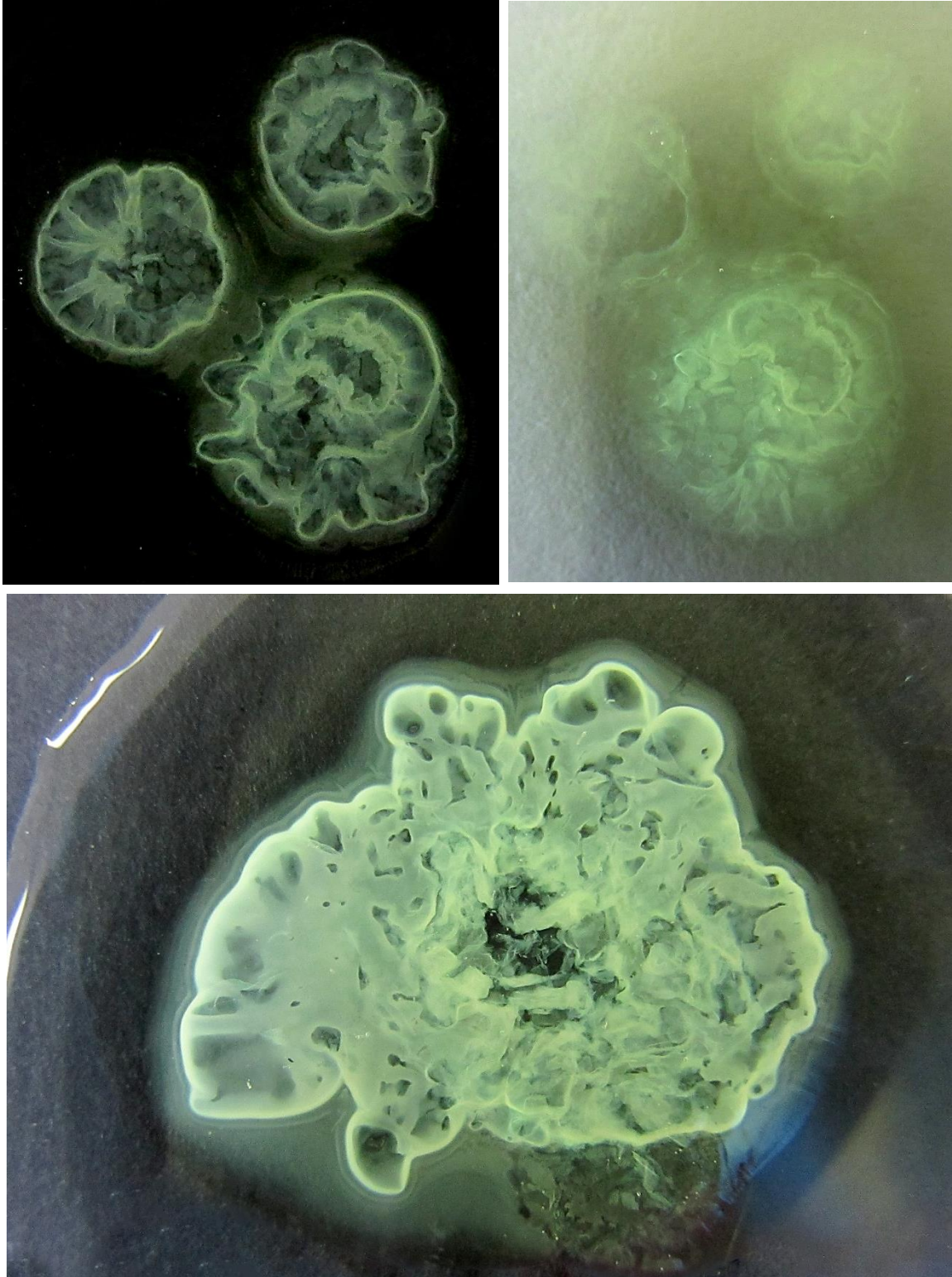
b) Con NaOH en vidrio de reloj

En esta opción, echo unas bolitas de sosa en un poco de la disolución ácida del Pr^{+3} de manera que el hidróxido se forma de repente, envolviendo las bolitas de sosa a medida que se va disolviendo el álcali. En este caso y debido a la alta concentración del Pr^{+3} en la disolución ácida de nítrico, el $\text{Pr}(\text{OH})_3$ de color verde amarillento, tiene una textura tan compacta que apenas se abre en la disolución ácida, empaquetando de hecho a la sosa. Vemos a continuación algunas imágenes:



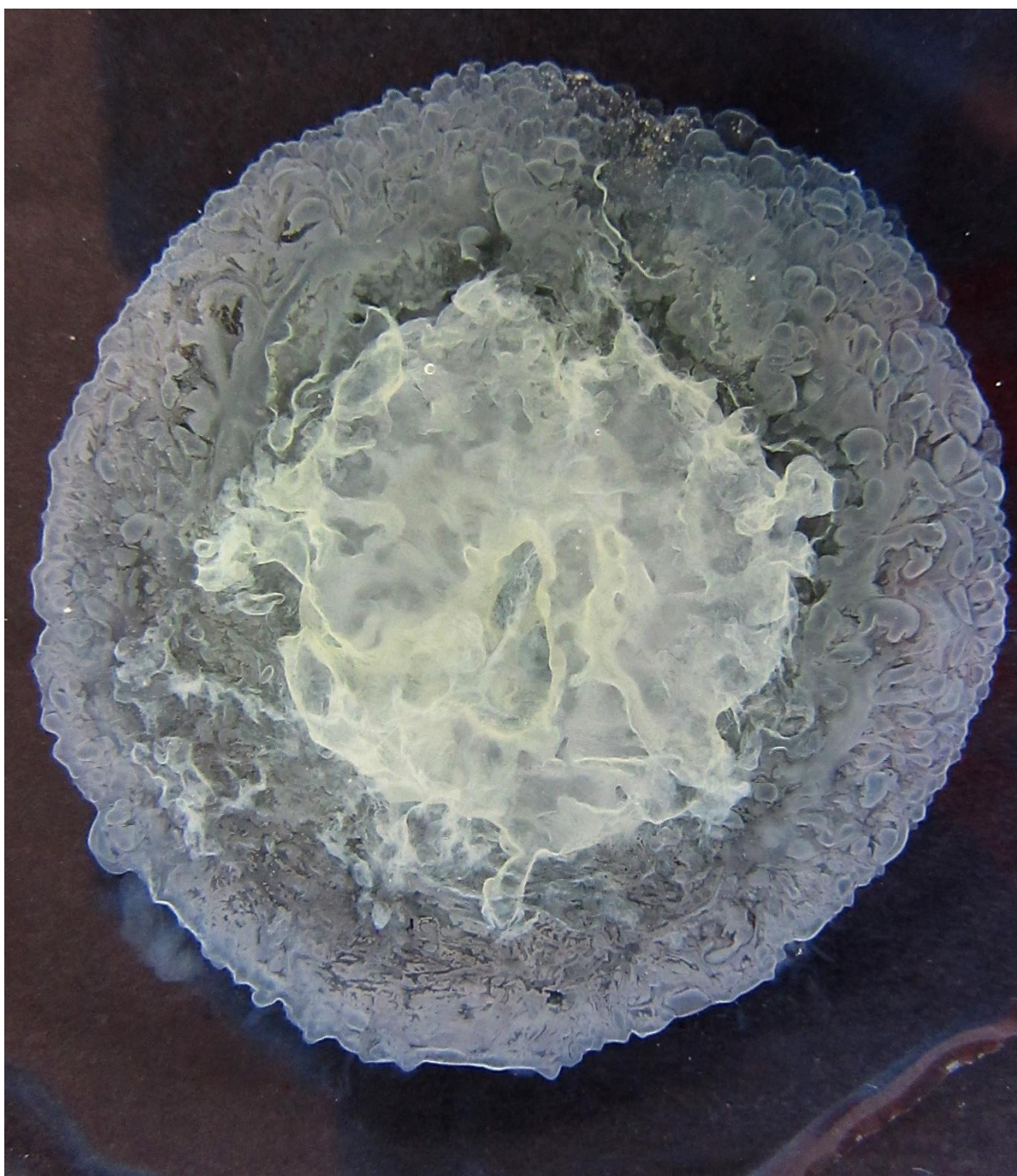
c) Con NH_3 (ac.) y Pr^{+3} concentrado

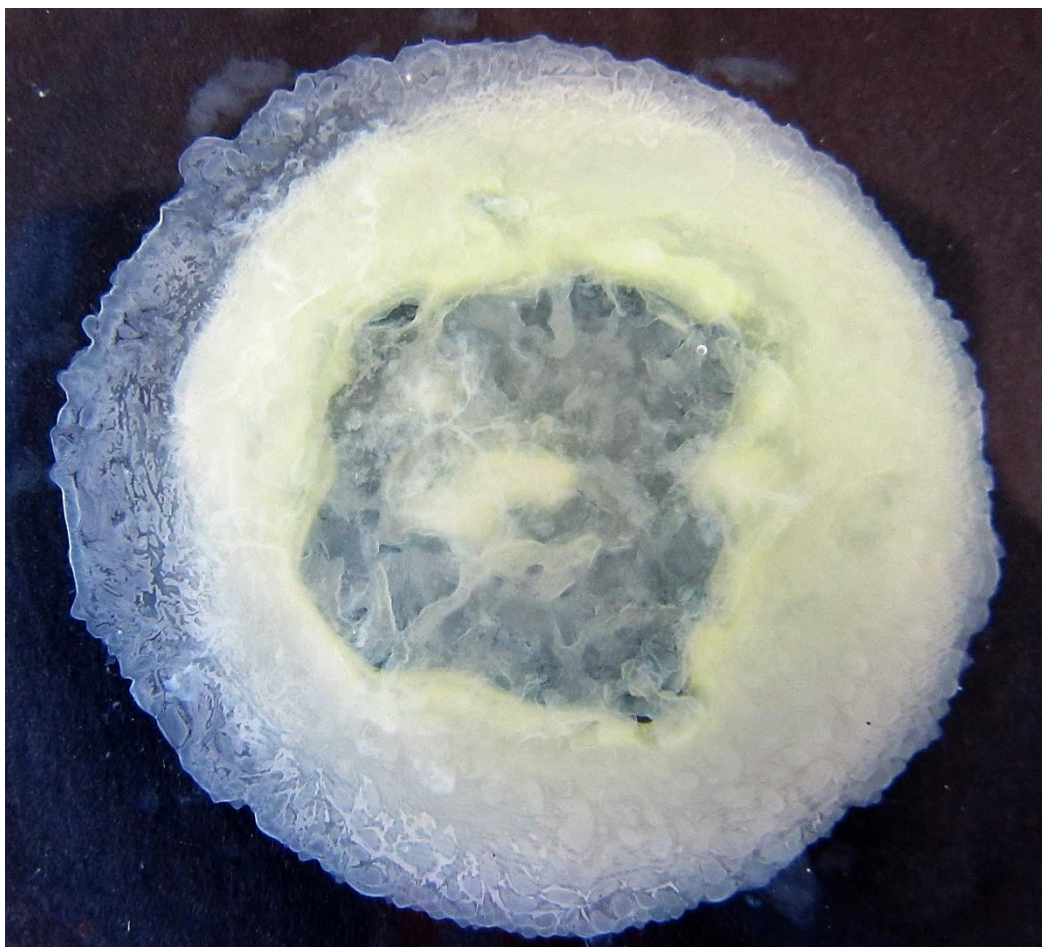
En este caso, sobre un poco de disolución de amoniacó se añaden unas gotas de la disolución ácida concentrada de Pr^{+3} . El resultado es curioso precisamente por la alta concentración del metal, formándose un precipitado denso y de aspecto gomoso que recuerda al látex, correspondiente al hidróxido de praseodimio (III) y cuyas fotografías incluyo a continuación.



d) Con NH_3 (ac.) y Pr^{+3} diluido

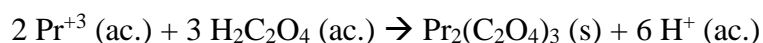
Repito el ensayo anterior diluyendo la disolución de partida a una concentración de 0.2M. Ahora tenemos un precipitado algo más difuso y gelatinoso que antes, aunque menos de lo que yo esperaba, y semejante a los que hemos visto en otros artículos. La imagen obtenida es realmente bonita y se va volviendo cada vez más densa a medida que pasan los minutos, adquiriendo un color amarillento con visos verdosos que se aprecian bastante bien cuando ponemos un fondo blanco, aunque eso impide ver la llamativa estructura del precipitado, como puede apreciarse en la comparación que permiten hacer las dos fotografías de la página siguiente.





H) OXALATO DE PRASEODIMIO

El catión de Pr^{+3} , que está en una concentración de 0.4M 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 praseodimio sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de praseodimio (III) precipita en forma de un precipitado blancuzco con visos de color verde pálido y es bastante compacto. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos⁴², y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido mixto de praseodimio (III, IV), que es el resultado final de la descomposición, al contrario que la mayor parte de los lantánidos que prefieren el sesquióxido. Al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el Pr^{+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 solubilidad⁴³ del oxalato de praseodimio (III), interpolado a partir del correspondiente a los dos lantánidos contiguos, es de $8.75 \cdot 10^{-32}$. 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 Pr^{+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 $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ precipitado tiene 10 moléculas de agua⁴⁶ presentándose como $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, un número de moléculas de agua que parece fijo para los tres primeros lantánidos⁴⁷. El color del oxalato de praseodimio (III) es descrito en el libro de Dale L. Perry como un polvo de color verde pálido⁴⁸ y es ciertamente el color que se aprecia en el precipitado.

En la siguientes imágenes se ve el efecto de añadir unas gotas de la disolución ácida de Pr^{+3} sobre una disolución de ácido oxálico concentrado en tubo de ensayo. Más adelante he puesto la serie de fotografías con la precipitación en un vidrio de reloj.

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.

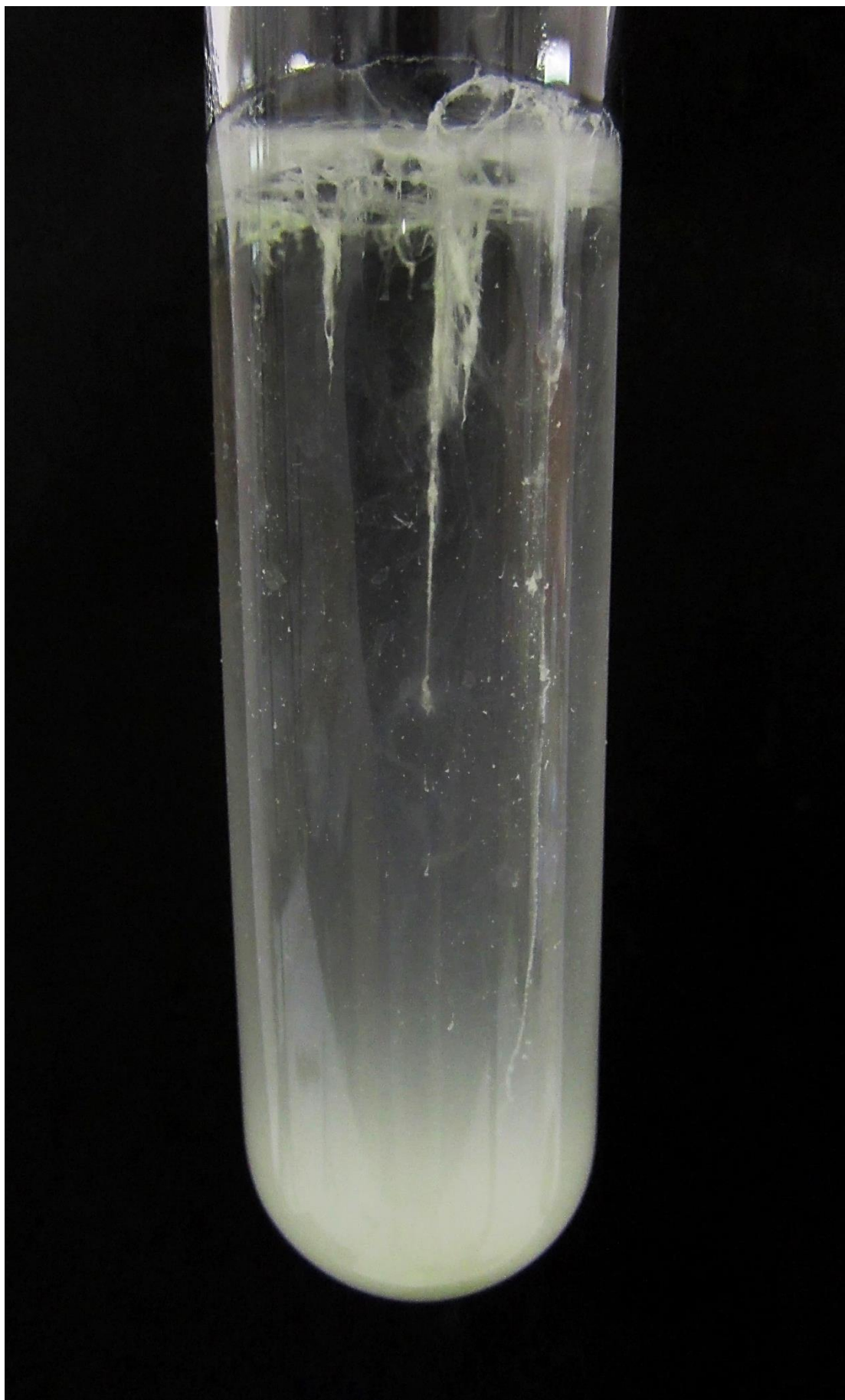
⁴⁵ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

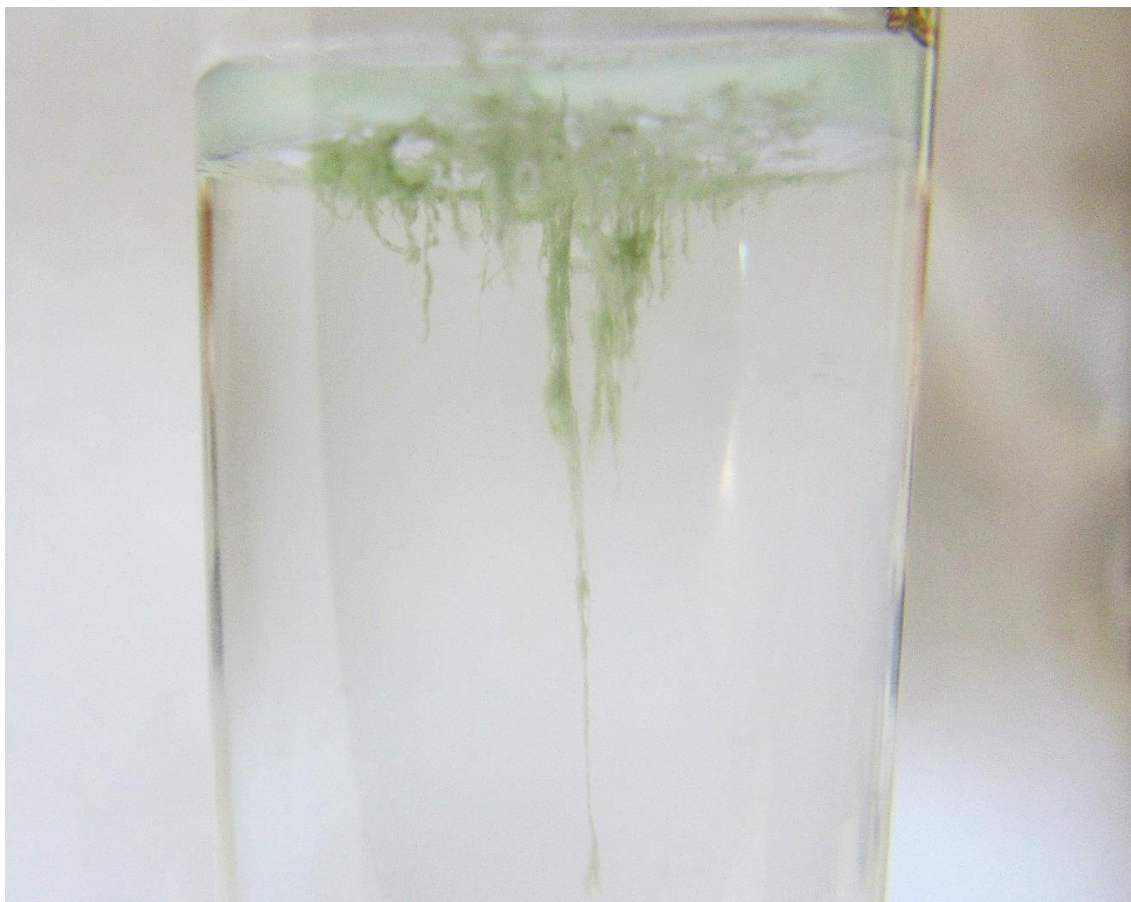
⁴⁶ Perry, D.L. Op.cit. p. 340.

⁴⁷ Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.

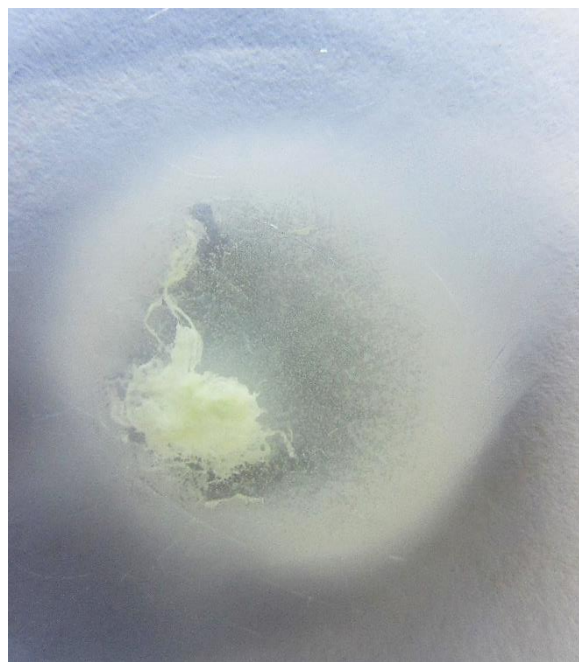
⁴⁸ Perry, D.L., op.cit. p. 340.

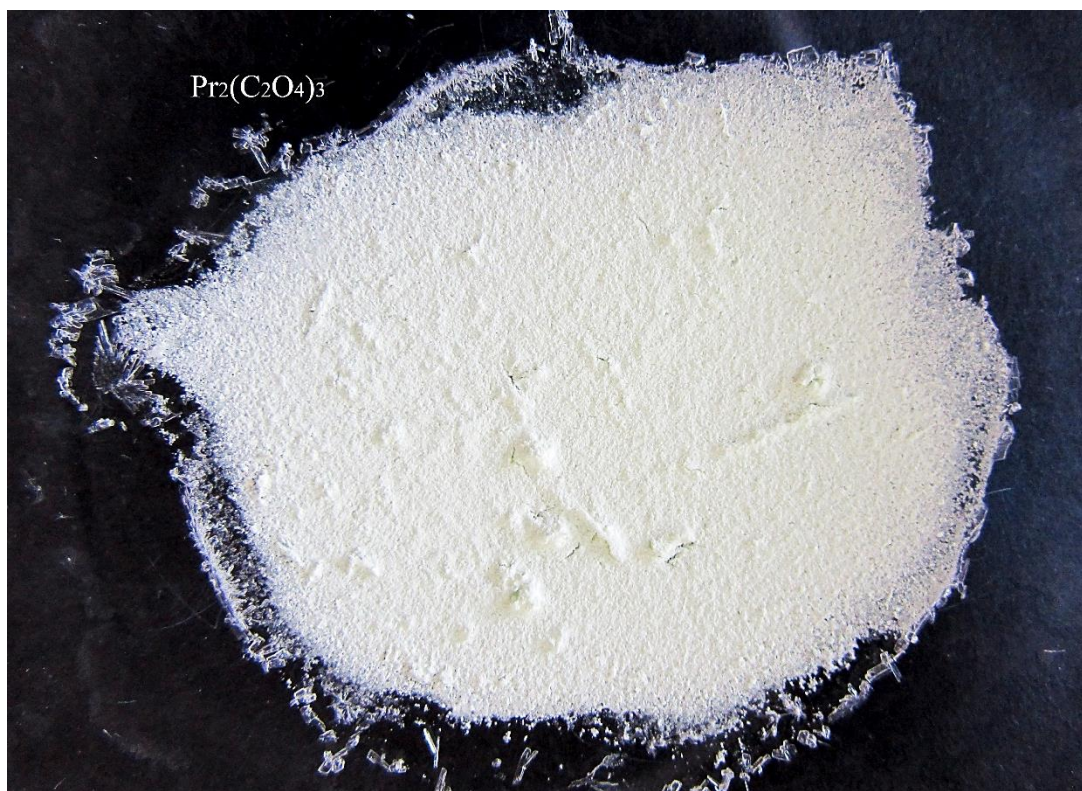
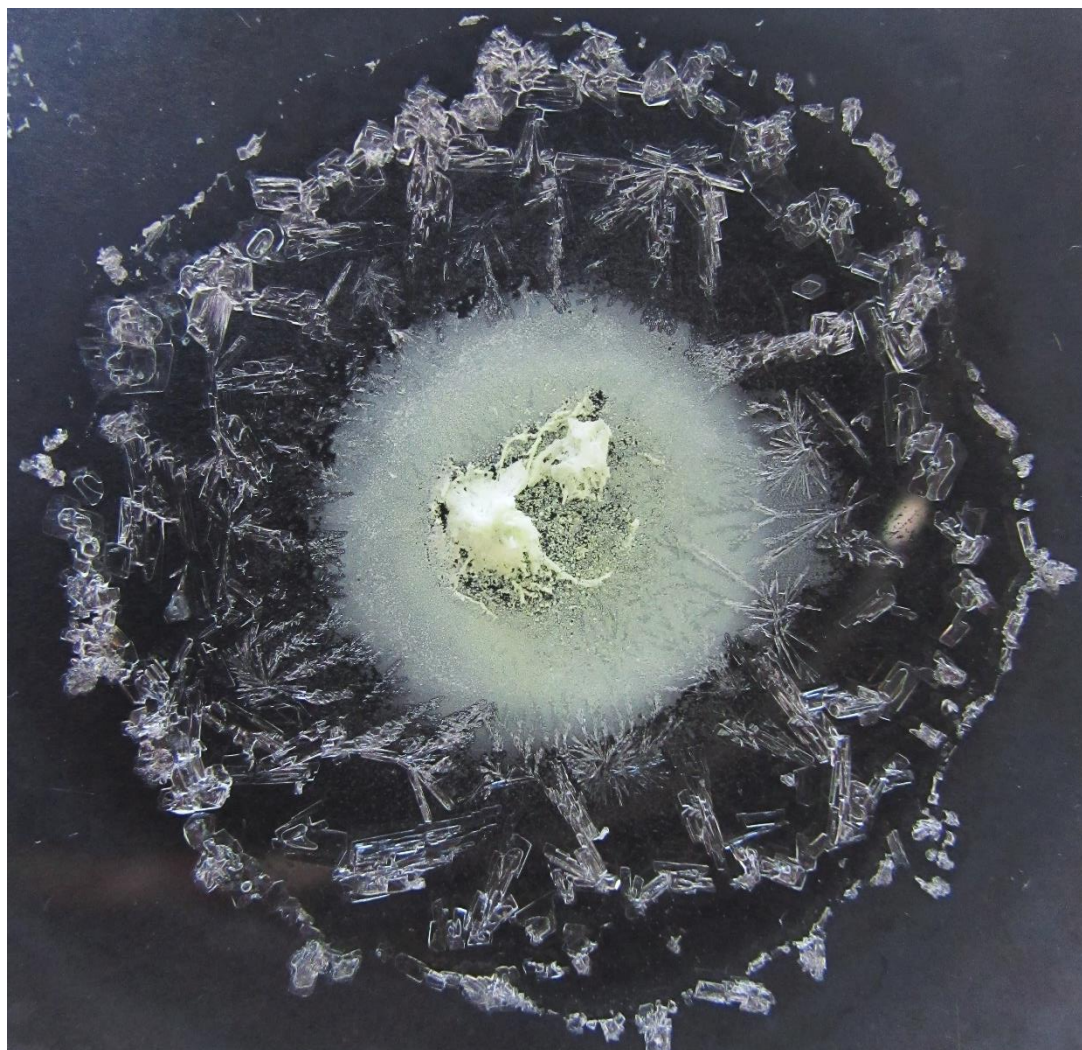






En el vidrio de reloj también tenemos imágenes bastante bonitas donde el color verde se distingue bien en el centro cuando tenemos un fondo blanco. En la página siguiente, la primera imagen muestra el $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ seco en el vidrio de reloj, mientras que los cristales de oxalato han quedado alrededor de él. La otra imagen se corresponde con el oxalato de praseodimio (III) obtenido por decantación del tubo.





I) ÓXIDOS DE PRASEODIMIO

La química de los óxidos del praseodimio es muy interesante y variada, complicando el análisis de las descomposiciones térmicas de compuestos como el oxalato, el nitrato o el carbonato de praseodimio (III). En general hay una serie de óxidos, en muchos casos no estequiométrico, que comienza en el Pr_2O_3 , pasa por el Pr_6O_{11} hasta el PrO_2 . En el calentamiento desde los 20°C a los 1000°C podemos encontrar fases dominando en algunas franjas térmicas como Pr_9O_{16} y Pr_7O_{12} pero que revierten a Pr_6O_{11} al enfriarse, por lo que podemos considerar al óxido mixto Pr_6O_{11} el más estable a temperatura y presión atmosférica, por lo menos cuando sometemos a los compuestos a calentamiento⁴⁹. Por lo general, los vendedores de óxidos de praseodimio no distinguen entre ellos, y remarcan incluso que precisamente por la facilidad con la que se interconvierten con la temperatura (recordemos que suelen usarse para colorear los esmaltes de las cerámicas) son absolutamente equivalentes⁵⁰. Parece que hay una tendencia a generar exceso de oxígeno en estas estructuras⁵¹, lo que facilita la formación de los no estequiométricos correspondientes, por lo que se pueden registrar cambios en el estado de oxidación y en el color observado.

De este modo tendríamos el óxido de praseodimio (III), Pr_2O_3 de color verde amarillento⁵², el óxido mixto de praseodimio (III, IV), Pr_6O_{11} de color marrón oscuro o negro⁵³ y un PrO_2 cuya existencia está constatada⁵⁴ pero para el que he encontrado colores muy diferentes. En el libro de D.L. Perry no se le menciona, y probablemente se le considere un punto extremo en la serie de óxidos no estequiométricos en el que el Pr va oxidándose progresivamente a Pr(IV). En la mayor parte de las referencias aparece como polvo de color negro o marrón oscuro⁵⁵ pero en otras se describe como un compuesto blanco⁵⁶, lo que resulta sorprendente. En esta última referencia, el PrO_2 aparece al final de una compleja serie de fases Pr_xO_y , todas descritas como de color marrón muy oscuro, siendo la combinación Pr_6O_{11} la penúltima y de color negro, antes de llegar a PrO_2 . Toda esta complicación hace que me interese únicamente el Pr_2O_3 de color verde, que se obtiene a partir del metal «con facilidad» y el Pr_6O_{11} de color

⁴⁹ Gazulla, M.F., Ventura, M.J., Andreu, C., Gilabert, J., Orduña, M., Rodrigo, M. (2019). Praseodymium oxides. Complete characterization by determining oxygen content. *Microchemical Journal*, 148, pp: 291-298.

⁵⁰ https://nanografi.com/blog/applications-of-praseodymium-oxide/?srsltid=AfmBOoopC7a1UDrgRLqs2ij0jgS7Uq8naQM7bh-CWYA3p_SoWnD35iq (Visitado el 11/09/2024)

⁵¹ Gazulla, M.F. Op.cit. p. 292.

⁵² Perry, D.L. Op.cit. p. 340.

⁵³ *Ibidem*.

⁵⁴ *Ibidem*.

⁵⁵ Santos, S.F., França, S.C.A., Ogasawara, T. (2011). Preparation and characterisation of pigments based on mica coated with rare earth oxides. *Coloration Technology*, 127, 5, pp: 310-313.

Cf. Clifford, A.F., Faeth, P.A. (1961). The Infrared Spectra of Praseodymium Oxide and Praseodymium Carbonate. En Joseph F. Nachman, Charles E. Lundin (Ed.), *Proceedings of the second conference on rare earth research*. Nueva York, EEUU: Gordon and Breach.

⁵⁶ Plewa, J., Jüstel, T. (2013). Reversible Thermal Decomposition of Pr_6O_{11} and Tb and Tb_4O_7 in Air. REEC. Poster. https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Poster_JP_TJ-REEC_2013_DTA-TG_RE-oxides.pdf

marrón oscuro o negro. Esta química particular la comparte con el terbio, por lo que en el artículo del terbio habrá que considerar de nuevo este abanico de posibilidades.

a) El óxido de praseodimio (III)

El Pr_2O_3 es un compuesto fácilmente reconocible porque es el único óxido de praseodimio de color verde. En mi caso, el metal ha reaccionado directamente con el oxígeno del aire⁵⁷, recubriéndose de una concreción terrosa del óxido que se desprende al menor movimiento. La velocidad de oxidación es bastante alta, siendo de $55\text{mg}/\text{cm}^2$ por día a las condiciones del 75% de humedad relativa y a la temperatura de 90°C . La reacción de oxidación se describe por medio de la ecuación:



En la imagen se ve el color verde, un poco blancuzco o amarillento (como indica el libro de D.L. Perry).



b) El óxido mixto de praseodimio (III, IV)

Calentando el óxido de praseodimio (III)

El Pr_6O_{11} es un óxido en el que el praseodimio se encuentra con los estados de oxidación +3 y +4. Sería una mezcla $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ hipotéticamente⁵⁸. Es el óxido más estable cuando calentamos el Pr_2O_3 por lo que a medida que se calienta, se oscurece hasta quedar de un color prácticamente negro. Las variaciones en los tonos son muy apreciables y a temperaturas por encima de 200°C sugieren cambios químicos en la

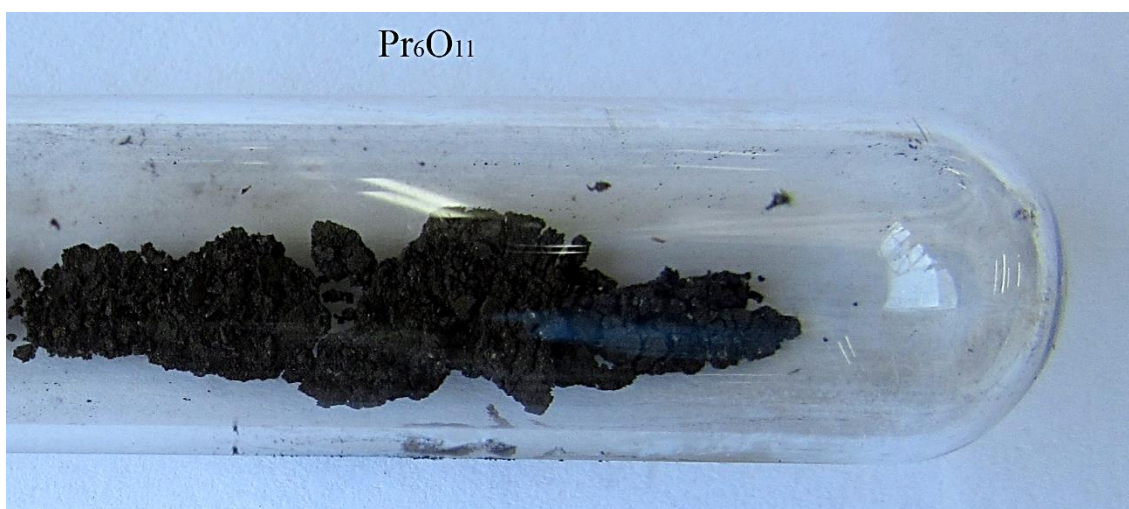
⁵⁷ Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2004). Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press. Libro electrónico. p. 21.

⁵⁸ Plewa, J., Jüstel, T. Op.cit.

sustancia⁵⁹. Las reacciones químicas implicadas sugieren cadenas complejas que dependen de las condiciones térmicas, de presión y composición atmosférica, y de hecho no he encontrado ninguna que entre en detalles a la hora de explicar el paso de Pr_2O_3 a Pr_6O_{11} más allá de hacer referencia a la oxidación parcial del Pr^{+3} a Pr^{+4} y de un progresivo aumento de la proporción no-estequiométrica a favor del oxígeno. De hecho, hay un equilibrio que permite la interconversión de ambos compuestos dependiendo de las condiciones, pero la bibliografía no se pone de acuerdo en el compuesto final de calentamiento (que para unos es el óxido mixto⁶⁰ y para otros es el sesquióxido⁶¹) por lo que podemos considerar de una forma genérica que:

Pr_2O_3 (verde) a $25^\circ\text{C} \rightarrow \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (marrón-negro) a $600^\circ\text{C} \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{O}_3$ (verde) (en presencia de oxígeno y a mayor temperatura) $\rightleftharpoons \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (negro) a más de 1400°C .

Vemos cómo se convierte el Pr_2O_3 en Pr_6O_{11} al calentarlo en un tubo de ensayo:



⁵⁹ Treu, B. L. et al. (2011). Thermal Decomposition Behavior of Praseodymium Oxides, Hydroxides, and Carbonates. *Neorganicheskie Materialy*, 47, 9, pp. 974 – 978.

⁶⁰ *Ibíd.*

⁶¹ Wilfong, R. L., Domingues, L. P., Furlong, L. R., & United States Bureau of Mines. (1962). *Thermal decomposition of five salts of praseodymium, neodymium, and samarium*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. p. 13.

Por descomposición del oxalato de praseodimio (III)

La descomposición térmica del oxalato de praseodimio (III) tiene vías que dependen de la composición del gas bajo el que se está llevando a cabo la reacción. Así, en una atmósfera rica en O₂ el compuesto final es el Pr₂O₃ (de color verde) mientras que, en una atmósfera de nitrógeno, el resultado final es el Pr₆O₁₁ (color negro)⁶². Esto último es muy interesante, porque en la descomposición del oxalato, el material en el fondo del tubo permaneció de color negro, mientras que el material que estaba a mitad del tubo, más cerca de la boca, se volvió verde a medida que se calentaba, transformándose en Pr₂O₃. Obviamente la cantidad de oxígeno en el fondo del tubo era muy inferior a la que había en el fondo, donde la temperatura es mayor.

A la presión atmosférica la deshidratación del Pr₂(C₂O₄)₃·10H₂O comenzaría a los 40°C y exhibiría pérdidas de masa significativas a las temperaturas de 265°C, 420°C y 790°C, donde quedaría como óxido estable⁶³ (en el artículo de K. C. Pyles no se indica qué óxido es el estado final). Según el artículo de V. A. Sharov⁶⁴ el compuesto tiene una sola etapa estable entre el decahidrato y el anhidro, que es el compuesto Pr₂(C₂O₄)₃·2 H₂O. En la descomposición del oxalato anhidro se ha constatado la existencia de Pr₂O₂·CO₃ como intermedio⁶⁵, así como que el Pr₆O₁₁ como óxido final en el proceso.

Debido a la existencia de un equilibrio entre el Pr₆O₁₁ (negro/marrón oscuro) y el Pr₂O₃ (verde) a alta temperatura, como hemos visto anteriormente, y a que la descomposición de los oxalatos conlleva un ennegrecimiento del material, por aparición de carbono, que va desapareciendo a medida que se mantiene el calentamiento, hasta quedar el óxido final, sin necesidad de recurrir a la llama de butano, atinar con lo que está sucediendo prestando únicamente atención al color (que es lo poco que podemos hacer en un laboratorio de nuestro nivel) es bastante complejo. Para una cadena de reacción genérica, aplicable a cualquier lantánido remito las referencias que he utilizado en artículos análogos a éste, centrados en otros lantánidos⁶⁶. Igualmente se puede comparar con las del artículo de V. A. Sharov⁶⁷, que esta vez no copio precisamente por la disparidad del compuesto final, que exige algún otro paso, aunque la cadena debe ser muy parecida, ya que tiene al Pr₂O₂·CO₃ como penúltimo compuesto estable, antes de dar el óxido.

Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el Pr₂(C₂O₄)₃·10H₂O de color verde claro. Apenas hay que esperar un minuto,

⁶² Balboul, B. A.A., et al. (2022). Impacts of decomposition Atmosphere on Surface Properties and Crystal Structure Characteristics of Praseodymia. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65, 10, pp: 195-202. p. 196.

⁶³ Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 22.
<https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

⁶⁴ 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.

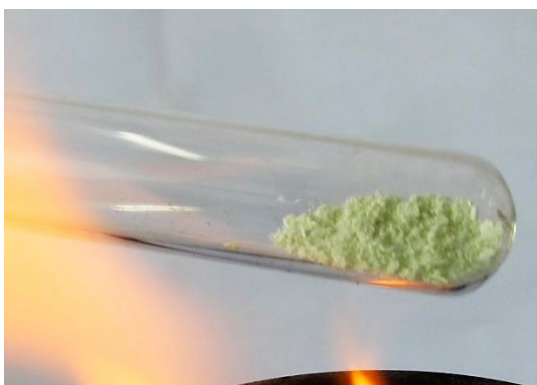
⁶⁵ *Ibídem*, p. 633.

⁶⁶ De Almeida, L., Grandjean, S., Vigier, N., Patisson, F. (2012). New insights on the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide (III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 31, pp: 4986-4999.

⁶⁷ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. *Op.cit.* p. 633.

tras empezar el calentamiento a la llama de alcohol, para ver que el compuesto amarillea para ir tornándose poco a poco marrón y finalmente negro. Es obvio que el color negro del Pr_6O_{11} puede confundirse al principio con el color del compuesto recubierto por restos de carbono procedentes de la descomposición del oxalato, pero al pasar el tiempo, una parte de la sustancia recupera su color verde, mientras que otra parte, situada en el fondo del tubo, permanece de color negro a pesar de los esfuerzos por que se convierta en verde. Una opción posible consiste en considerar que la sustancia que se encuentra más cerca de la boca del tubo (y que quizás cuente con mayor aporte de oxígeno) se transforma en Pr_2O_3 (verde) mientras que la otra, en el fondo del tubo (con menor aporte) permanezca como Pr_6O_{11} , tal y como se indica en el interesante artículo de B. A. Balboul. Sin embargo también podría interpretarse como que cuesta más que desaparezca la carbonilla depositada en el fondo, por haber menor oxígeno disponible. Sin embargo, en la descomposición del oxalato de samario (III), el compuesto se oscurecía por culpa del carbono, pero con un poco de paciencia desaparecía por completo el color oscuro, dejando el compuesto de color blanco en su totalidad⁶⁸, por eso entiendo que lo que sucede se relaciona con la interconversión entre Pr_2O_3 y Pr_6O_{11} .

Vemos unas imágenes del curioso experimento:



Caliento el oxalato de praseodimio (III)



Oscurecimiento por descomposición del oxalato



Formación de Pr_6O_{11}



Comienza a aclararse una parte del compuesto

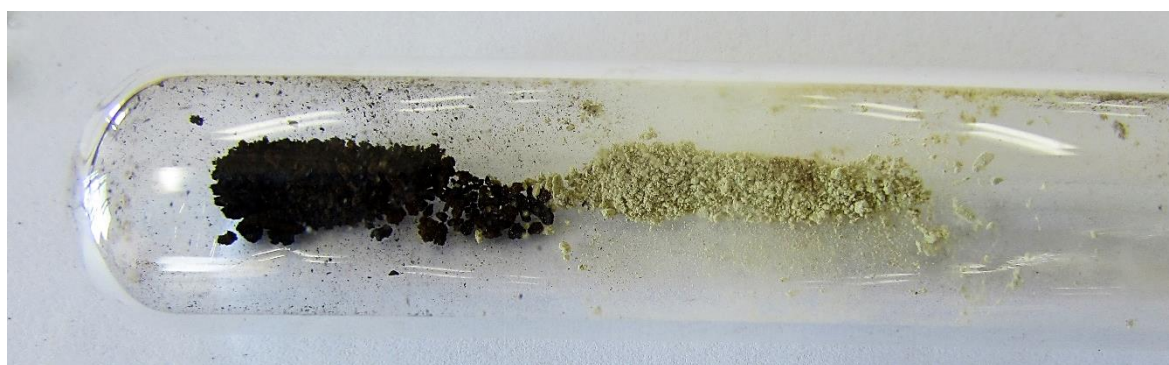
⁶⁸ Martínez-Troya, D. (2024). Uso del óxido y del hidróxido de samario, así como de otros compuestos de este metal, en las Enseñanzas Medias. Revista Bórax, 5, 1, pp: 110-169. p. 140.



Comienza a colorearse de verde (Pr_2O_3) el compuesto



Aparecen dos colores (Pr_2O_3 y Pr_6O_{11})

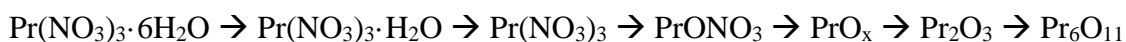


Una vez frío se ve que la parte del compuesto al fondo ha revertido a Pr_6O_{11}

Por descomposición del nitrato de praseodimio (III)

La descomposición del nitrato de praseodimio (III) al aire genera Pr_6O_{11} como único resultado estable a partir de los 600°C ⁶⁹. Al calentar el $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se va descomponiendo⁷⁰ a partir de los 55°C cuando se transforma en un clúster de seis unidades, $6[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ que va perdiendo poco a poco agua y ácido nítrico hasta acabar formando Pr_2O_3 que se va a transformar en óxidos de tipo no estequiométrico para acabar como Pr_6O_{11} .

La cadena de reacciones propuesta⁷¹ por R. L. Wilfong y otros, no parece completa, probablemente por la fecha (1962). Indica que la emisión de agua comienza a los 40°C (y no a los 55°C establecidos por el otro artículo, que es más moderno). Mientras que a los 340°C queda anhidro, a los 425°C pasaría a PrONO_3 y a los 480°C se formaría definitivamente el Pr_6O_{11} . A temperaturas superiores otros óxidos no estequiométricos son posibles, pero revierten a Pr_6O_{11} .



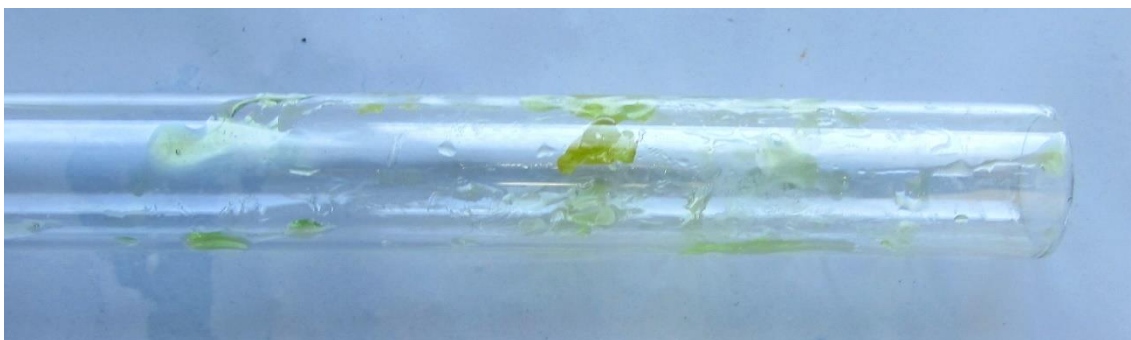
⁶⁹ Balboul, B. A.A. Op.cit. p. 196.

⁷⁰ Melnikov, P., Arkhangelsky, I.V., Nascimento, V.A. et al. (2018). Thermal decomposition of praseodymium nitrate hexahydrate $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. J Therm Anal Calorim 133, 929–934.

⁷¹ Wilfong, R. L., Domingues, L. P., Furlong, L. R. Op.cit. p. 12.

En la descomposición del nitrato se emiten NO , NO_2 y N_2O_5 que escapan al ser gaseosas. Podemos seguir fácilmente el proceso de descomposición del nitrato $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 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 mixto de praseodimio (III, IV) de color negro en la parte inferior del tubo.

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de praseodimio, que al ser tan higroscópico acaba formando una especie de melaza de color verde que se queda adherida al vidrio del tubo de ensayo.





Aquí tenemos el óxido mixto de praseodimio (III, IV) de color marrón negruzco, que es insoluble en agua. Se puede raspar y herbir en agua para que se forme un compuesto con un tamaño de partícula finísimo y un color prácticamente negro. Es un método perfectamente válido para cualquiera de los ensayos en los que hemos obtenido un Pr_6O_{11} terroso y con una coloración irregular. Vemos las imágenes de este procedimiento por el cual podemos homogeneizar el compuesto obtenido:



c) El óxido de praseodimio (IV)

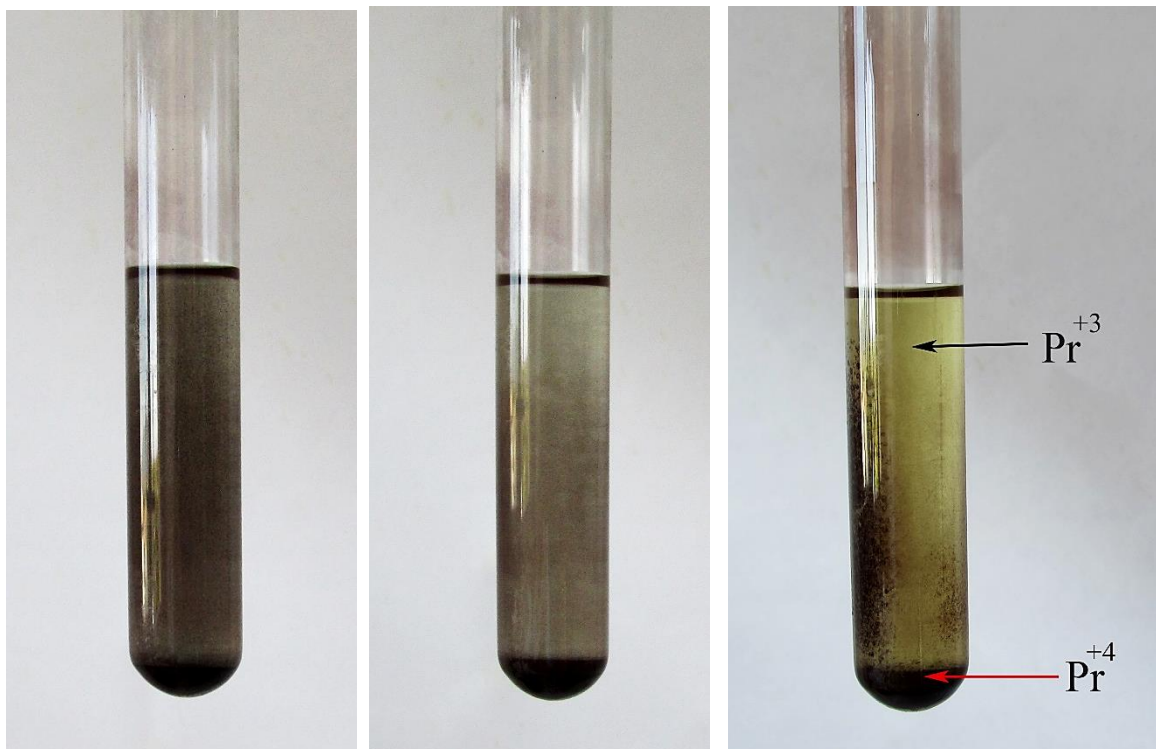
Para obtener el PrO_2 voy a seguir un sencillo procedimiento cuyas variantes analiza Kenneth John Hugues en su tesis doctoral⁷² donde describe cómo el Pr_6O_{11} provoca una desproporción con solvólisis que genera Pr^{+3} en disolución y PrO_2 (con Pr^{+4}) en forma de precipitado de color negro. Así la opción de hervir Pr_6O_{11} en ácido acético puro durante unos cuantos minutos permite que se forme una disolución de color verde vivo correspondiente al Pr^{+3} en tanto que el PrO_2 , de color negro, queda precipitado en el fondo del tubo de ensayo.

⁷² Hughes, K.J. (1964). A study of praseodymium dioxide prepared by acetic acid leaching. Purdue University ProQuest Dissertations & Theses.

El mecanismo de reducción del Pr^{+4} a Pr^{+3} supone la salida del oxígeno y la oxidación del Pr^{+3} a Pr^{+4} que permanece en el mismo retículo. El Pr^{+3} recién formado sale a la disolución quedando como acuocomplejo de color verde, mientras que el Pr^{+4} se va quedando como único ion del praseodimio en el compuesto insoluble⁷³. Los procesos de oxidación y reducción del praseodimio son complejos y variados de ahí que haya diversos estudios que parten de óxidos diferentes, que son viables precisamente por la interconversión entre los mismos. Así tenemos un acercamiento a lo que sucede en este caso a partir del Pr_7O_{12} , en una reacción genérica en la que cabe que se produzcan óxidos no-estequiométricos de tipo PrO_{2-x} aunque el estudio referenciado se ha llevado a cabo a alta temperatura y en condiciones muy diferentes⁷⁴.



Vemos algunas imágenes del proceso que he llevado a cabo en el laboratorio, donde he calentado Pr_6O_{11} en ácido acético al 98%, dentro de un tubo de ensayo, durante unos veinte minutos. El disolvente se ha coloreado de verde mientras que en el fondo tenemos el PrO_2 que es insoluble.



⁷³ Kang, Z.C., Eyring, L. (1988). The solvolytic disproportionation of mixed-valence compounds: I. Pr_7O_{12} . *Journal of Solid State Chemistry*, 75, 1, pp: 52-59.

⁷⁴ Inaba, H., Lin, S.H., Eyring, L. (1981). A kinetic study of the oxidation and reduction of praseodymium oxides: $(17)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (17-x)\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PrO}_{2-x}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 37, 1, pp: 58-66.



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

En este caso, la reacción entre el yodo y el praseodimio produce de forma mayoritaria el PrI_2 de color bronce⁷⁵ que se puede ver desde el mismo instante en el que el metal se pone en contacto con el no metal. Para obtener ambos compuestos, el triyoduro y el diyoduro, he hecho varios ensayos en condiciones estequiométricas para la obtención del PrI_3 y en exceso de praseodimio, para obtener PrI_2 siguiendo la reacción típica de los lantánidos.

El yoduro de praseodimio (III) es una sustancia cristalina e higroscópica de color verde⁷⁶ mientras que el yoduro de praseodimio (II) es de color marrón o bronce, de esta manera se pueden diferenciar perfectamente y resulta fácil identificarlos tras la reacción. Habitualmente la síntesis de los haluros de los lantánidos se logra a partir de la ruta del «cloruro de amonio»⁷⁷ 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. Como el praseodimio que tengo viene en trozos relativamente gruesos y compactos, he decidido obtener también limaduras para llevar a cabo la reacción con el metal en diferentes texturas.

Las reacciones implicadas en la obtención del PrI_2 y del PrI_3 son las siguientes⁷⁸:

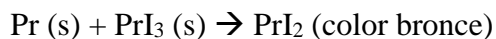
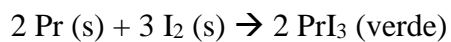


⁷⁵ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-82.

⁷⁶ Perry, D.L., op.cit. p. 340.

⁷⁷ 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.

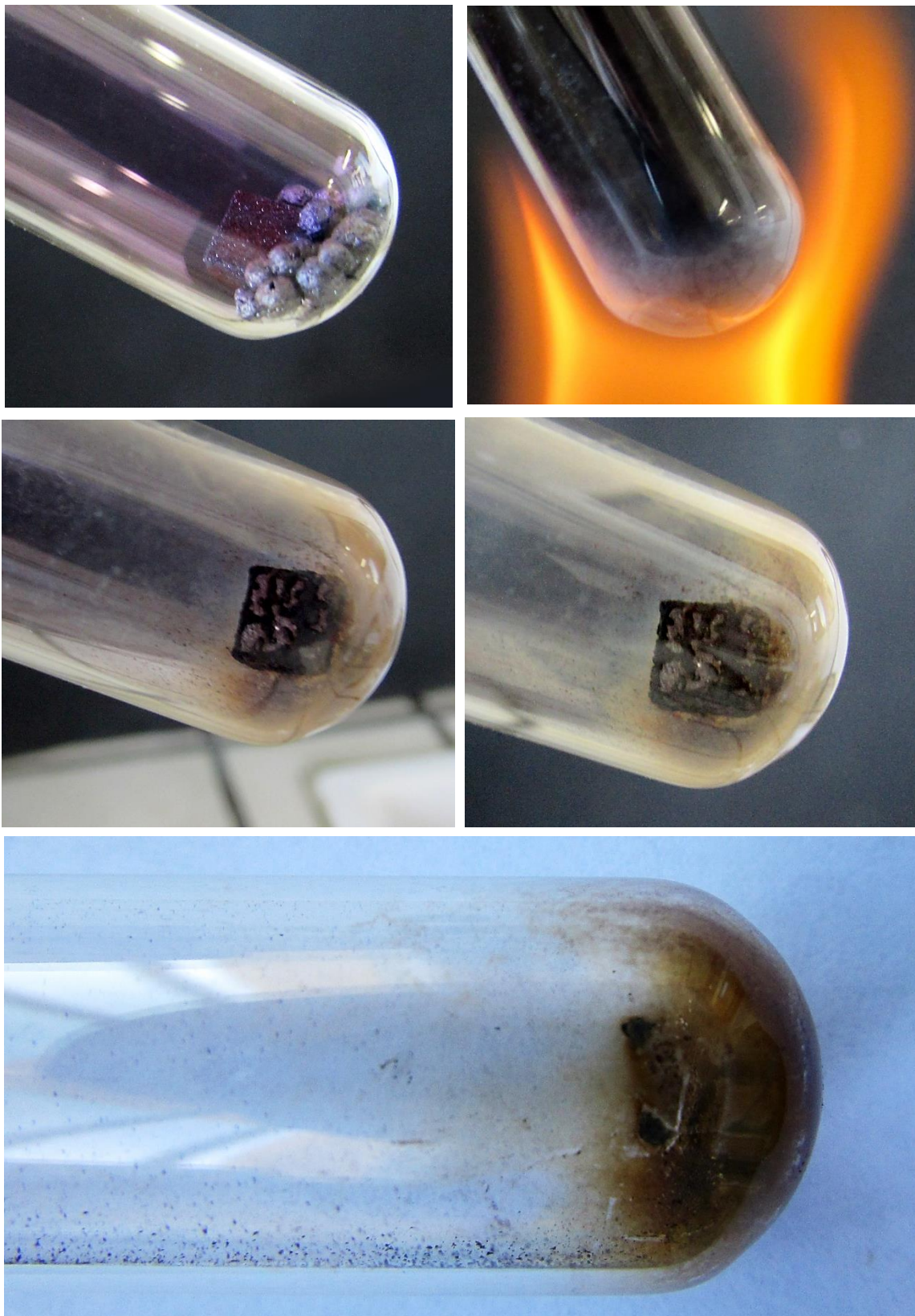
⁷⁸ Cotton, S. (2006). Op.cit.pp: 26-28.



Reacción estequiométrica respecto a la formación de PrI₃ con el Pr en un solo bloque

Para ello calentaré un cubito de praseodimio de 0.14g, al que he raspado la superficie para que el metal esté completamente expuesto a la acción de unos 0.38g de yodo. La reacción entre el yodo y el praseodimio, al igual que ocurría con otros lantánidos, se produce de forma instantánea nada más entrar ambos compuestos en contacto. Evidentemente es una formación superficial de PrI₂ de color bronce pero es muy evidente si se pone atención sobre las caras del cubo. Desde el punto de vista académico resulta muy atractivo, al ser una reacción superficial que se produce de forma instantánea, sin calentar. Sin embargo, a medida que he calentado, no se ha producido ningún compuesto de color verde correspondiente al PrI₃, que era el esperado, y de hecho, la cantidad del PrI₂ es despreciable y completamente superficial, adherida al cubo como podemos comprobar en las imágenes.

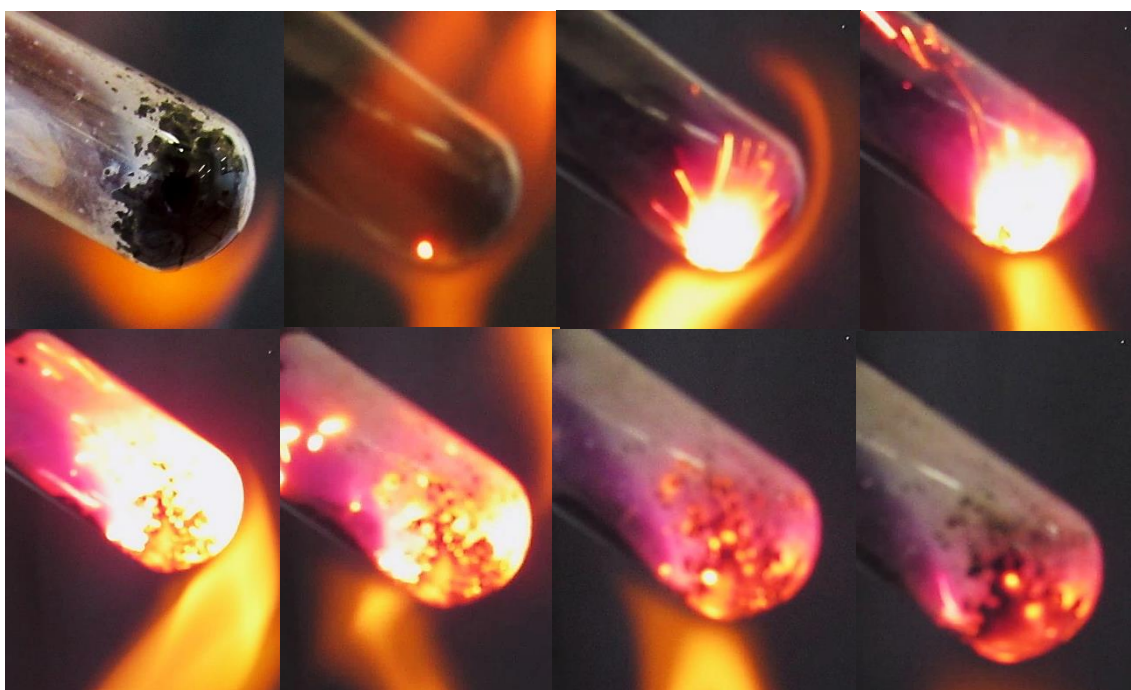


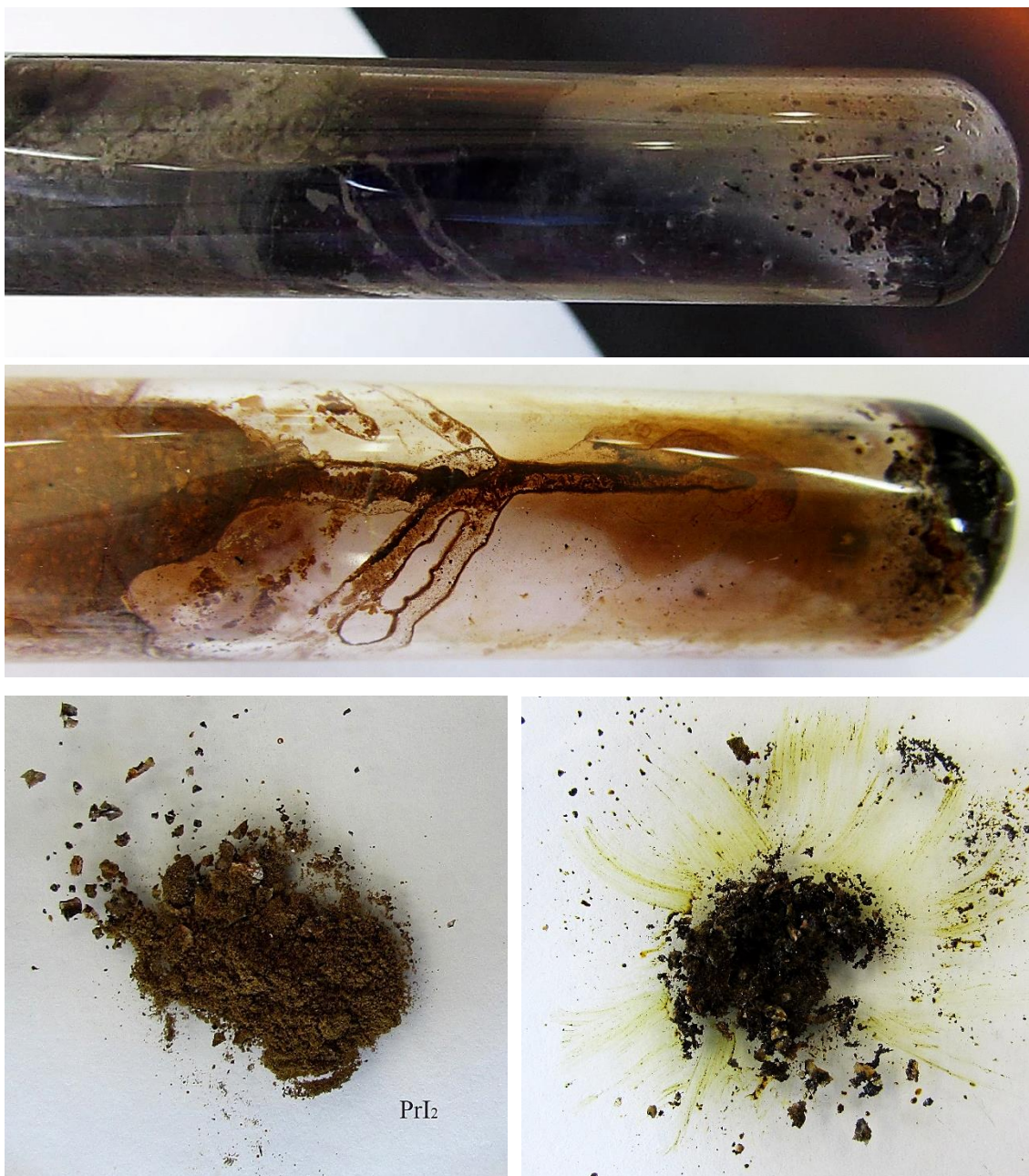


Vemos que el color del compuesto obtenido, purulento y adherido a las paredes del tubo es marrón, y por tanto es PrI_2 . Su cantidad es tan pequeña que ni siquiera he podido raspar nada para sacarle una fotografía.

Reacción estequiométrica respecto a la formación de PrI_3 con el Pr en raspaduras

En este caso, usando unas cantidades semejantes a la del ensayo anterior, se produjo una reacción plena con obtención únicamente de PrI_2 a pesar de que las cantidades eran estequiométricas respecto a la reacción de formación del PrI_3 . Debido a que el metal presenta una mayor superficie expuesta, la reacción es violenta y se observa la aparición de una luz interior por la exotermia de la reacción. Lamentablemente la cámara no ha captado el momento con nitidez, pero merece la pena desde el punto de vista químico. Precisamente por esa mayor superficie disponible, no se aprecia con tanta claridad la reacción de contacto entre el metal y el yodo, que es tan evidente en el caso anterior.



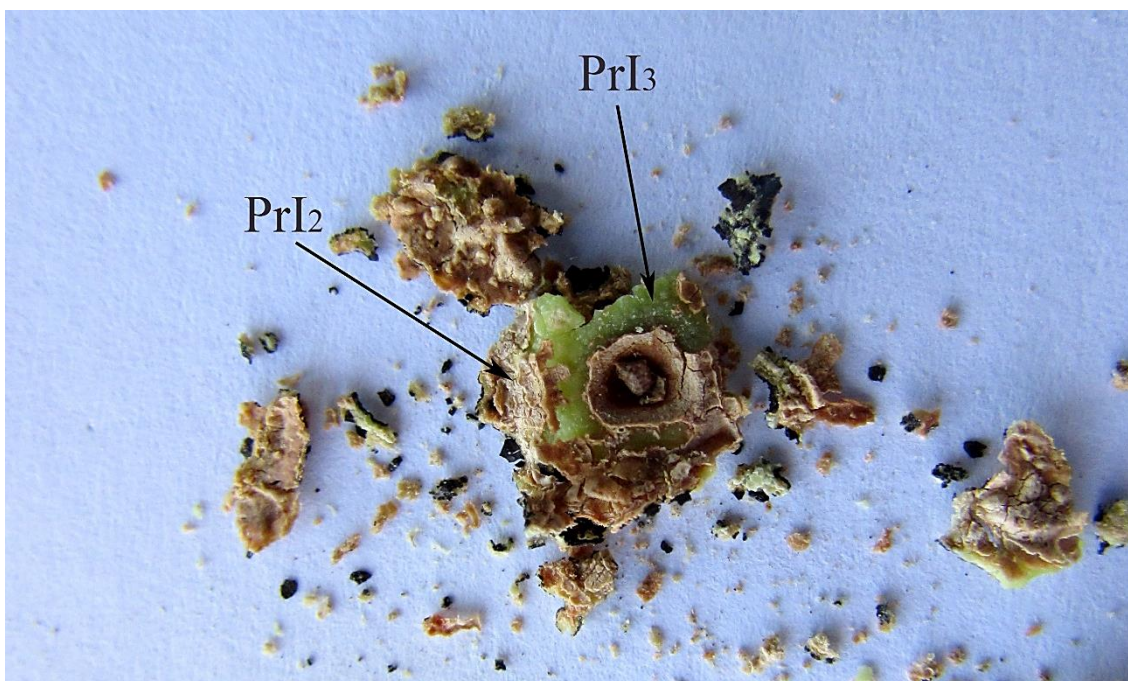


Tras raspar el fondo se extrae el yoduro de praseodimio (II) obtenido de color marrón. El compuesto se degrada rápidamente nada más exponerse directamente a la atmósfera, se oscurece y humedece. Probablemente el ennegrecimiento se produce por la formación de Pr_6O_{11} al contacto con el oxígeno, aunque las trazas verdes que se ven sobre el vidrio de reloj indican la presencia de Pr^{+3} que bien pudiera proceder de pequeñas cantidades de PrI_3 que se han visibilizado gracias al agua absorbida por el compuesto. Hay que considerar que en estos experimentos llevados a cabo sin control de temperatura y en contacto con el aire, es normal que ambas especies aparezcan juntas en mayor o menor proporción, como de hecho se comprobará en la última de las experiencias que he llevado a cabo tratando de dar con el PrI_3 de color verde, al menos de forma testimonial.

Reacción entre el Pr (en cubo y limaduras) con defecto de yodo

Es curioso que el PrI_3 aparezca cuando he elegido unas proporciones con el yodo en una cantidad por debajo de la estequiométrica, precisamente la que habría que esperar para que se produjera el PrI_2 . Así a una cantidad de 0.65g de Pr, que se encontraba tanto en cubo compacto como en limaduras, le he añadido una cantidad de 1g de yodo y he calentado en el tubo de ensayo a la llama del mechero de alcohol. El extraer el resultado sobre una hoja de papel, vemos que aparecen los dos compuestos.

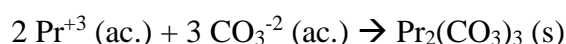




K) CARBONATO DE PRASEODIMIO (III)

El carbonato de praseodimio (III) es un compuesto insoluble de color verde claro y que precipita como octahidrato⁷⁹, por lo que tenemos $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tanto en el texto de D. L. Perry como en el de W. Haynes se hace referencia al aspecto sedoso del brillo del compuesto. El color verde se aprecia sobre un fondo blanco y es bastante delicado. La formación del $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de Pr^{+3} sobre una disolución saturada de Na_2CO_3 en agua destilada⁸⁰. 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.

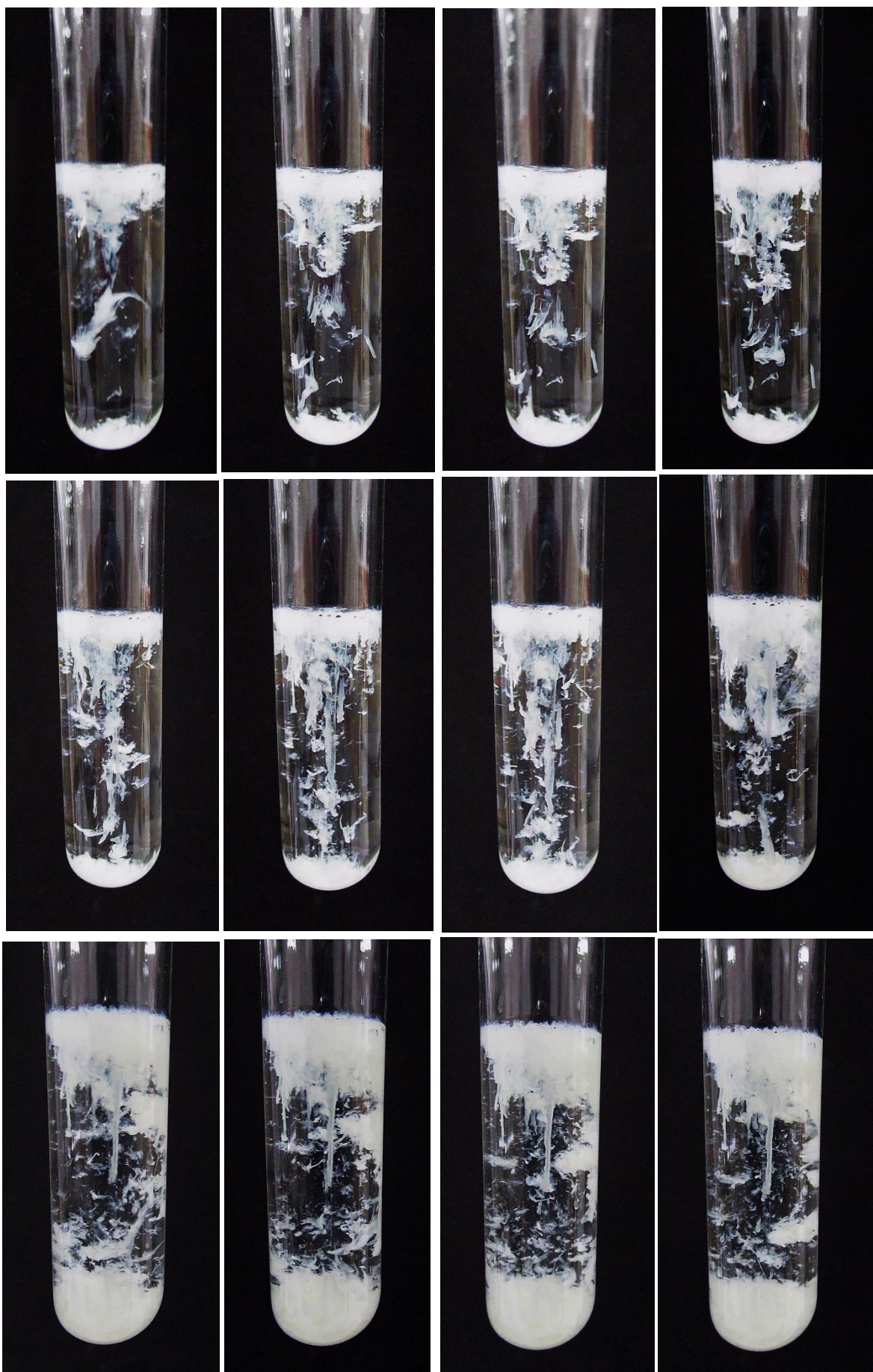
La reacción de precipitación del $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$, sin considerar la hidratación del metal en su esfera de coordinación, es la siguiente:



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 Pr^{+2} sobre la disolución concentrada de carbonato de sodio.

⁷⁹ Perry, D.L., op.cit. p. 339.

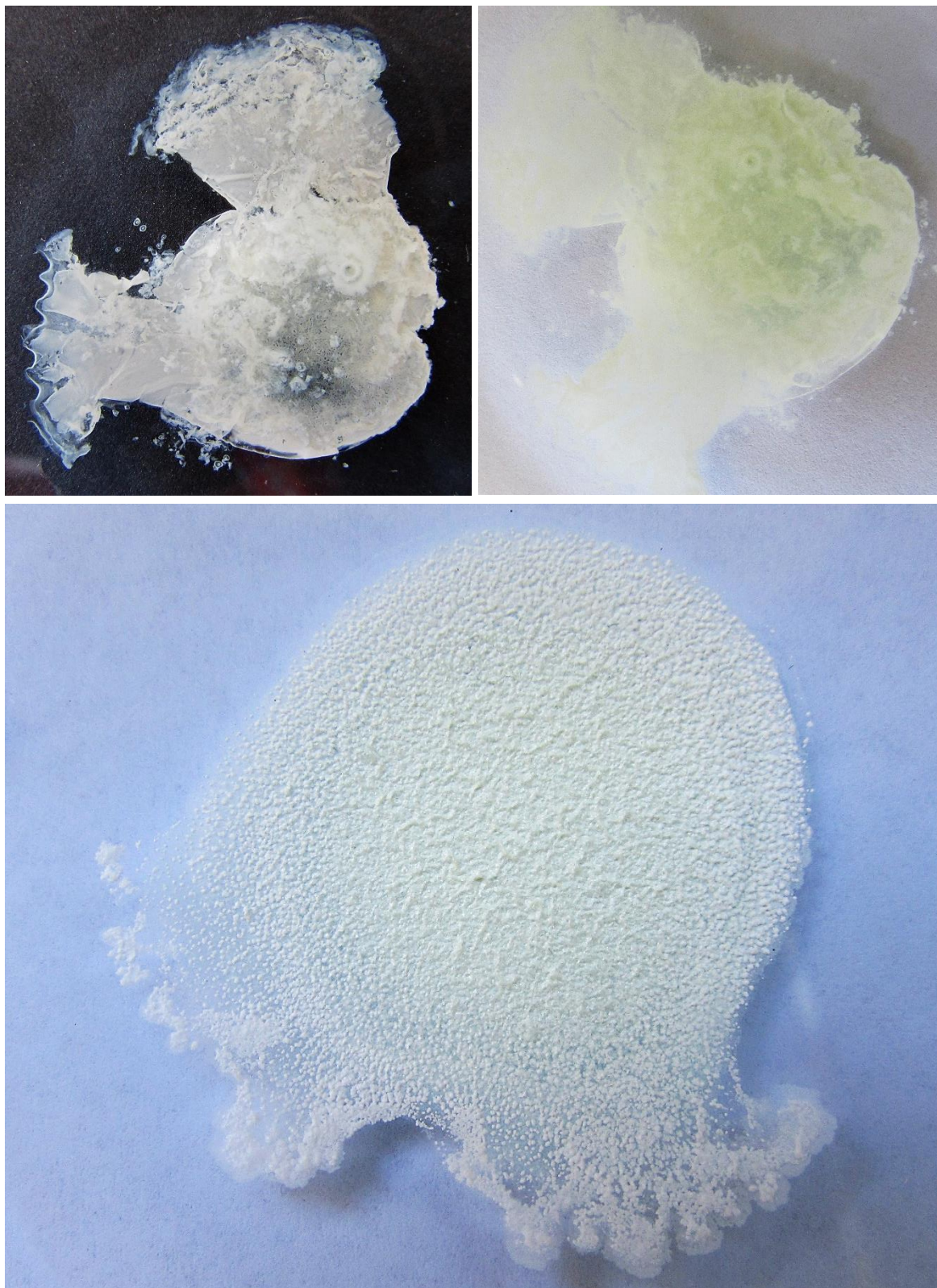
⁸⁰ Para ver los compuestos análogos de holmio y erbio: Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. Asian Journal of Chemistry, 19, 3, pp: 1883-1887.





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





En todos los casos, merece la pena comparar cómo cambia el color percibido al variar el fondo de negro a blanco. El tono verde pálido, con ciertos visos amarillentos, se aprecia muy bien cuando el fondo es blanco, mientras que parece mucho más blanco cuando el fondo es negro (como por otra parte es lógico).

L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE PRASEODIMIO (III)

El sulfuro de praseodimio (III) se describe como un polvo de color amarillo dorado⁸¹, aunque algunos suministradores lo describen como un polvo de color verde oscuro⁸² y otros como gris negruzco⁸³, por lo que encontramos la misma variabilidad de tonos que en otros compuestos semejantes de los lantánidos. 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 Pr⁺³, sobre todo en condiciones acuosas.

a) Poniendo en contacto el Pr⁺³ con Na₂S

Los cambios observados al poner una escama de Na₂S sobre un poco de disolución ácida de Pr⁺³ procedente de la disolución del metal con ácido nítrico son prácticamente idénticos a los observados con otros lantánidos aunque aquí sí hay un color verde muy dominante. Se va disolviendo S⁻², que en 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 gris verdoso que va intensificando su color a medida que transcurren los minutos. La mera sucesión de colores (que casan con los que se indican en la bibliografía o que dan los proveedores) evidencia que hay más de un compuesto y probablemente tengamos sulfuros de praseodimio entre ellos. Según los proveedores el Pr₂S₃ es insoluble en agua, pero soluble en ácido⁸⁴. A medida que el pH va subiendo por la emisión de H₂S aumenta la posibilidad de que vaya precipitando el sulfuro de praseodimio (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 praseodimio no estequiométricos según algunas investigaciones, aunque las condiciones de síntesis de la referencia sean diferentes y se tenga holmio en vez de praseodimio⁸⁵.

De cualquier forma, al llevar a cabo el experimento, se aprecia la formación de un precipitado de color gris verdoso bastante oscuro, que se va volviendo verde y algo más claro con el tiempo. He comprobado que a lo largo de todo el proceso el pH

⁸¹ Childs, G.E., Ericks, L.J., Powell, R.L. (1973). Thermal Conductivity of solids at Room Temperature and Below, Monograph 131. National Bureau of Standards. EEUU. p. 499.

⁸² <https://www.samaterials.com/praseodymium/2649-praseodymium-sulfide-pr2s3-powder.html>
<https://heegermaterials.com/sulfide-powders/2182-praseodymium-sulfide-pr2s3-cas-12038-13-0.html>
 (Consultados 15/09/24)

⁸³ <https://cgmaterial.com/products/praseodymium-sulfide-powder-pr2s3-cas-no-12038-13-0>
 (Consultado el 15/09/2024)

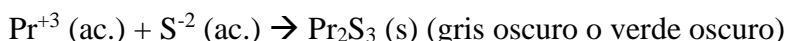
⁸⁴ *Ibíd.* (Consultado el 15/09/2024)

⁸⁵ Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RESx (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
 Cf. Marin, C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.

permanece ácido. Es probable que el “Pr₂S₃” 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 Pr⁺³ en forma de hidróxido a lo largo del tiempo, algo que se acomoda bien con el color final observado.

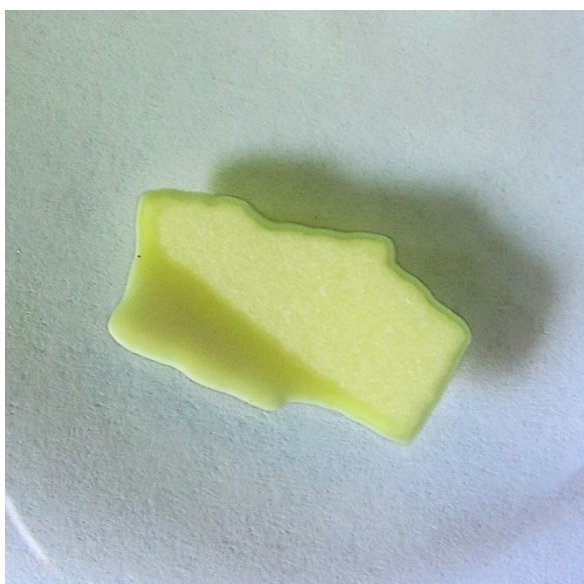
La síntesis descriptiva propuesta tampoco es extraña, ya que una forma habitual de preparar los sulfuros de los lantánidos consiste en someter el catión trivalente al H₂S (g) para formar el sulfuro estequiométrico correspondiente⁸⁶.

La reacción de precipitación del Sm₂S₃ sería supuestamente:



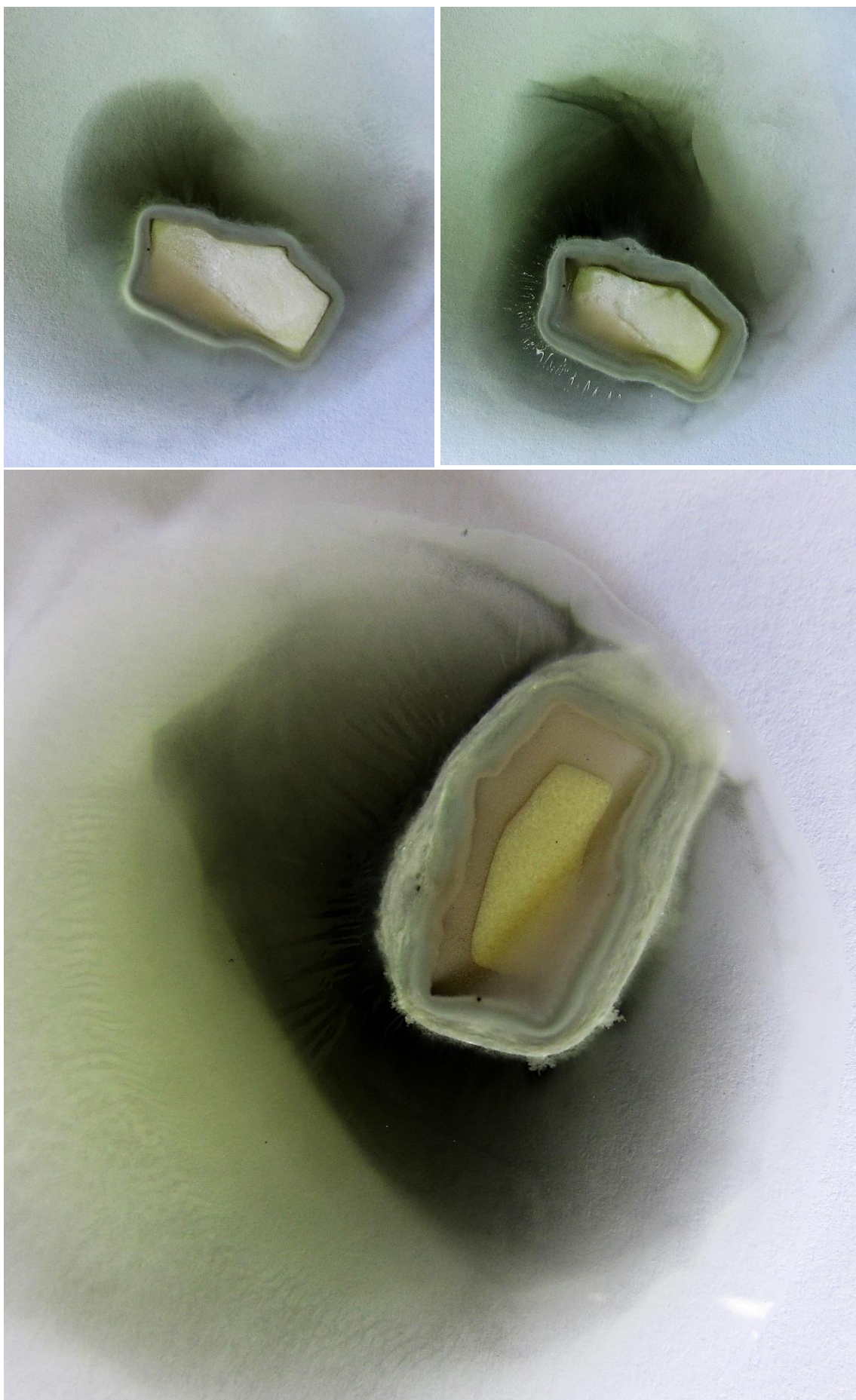
Aunque esta vía de formación fugaz del sulfuro de praseodimio (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente⁸⁷, nos permite hacernos una idea del color gris resultante. A lo largo del día se han formado precipitados de varios colores, entre los que destaca el verde. Todos ellos podrían considerarse Pr₂S₃ atendiendo sólo a la descripción dada por algunos proveedores, ya que encontramos el verde oscuro, el color gris oscuro y toda la gama intermedia entre ambos.

Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del “Pr₂S₃” donde sobre la disolución de praseodimio 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 satisfactorias desde el punto de vista visual (no desde el olfativo, claro).



⁸⁶ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.

⁸⁷ Moeller, T. Op.cit. p. 92





b) Por calentamiento de los dos elementos

He llevado a cabo la reacción entre ambos elementos en un tubo de ensayo abierto y no he obtenido resultado alguno. El metal queda prácticamente ileso y sin signos de reacción en su superficie. Por ello decidí llevar a cabo la reacción en un crisol cerrado, con una cantidad de azufre ligeramente superior a la estequiométrica. Entonces se produce en gran cantidad el Pr_2S_3 de color amarillo dorado.

Las reacciones asociadas correspondientes serían⁸⁸:



He utilizado 1.95g entre un cubo y las limaduras de praseodimio y una cantidad de azufre ligeramente por encima de 0.66g. He dejado que la reacción se lleve a cabo durante una hora en la vitrina y esperé hasta el día siguiente para levantar la tapa del

⁸⁸ Moeller, T. op.cit. p. 90.

crisol. La reacción parece haberse llevado a cabo en muy buena proporción como vemos en las imágenes.

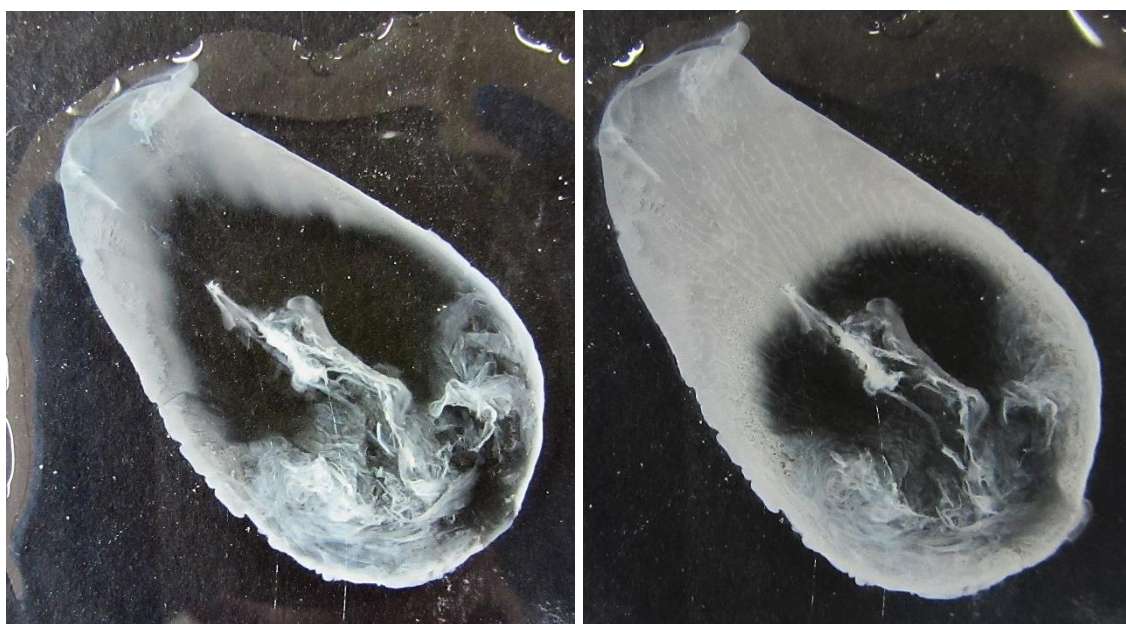


M) FOSFATO DE PRASEODIMIO

El fosfato de praseodimio (III) es un compuesto de color verde⁸⁹ Para precipitar el fosfato de praseodimio (III) voy a añadir unas gotas de disolución de Pr^{+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 PrPO_4 , que nada más formarse tiene un aspecto blanco que verdea a medida que se condensa. Su producto de solubilidad a 25°C presenta un valor⁹⁰ de $10^{-24.6}$ 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 $[\text{PrH}_2\text{PO}_4]^{+2}$, $[\text{PrHPO}_4]^{+1}$, $[\text{Pr}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$ e incluso PrPO_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 lantano⁹¹, no siendo muy diferente para el resto de metales y en concreto para el fosfato de praseodimio⁹². La reacción de precipitación principal será:



Vemos algunas imágenes de la formación del fosfato de praseodimio (III) obtenido al añadir unas gotas de disolución ácida de Pr^{+3} sobre una disolución de fosfato de sodio en un vidrio de reloj:

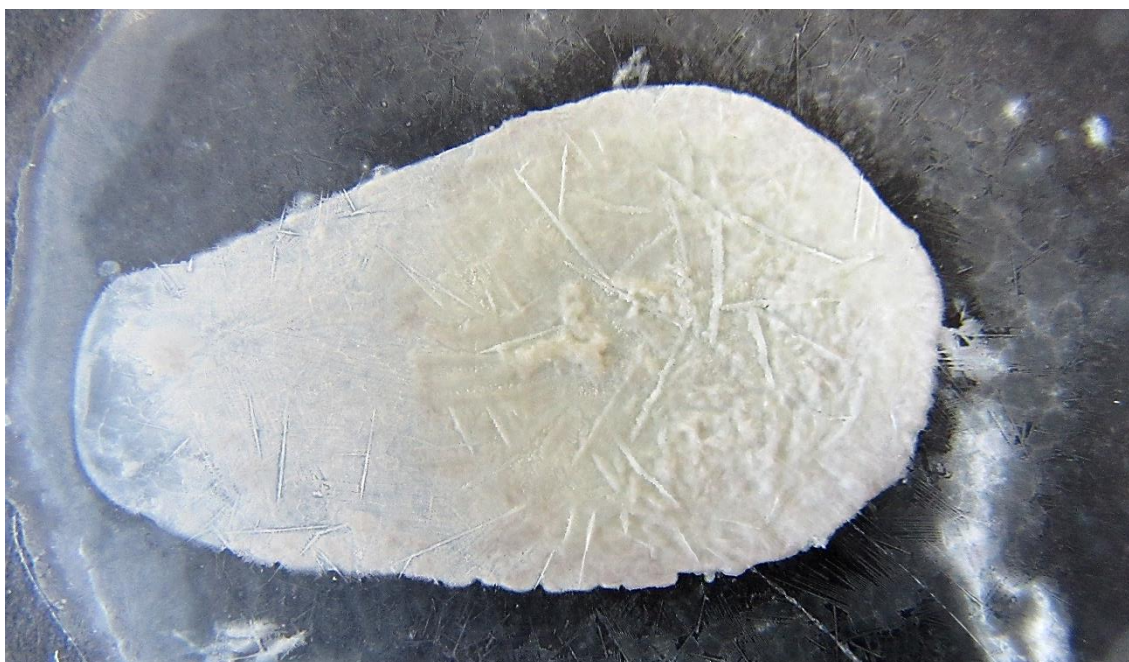
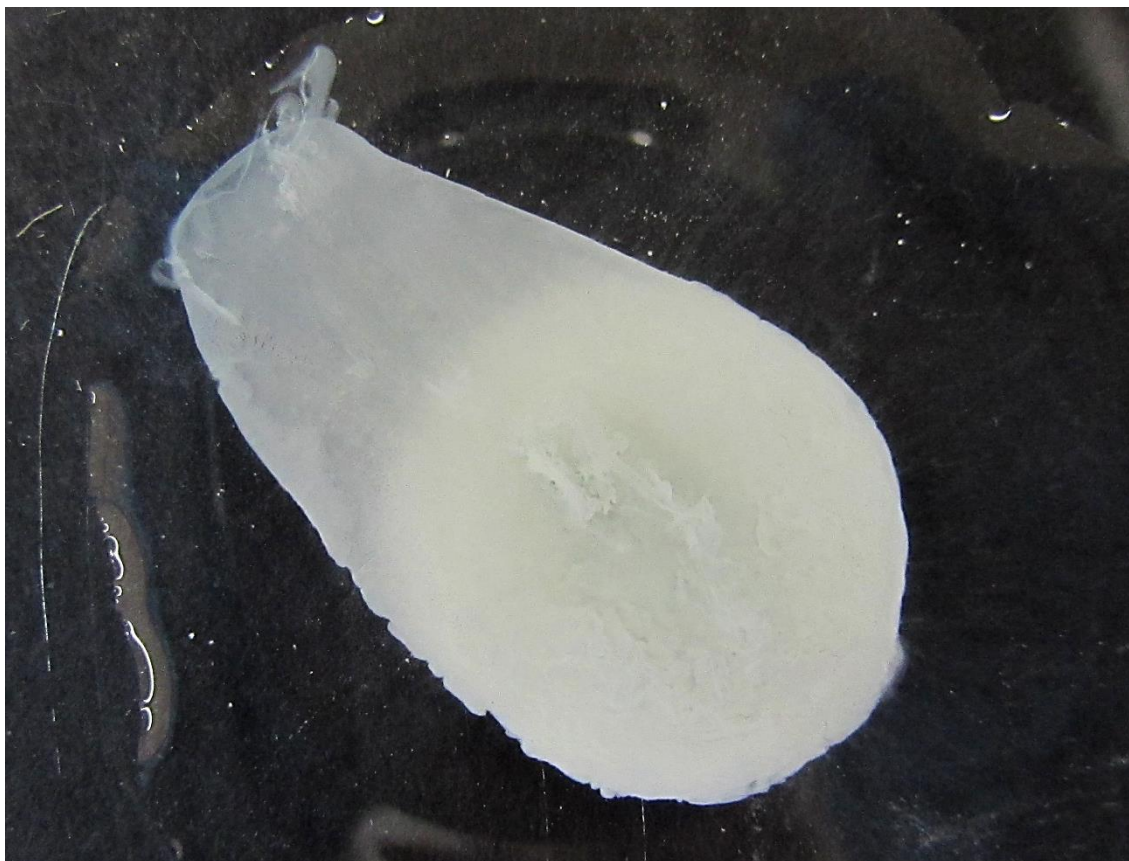


⁸⁹ Perry, D.L., op.cit. p. 340.

⁹⁰ 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. 32.

⁹¹ 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.

⁹² Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO_4 , HoPO_4 , TmPO_4 , and LuPO_4 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 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 equilibrio⁹³ 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 PrPO_4 contenga también una cierta cantidad de $\text{Pr}_2(\text{HPO}_4)_3$ y de $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Ñ) LUMINISCENCIA DEL PRASEODIMIO (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 excepción⁹⁴ del La^{+3} (f^0) y del Lu^{+3} (f^{14}) 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 esperar⁹⁵ al ver que sólo está ausente en los cationes con f^0 y f^{14} . En el caso particular del $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ no parece observarse ninguna fluorescencia visual, como ya he indicado anteriormente⁹⁶.

En el resto de compuestos parece apreciarse una fluorescencia rosácea débil, considerando siempre que estoy interpretando un cambio de luz visualmente, lo que siempre es engañoso. Según algunos textos los compuestos del praseodimio no exhiben fluorescencia visible cuando están muy puros⁹⁷, pero ciertamente hay una fluorescencia rosada en los compuestos que he obtenido, muy parecida a la de otros lantánidos, pero que siempre es cuestionable dado el carácter tan básico de estas experiencias.

Aquí vemos la fluorescencia de algunos de los compuestos del praseodimio:



Oxalato de praseodimio (III)

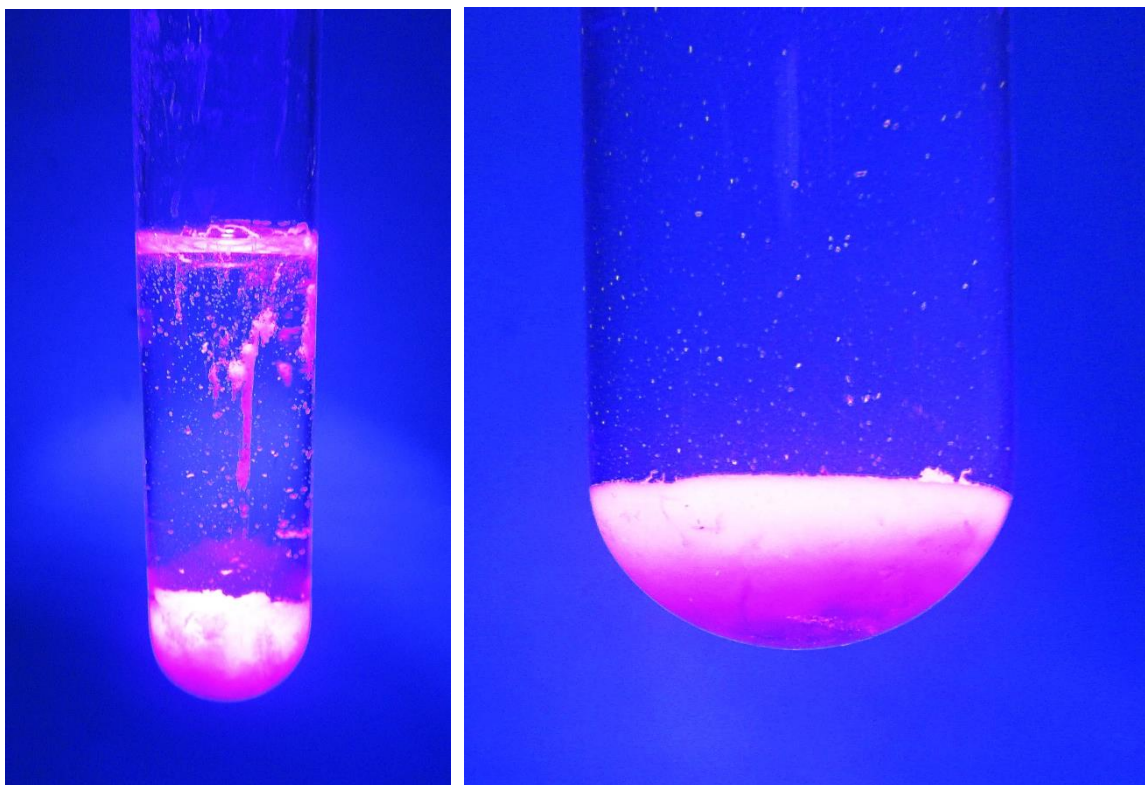
⁹³ Han, K. Op.cit. p. 2.

⁹⁴ Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

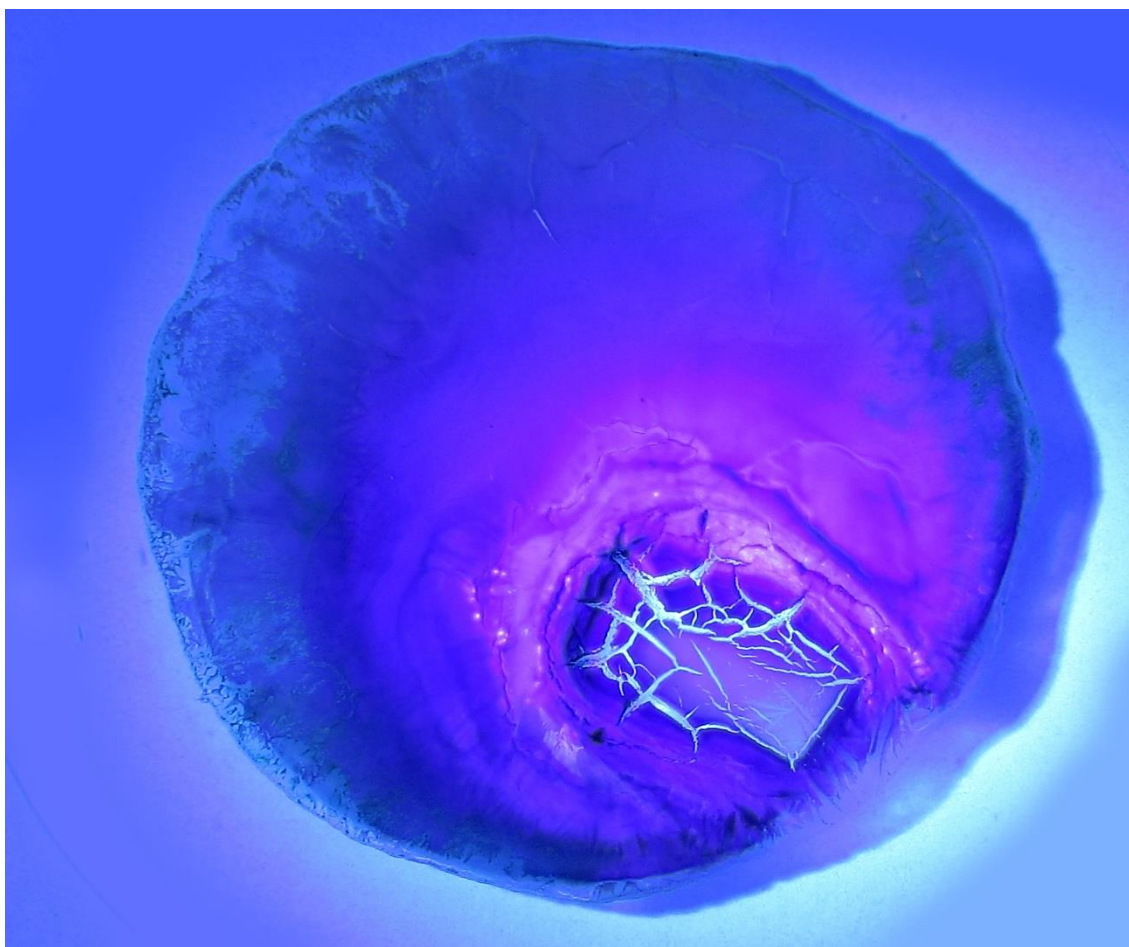
⁹⁵ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.

⁹⁶ Sinha, S. P. Op.cit. p. 452.

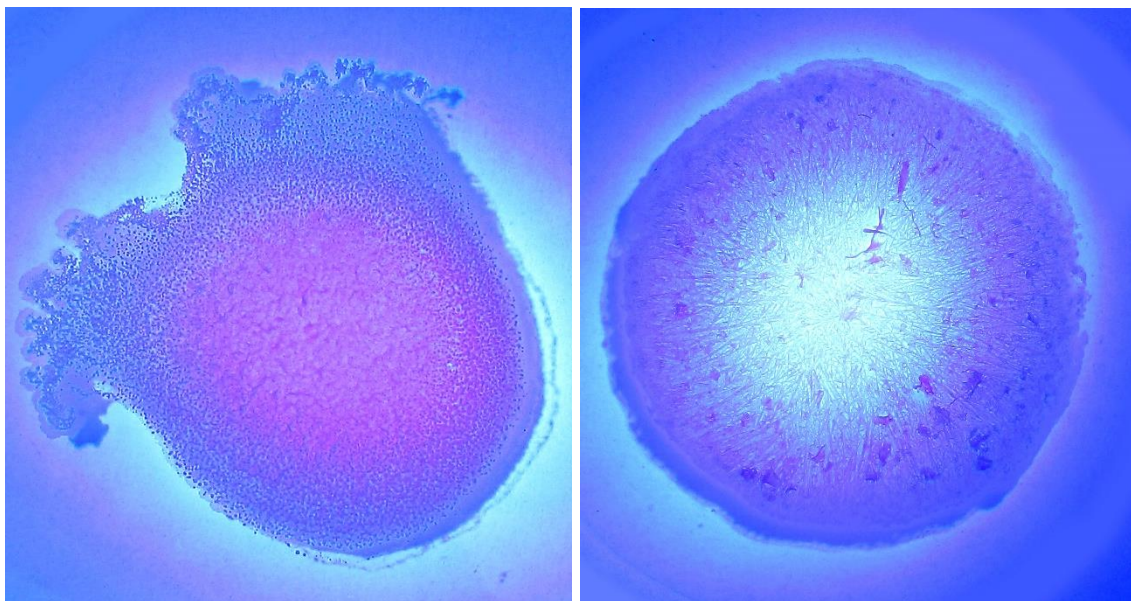
⁹⁷ El'yashevich, M.A. (1953). Spectra of the rare earths. Book 2. Washington, EEUU: United States Atomic Energy Commission, p. 514



Oxalato de praseodimio (III)

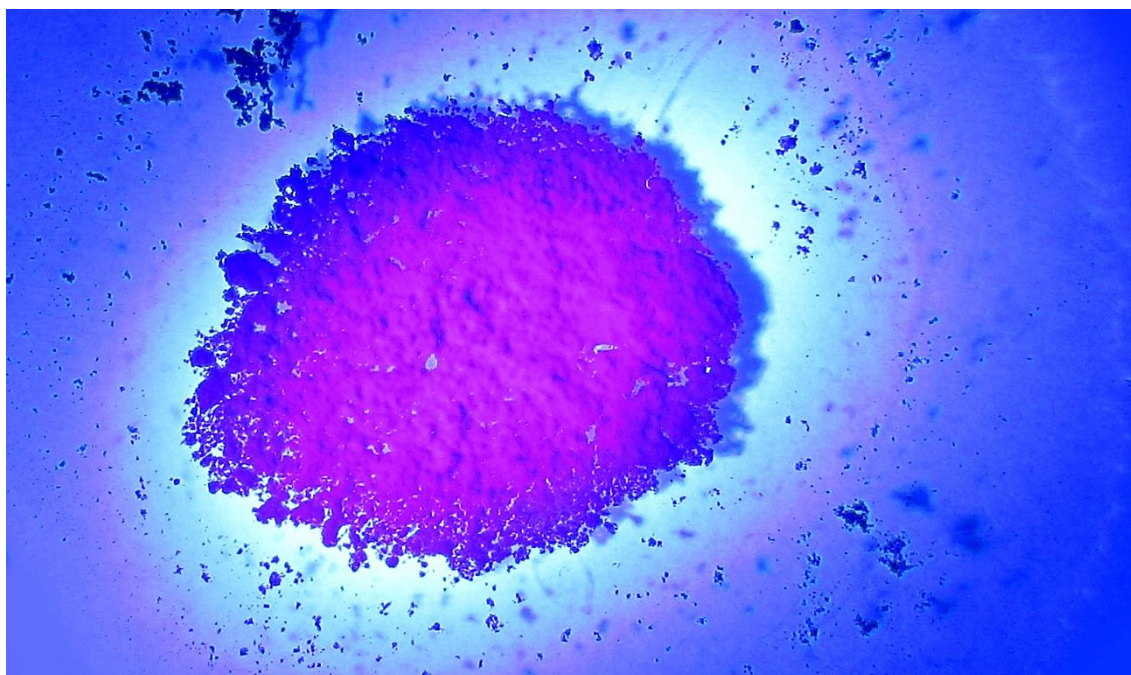


Sulfuro de praseodimio (III)



Carbonato de praseodimio (III)

Hidróxido de praseodimio (III)



Óxido de praseodimio (III)

En esta última imagen, donde tenemos el óxido de praseodimio (III) se ve, sobre la pantalla del ordenador, aunque ocurriría otro tanto sobre papel, una de las ilusiones ópticas más fascinantes, la cromostereopsis⁹⁸, donde el color rosa o fucsia se aprecia por encima del color azul del fondo. Es una imagen plana en la que sin embargo cada color se ve como si estuviera en un plano diferente, en general los colores rojos se interpretan como si estuviesen más cerca del espectador que los azules lo que provoca que la imagen cobre una tridimensionalidad que no tiene.

⁹⁸ Thompson, P., May, K., Stone, R. (1993). Chromostereopsis: a multicomponent depth effect?. Displays, 14, 4, pp: 227-234.

CONCLUSIONES

El praseodimio es uno de los lantánidos más apropiados para ser usado en las prácticas de laboratorio de las Enseñanzas Medias y Bachillerato. La razón principal es el color verde que posee la mayoría de sus compuestos, con mayor o menor intensidad, pero, en cualquier caso, siempre apreciable. No obstante, resulta obvio que esa persistencia de color hace que no tenga mucho sentido dedicar una serie larga de ensayos al elemento, aunque la accesibilidad del Pr_6O_{11} y del PrO_2 (ambos de color marrón oscuro o negro) permitan introducir cambios interesantes. De hecho, partir del Pr_2O_3 verde para obtener el Pr_6O_{11} , simplemente por calentamiento, es muy interesante, tanto por la evidencia de la reacción como el hecho de que permite introducir el concepto de óxido mixto desde un punto de vista teórico y práctico. En particular la interconversión posible entre el Pr_2O_3 y el Pr_6O_{11} sería una reacción de gran atractivo pedagógico si las condiciones de temperatura fueran más controlables. No estoy seguro de que pudiera repetirse el resultado sin un control riguroso de la temperatura, pero sí sería recomendable

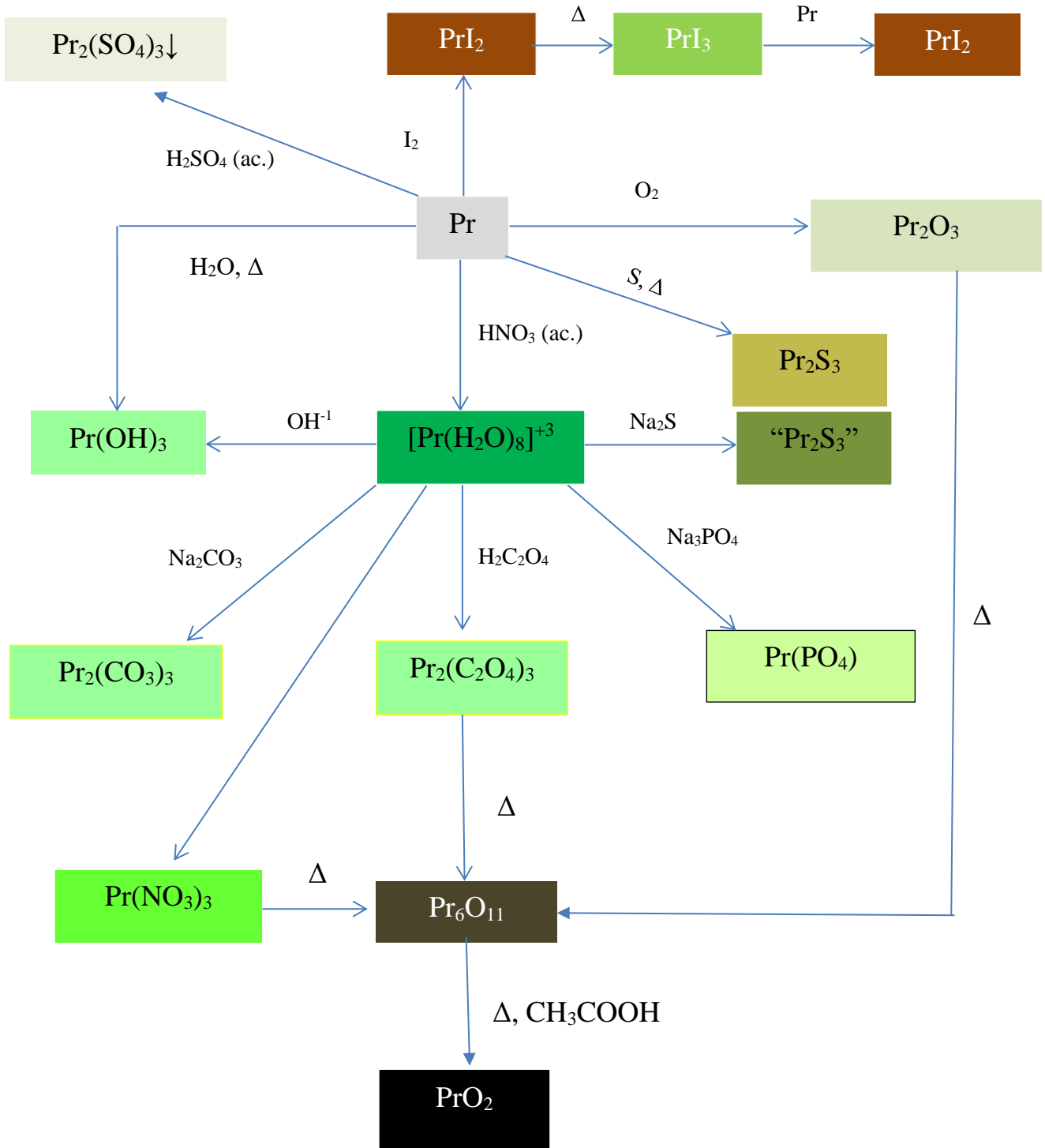
De entre todos los compuestos, el nitrato de praseodimio (III) fue el que presentaba una tonalidad verde más intensa, y esto, junto con la interesante reacción de descomposición térmica del nitrato de praseodimio (III), para obtener el óxido mixto de praseodimio (III), de color negro, hace que disolver el metal en ácido nítrico, obtener el nitrato correspondiente y descomponerlo para obtener el Pr_6O_{11} sea la cadena de reacciones más apropiada. Al margen de ello, obviamente, tiene el interés de ser un metal poco habitual, con el que aprender y trabajar.

Como ocurrió con el tulio, la reacción entre el praseodimio y el yodo tiene un gran atractivo visual y pedagógico. Permite estudiar la formación del yoduro de praseodimio (III) al mismo tiempo que la propia sublimación del yodo, ya de por sí espectacular, dejando en la parte superior del tubo cristales de brillo metálico por sublimación inversa. Por otra parte, se pueden interpretar químicamente los vaivenes entre PrI_3 de color verde pistacho y PrI_2 de color marrón bronce. La reacción de síntesis del Pr_2S_3 por calentamiento de azufre y praseodimio en un crisol de porcelana es muy interesante, precisamente por el uso del crisol y porque, en este caso sí hay una gran diferencia entre el color del azufre tostado y el del compuesto buscado, que tiene un tono dorado muy evidente.

El resto de reacciones sigue la línea típica de los lantánidos, con compuestos poco coloreados y muy semejantes entre sí. La obtención del $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ es curiosa por producirse a la vez que se solubiliza el metal, pero no es un experimento con peso suficiente para incorporarlo a las prácticas.

Por otra parte, y según los estudios llevados a cabo hasta el momento, una ventaja que presenta del praseodimio 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 praseodimio que he usado en esta investigación básica:



BIBLIOGRAFÍA

- Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.
- Balboul, B. A.A., et al. (2022). Impacts of decomposition Atmosphere on Surface Properties and Crystal Structure Characteristics of Praseodymia. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65, 10, pp: 195-202.
- 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.
- Childs, G.E., Ericks, L.J., Powell, R.L. (1973). *Thermal Conductivity of solids at Room Temperature and Below*, Monograph 131. National Bureau of Standards. EEUU.
- Clifford, A.F., Faeth, P.A. (1961). The Infrared Spectra of Praseodymium Oxide and Praseodymium Carbonate. En Joseph F. Nachman, Charles E. Lundin (Ed.), *Proceedings of the second conference on rare earth research*. Nueva York, EEUU: Gordon and Breach.
- 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.
- De Almeida, L., Grandjean, S., Vigier, N., Patisson, F. (2012). New insights on the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide (III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 31, pp: 4986-4999.
- 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.
- El'yashevich, M.A. (1953). *Spectra of the rare earths*. Book 2. Washington, EEUU: United States Atomic Energy Commision.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-A guide to the elements*. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press.
- Gazulla, M.F., Ventura, M.J., Andreu, C., Gilabert, J., Orduña, M., Rodrigo, M. (2019). Praseodymium oxides. Complete characterization by determining oxygen content. *Microchemical Journal*, 148, pp: 291-298.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). *Chemistry of the Elements*. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2004). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press. Libro electrónico.
- 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.
- 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.
- Hughes, K.J. (1964). *A study of praseodymium dioxide prepared by acetic acid leaching*. Purdue University ProQuest Dissertations & Theses.
- Inaba, H., Lin, S.H., Eyring, L. (1981). *A kinetic study of the oxidation and reduction of praseodymium oxides: $(17)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (17-x)\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PrO}_{2-x}$* . Journal of Solid State Chemistry, 37, 1, pp: 58-66.
- Kang, Z.C., Eyring, L. (1988). *The solvolytic disproportionation of mixed-valence compounds: I. Pr_7O_{12}* . Journal of Solid State Chemistry, 75, 1, pp: 52-59.
- 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. (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.
- Melnikov, P., Arkhangelsky, I.V., Nascimento, V.A. et al. (2018). *Thermal decomposition of praseodymium nitrate hexahydrate $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* . J Therm Anal Calorim 133, 929–934.
- 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.
- Plewa, J., Jüstel, T. (2013). *Reversible Thermal Decomposition of Pr_6O_{11} and Tb and Tb_4O_7 in Air*. REEC. Poster.
- Pyles, K.C. (1970). *Studies of Rares Earth Acid Oxalates*. Masters Theses. 4022 <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>.
- Santos, S.F., França, S.C.A., Ogasawara, T. (2011). *Preparation and characterisation of pigments based on mica coated with rare earth oxides*. Coloration Technology, 127, 5, pp: 310-313.
- 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.
- Sinha, S. P. (1983). *Systematics and the Properties of the Lanthanides*. Dordrecht, Países Bajos: D. Reidel Publishing Company.

- 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.
- Thompson, P., May, K., Stone, R. (1993). Chromostereopsis: a multicomponent depth effect?. *Displays*, 14, 4, pp: 227-234.
- Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RESx (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
- Treu, B. L. et al. (2011). Thermal Decomposition Behavior of Praseodymium Oxides, Hydroxides, and Carbonates. *Neorganicheskie Materialy*, 47, 9, pp. 974 – 978.
- Wilfong, R.L., Domingues, L.P., ; Furlong , L.R. (1962). Thermal Decomposition of Five Salts of Praseodymium, Neodymium, and Samarium. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines.
- 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://en.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/praseodym/>

<https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/praseodymium/chemistry.html>.

Para el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$:

[https://www.attelements.com/praseodymium-order/praseodymium-sulfate-octahydrate-powder,-pr2\(so4\)3.8h2o.html](https://www.attelements.com/praseodymium-order/praseodymium-sulfate-octahydrate-powder,-pr2(so4)3.8h2o.html)

<https://rareearth.alfa-chemistry.com/product/praseodymium-sulfate-cas-13510-41-3-314502.html>

Para el $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$:

<https://www.fishersci.be/shop/products/praseodymium-iii-nitrate-hydrate-99-9-reo-thermo-scientific/11317647>

https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB9445006_EN.htm

Para el Pr_2O_3 :

https://nanografi.com/blog/applications-of-praseodymium-oxide/?srsltid=AfmBOoopC7a1UDrgRLqs2jj0jgS7Uq8naQM7bh-_CWyA3p_SoWnD35iq

Para Pr_2S_3 :

<https://www.samaterials.com/praseodymium/2649-praseodymium-sulfide-pr2s3-powder.html>

<https://heegermaterials.com/sulfide-powders/2182-praseodymium-sulfide-pr2s3-cas-12038-13-0.html>

<https://cgmaterial.com/products/praseodymium-sulfide-powder-pr2s3-cas-no-12038-13-0>

Para el H_2SO_4 :

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