

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

**Autor:** Martínez-Troya, D.<sup>1</sup>

### RESUMEN

Siguiendo el estudio de los lantánidos, en este artículo se explora la utilidad pedagógica de usar óxido e hidróxido de samario 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 oxalato y el carbonato de  $\text{Sm}^{+3}$  y se descompone térmicamente el nitrato hasta obtener el óxido de samario. Además se sintetizan el sulfuro de samario a partir del catión  $\text{Sm}^{+3}$  y el yoduro de samario.

Palabras clave: Óxido de samario; Hidróxido de samario; Carbonato de samario; Oxalato de samario; Sulfuro de samario; Sulfato de samario; Yoduro de samario.

### ABSTRACT

*In this paper I study the pedagogic advantages of using samarium oxide and samarium hydroxide in laboratory practices in Middle School. After solving the metal in acid or water, I accomplish the formations of samarium hydroxide, sulfate, oxalate and carbonate, and the samarium oxide by thermal decomposition of the nitrate. In addition, I synthesize samarium sulfide from a  $\text{Sm}^{+3}$  solution and samarium iodide out of the oxide.*

*Key words: Samarium oxide; samarium hydroxide; samarium carbonate; samarium oxalate; samarium sulfide; samarium sulfate; samarium iodide.*

### NOTA PREVIA

Al ser los lantánidos tan parecidos 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.

### INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El metal samario tiene una abundancia<sup>2</sup> en la corteza de 7.05mg/Kg, que representa algo más del doble de 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, 94 veces más

---

<sup>1</sup> Daniel Martínez Troya [vaergael@gmail.com](mailto:vaergael@gmail.com)

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

abundante que la plata y 1763 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 toxicidad<sup>3</sup>, de manera que los compuestos del samario 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 considerar<sup>4</sup>.

## DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

En este trabajo comenzaré exponiendo un trozo metálico de samario a agua fría y caliente, para ver qué diferencias hay en el proceso de oxidación del metal en agua. Después pasará a disolverlo en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, obteniendo por desecación  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ , aunque el sulfato precipita directamente a medida que se disuelve el metal en una disolución de ácido sulfúrico. A partir de la disolución de samario en ácido nítrico, donde encontramos el catión  $\text{Sm}^{+3}$  de color amarillo pálido, obtendré el carbonato, el hidróxido y el oxalato por adición en exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  (y alternativamente  $\text{NH}_3$  (ac.) y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). En estos procesos se obtienen respectivamente  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  y  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  que son de una tonalidad amarilla bastante pálida, pero perfectamente reconocible. Por descomposición térmica del  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  y del  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  sintetizaré el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . En todos estos compuestos conviene echar un vistazo a la fluorescencia bajo la luz negra, porque el  $\text{Sm}^{+3}$  presenta una fluorescencia roja bastante diferente a la del resto de lantánidos, cuando está en disolución, mientras que sus compuestos ofrecen la tradicional fluorescencia rosada de los lantánidos

De forma adicional se elaboran el  $\text{SmPO}_4$  por precipitación del  $\text{Sm}^{+3}$  a través de  $\text{PO}_4^{-3}$  y un  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  por reacción directa de los elementos. No obstante, la reacción de mayor interés es la síntesis de  $\text{SmI}_3$  y  $\text{SmI}_2$  por exposición directa a yodo y posterior calentamiento, al igual que ocurría en el caso del tulio. La reacción es preciosa 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.

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> 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.

Como es habitual para los lantánidos, la información acerca del samario 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 SAMARIO

El samario es un metal que en el texto de Patnaik se describe como duro y amarillento, estable al aire seco pero que se va recubriendo lentamente por una pátina, perdiendo su brillo<sup>5</sup> por formación de una capa de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Sin embargo el aspecto que presenta el samario que he adquirido es de una tonalidad gris muy oscura, aunque si se frota para eliminar la capa de óxido superficial, brilla con el color típico gris plateado de los metales. Presenta una densidad de  $7.52 \text{ g/cm}^3$  en su forma  $\alpha$ , que es la habitual a baja temperatura.



<sup>5</sup> Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, pp. 806-807.



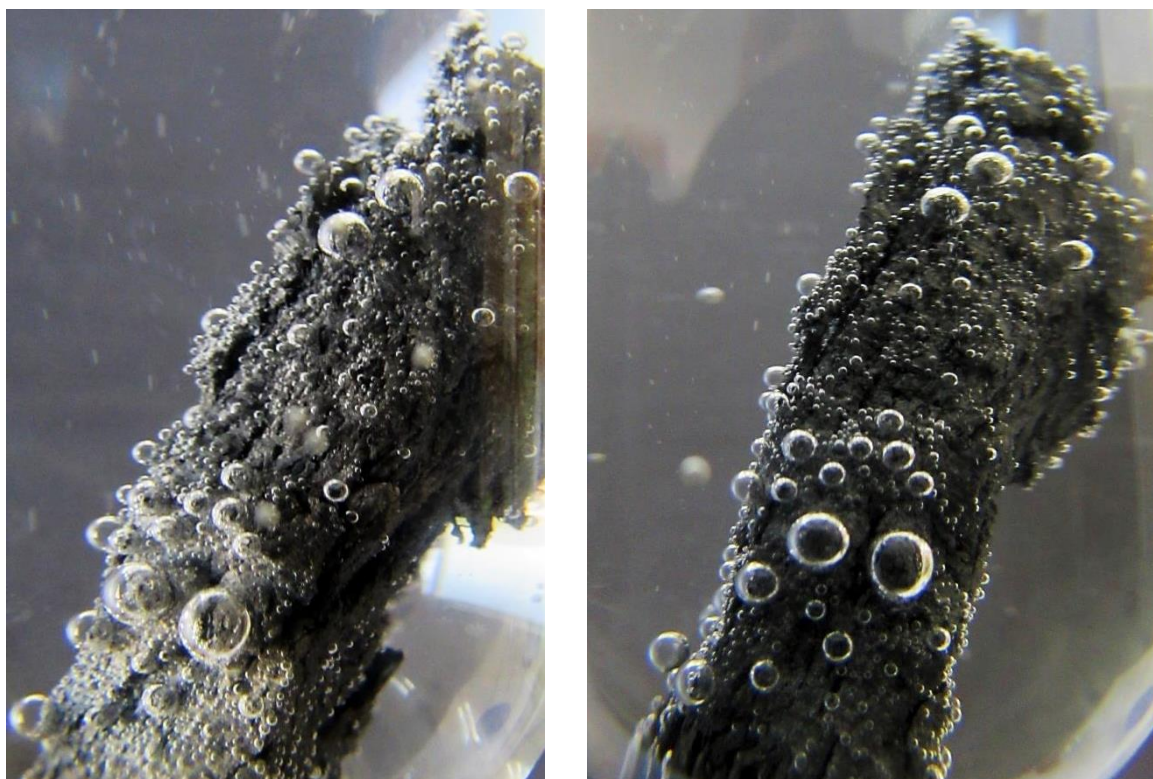
## B) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO POR HIDRÓLISIS EN AGUA

La reacción directa de los lantánidos con el agua es una de las reacciones más interesantes que podemos llevar a cabo en un laboratorio de secundaria. Al poner en contacto el samario con el agua se produce 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, los trozos de samario que tengo son compactos y reaccionan muy lentamente con el agua fría (cuya temperatura era de  $25^{\circ}C$ ). Tras dejar un trozo de samario una hora en agua, dentro de un tubo de ensayo, no advertí la formación de burbujas en su superficie, salvo unas cuantas que permanecieron ahí todo el tiempo.



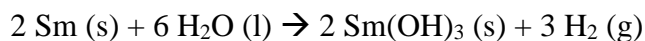
Cuando se emplea agua caliente, a unos  $80^{\circ}C$ , tampoco hay una efusión notoria de burbujas, por lo que hay que proceder a calentar a la llama a causa de la pátina de óxido que protege al metal y que provoca que la reacción con el agua sea tan lenta.

Cuando se calienta a la llama aumenta el número de burbujas, pero la reacción sigue siendo lenta y no hay una oxidación obvia del metal. Las dos siguientes imágenes son precisamente de esta situación.



Sin embargo, la reacción se produce de forma incesante y manifiesta cuando se vuelve a echar el trozo de samario en agua a temperatura ambiente, tras haberlo introducido en cualquiera de las disoluciones ácidas (ya sea la de ácido sulfúrico o la de ácido nítrico). Entonces desaparece la pátina de óxido de samario (III), que pasiva con cierta efectividad al metal frente al agua, y la oxidación del Sm se produce sin dificultades. De cualquier forma 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 lantánidos<sup>6</sup>.

La reacción en medio neutro es la siguiente<sup>7</sup>:



El potencial rédox<sup>8</sup> del samario es  $\epsilon(\text{Sm}^{+3}/\text{Sm}) = -2.3\text{V}$ , por lo que es inestable en el agua y reduce el  $\text{H}^{+1}$  a  $\text{H}_2$  gaseoso, formando el hidróxido correspondiente, que en el caso del samario tiene un color blanco, como veremos en el apartado correspondiente

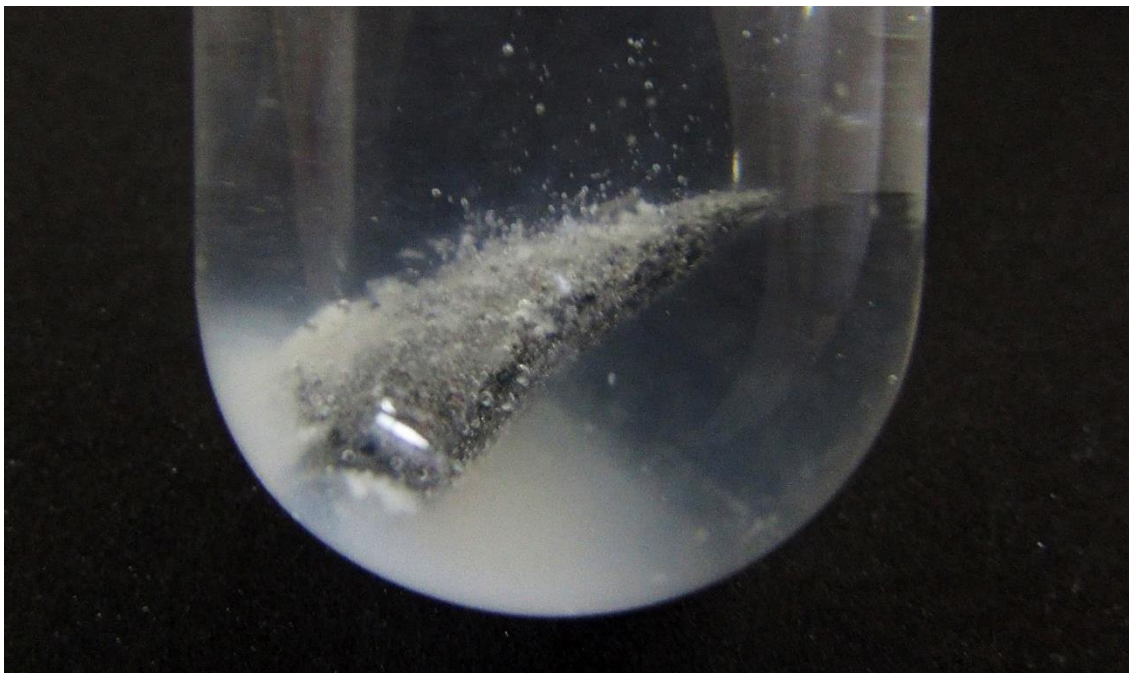
<sup>6</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. p. 1190.

<sup>7</sup> Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): <https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/samarium/chemistry.html> (Consultado el 08/07/2024).

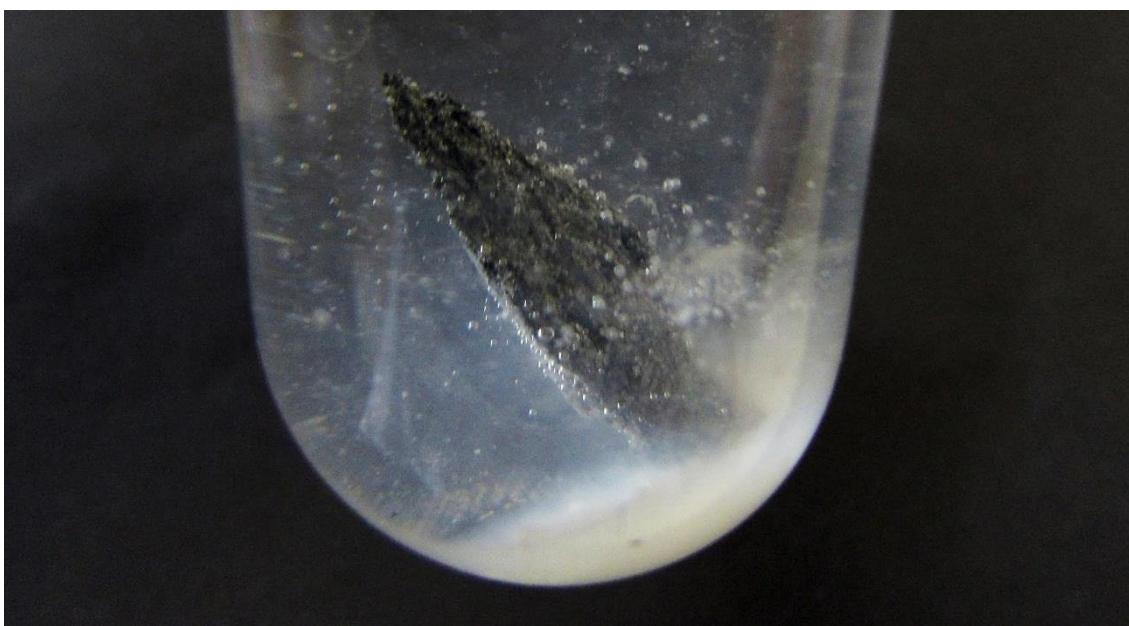
<sup>8</sup> Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

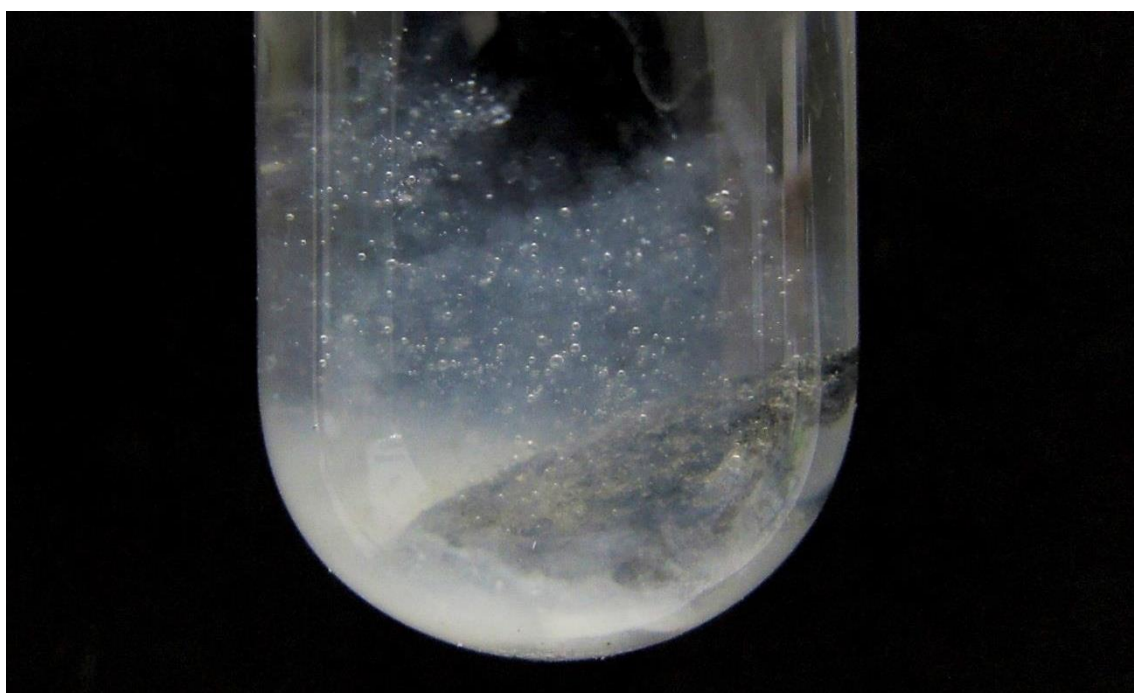
y se produce de forma muy visible cuando se ha eliminado la pátina de oxidación del metal por medio de una solución ácida.

Vemos aquí unas fotografías de la eficiencia de la reacción con el agua tras haber oxidado antes el metal en una disolución ácida, por lo que su superficie es vulnerable al agua.



No sólo se ve la aparición del hidróxido de samario (III) sobre el metal, en forma de pequeños penachos de color blanco, sino que aparece una niebla de precipitación que se va al fondo y que cada vez es más densa.



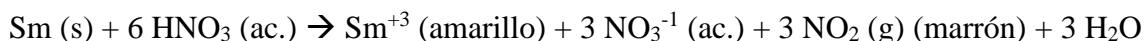


Cambiando el color del fondo se aprecia perfectamente el carácter gelatinoso de parte del precipitado, aunque en el fondo se va asentando con una cierta cristalinidad. El color de la superficie del metal se va oscureciendo a medida que se mantiene la reacción, aunque no podemos hablar de un pasivado a causa de la pátina oscura que se forma, porque en este caso la reacción continúa sin problemas. La cantidad de hidróxido que se obtiene de esta manera es lo suficientemente grande como para separarla por decantación (o por filtración si no es muy gelatinoso) y poder utilizarla en otras reacciones.

### C) DISOLUCIÓN DEL SAMARIO EN ÁCIDO NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

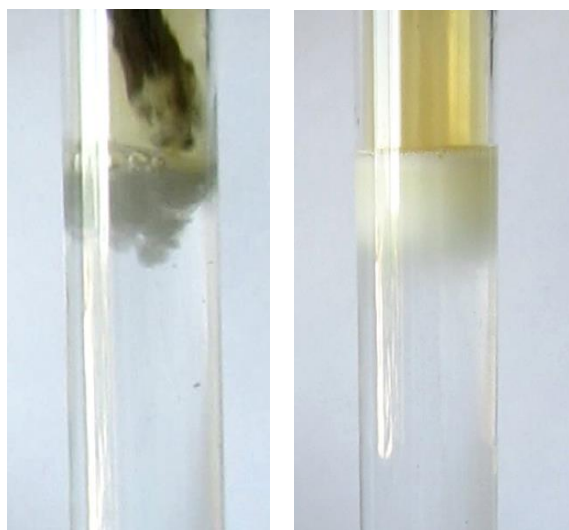
En la disolución del samario en ácido nítrico concentrado se observa la efusión de gas NO<sub>2</sub> de un vivo color anaranjado. En disolución queda el catión Sm<sup>+3</sup>, que tiene un color amarillo pálido, que se advierte perfectamente en el acuocomplejo<sup>9</sup>, mejor incluso que en las sales en las que participa<sup>10</sup> como sucede con muchos lantánidos cuyas sales, hidróxidos u óxidos tienen un color tan pálido que a veces parecen blancos, y en los que usar un color de fondo blanco es necesario para apreciar el color del compuesto. No obstante en este caso, el acuocomplejo está tan concentrado, que el color amarillo es bastante intenso.

La reacción química de oxidación del samario en ácido nítrico concentrado es:



Al principio el color de la disolución con HNO<sub>3</sub> es muy amarillo, a causa del NO<sub>2</sub> retenido. He disuelto unos 4g de samario en unos 30 mL de disolución ácida de ácido nítrico al 40% en volumen aproximadamente. El Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene una solubilidad en agua del 59.05% en masa a 25°C, por lo que podemos considerarlo perfectamente soluble<sup>11</sup>. El color de la disolución resultante se debe al acuocomplejo correspondiente del samario que, como ocurre con los lantánidos desde el lantano al samario<sup>12</sup> es de tipo [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>+3</sup> y permite incluir hasta nueve moléculas de agua, por lo que tenemos [Sm(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>+3</sup> de color amarillo. Para que el color pardo anaranjado del NO<sub>2</sub> que se libera en el seno de las aguas madres no interfiera con el del samario (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.

Antes de echar el trozo de samario a la disolución, probé a introducir el metal sosteniéndolo con una pinza. La capa de óxido se disolvió rápidamente y el metal que anteriormente era gris oscuro quedó prácticamente negro. A partir de ahí la reacción se produce con un burbujeo incesante, quizás excesivo por la cantidad de samario que he añadido a la vez, que ha provocado que parte de la disolución se salga del tubo y haya perdido un poco de líquido, como se ve más adelante.



<sup>9</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

<sup>10</sup> Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, UK: Pergamon.p. 1443.

<sup>11</sup> Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 5-172.

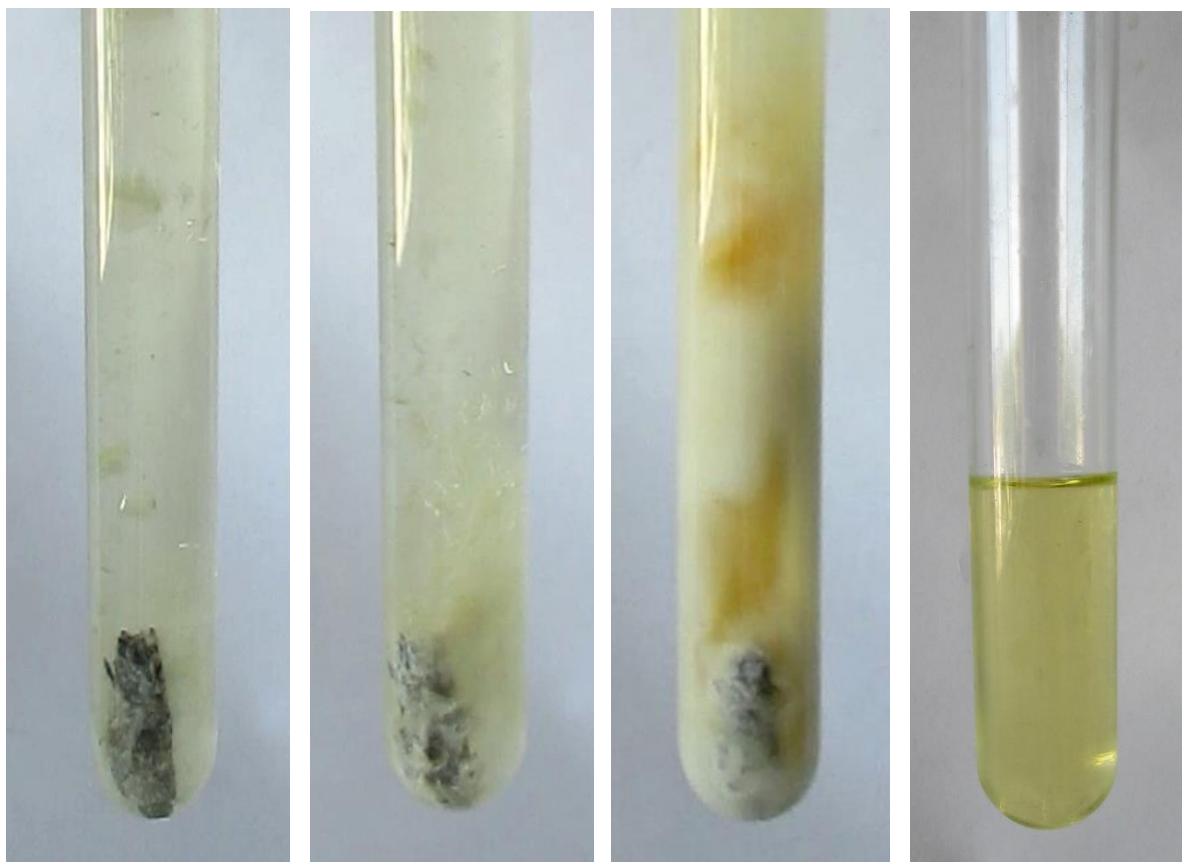
<sup>12</sup> Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp: 129-145.



La formación de superficies metálicas de color negro tras la interacción con el ácido es un fenómeno de superficie y se debe a la formación de poros por toda la superficie de modo que la reflexión metálica no puede producirse, por lo que el color es negro y mate<sup>13</sup>.



Vemos algunas imágenes del proceso de dilución en ácido:

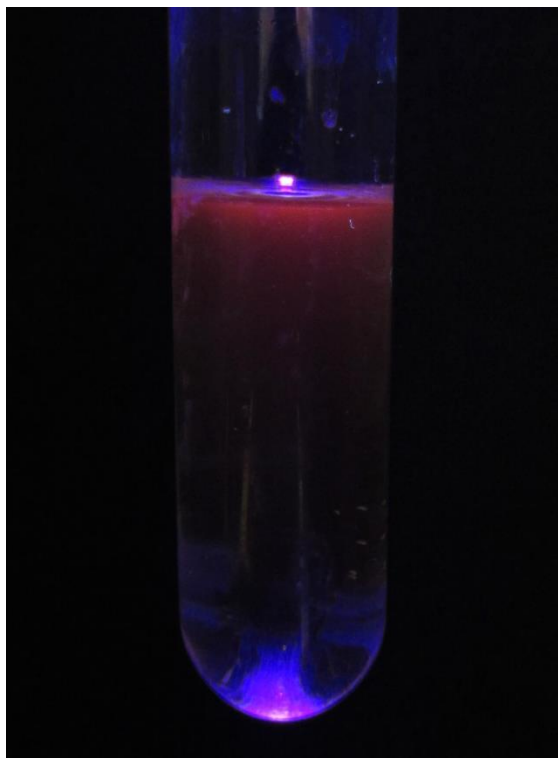


<sup>13</sup> Esta respuesta fue dada por el Dr. Michael Gallagher a una pregunta similar, y su explicación es perfectamente razonable. <https://www.madsci.org/posts/archives/2000-03/953740232.Ch.r.html> (Visitado el 08/07/2024)

En la imagen de la derecha se puede ver el color definitivo que queda tras esperar un par de horas a que el  $\text{NO}_2$  formado abandonase por completo la disolución. El color del  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$  es amarillo y al desaparecer todo el  $\text{NO}_2$ , sigue manteniendo el color, por lo que es inequívocamente del acuocomplejo. 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  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de un color que se describe en la bibliografía como amarillo<sup>14</sup>. 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 samario y el óxido.



Merece la pena ver la fluorescencia roja<sup>15</sup> del  $\text{Sm}^{+3}$  tan distinta a otras:



<sup>14</sup> Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 355.

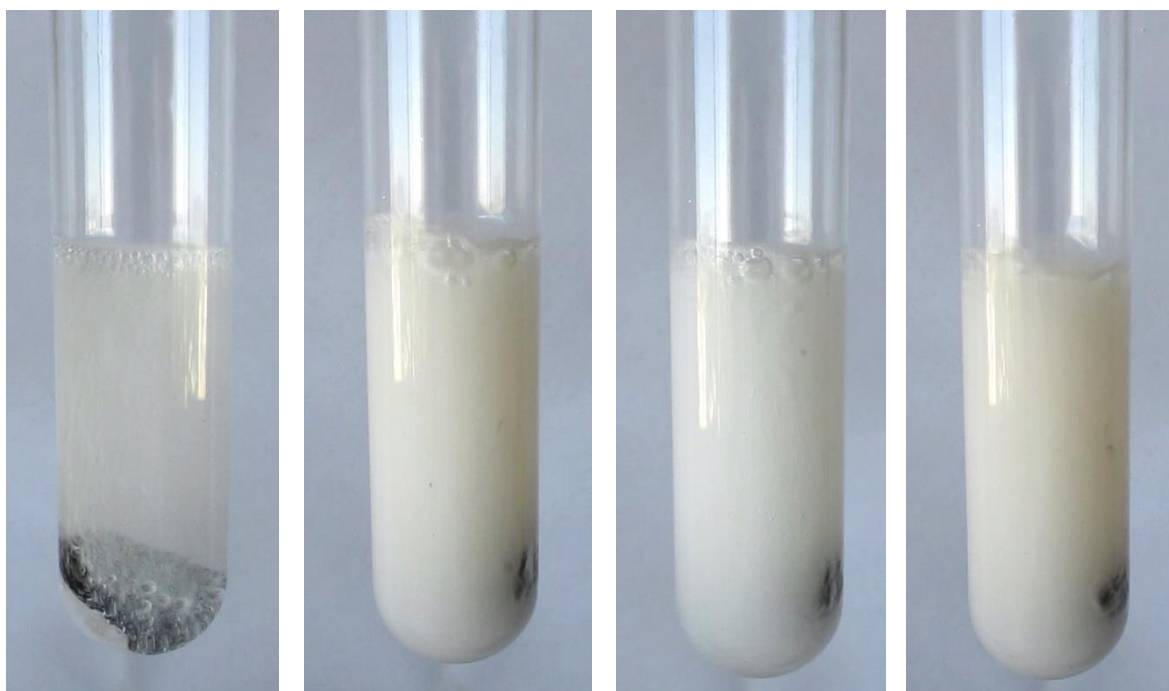
<sup>15</sup> Yang Zhou et al. (2019). Design and realization on orange-red emitting of samarium activated sodium lanthanum metaphosphate with low CCT and high CP. Journal of Alloys and Compounds, 811, 152020.

## D) DISOLUCIÓN DEL SAMARIO EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Como ya sucediera con el erbio, al disolverse en una disolución de ácido sulfúrico, el samario precipita parcialmente como sulfato de samario (III), debido a que su solubilidad<sup>16</sup> en agua es de 4.4g en 100 mL de agua a 25°C y de 1.99g en 100mL de agua a los 40°C, de modo que no tarda en formarse un precipitado de color blancuzco a la temperatura del laboratorio, de unos 30°C. Para llevar a cabo este experimento he usado ácido sulfúrico diluido a una concentración de un 30% en volumen.

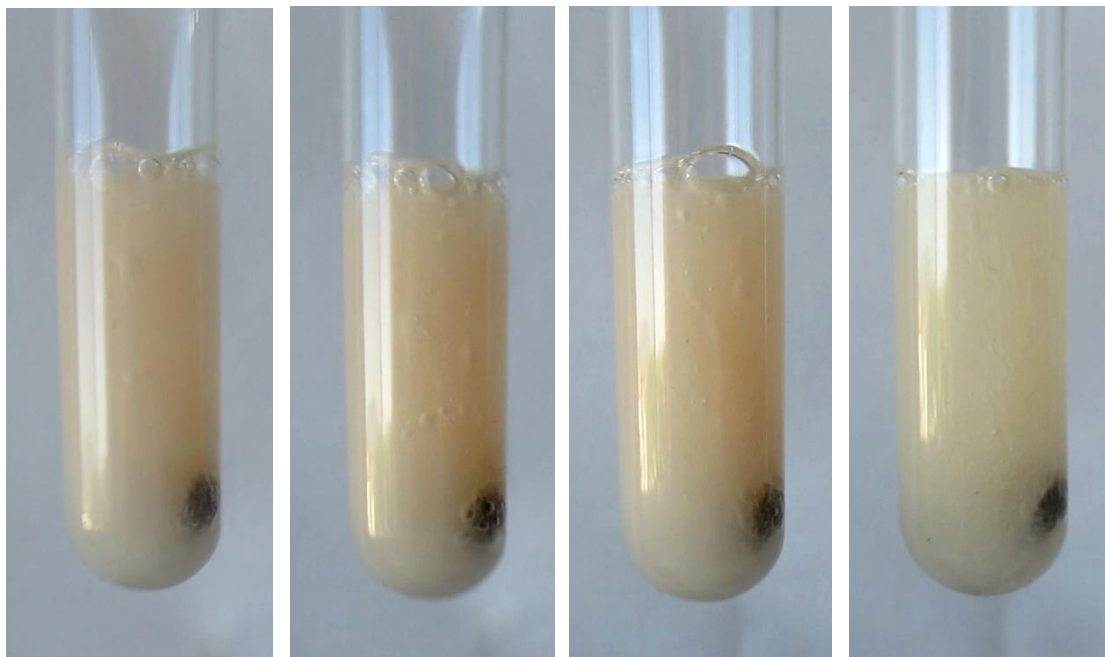
El trozo de metal que he utilizado para realizar la disolución tenía una masa de unos 6g, de los que se han disuelto 1.23g cuando he vuelto a sacar el metal. Nada más introducir el metal en el ácido el medio se ha coloreado de un tono rojizo durante unos segundos, para después adquirir la tonalidad blanca definitiva. Es muy probable que este color rojizo se deba a la aparición fugaz del Sm<sup>+2</sup> de color rojo<sup>17</sup>, que es inestable respecto a la oxidación a Sm<sup>+3</sup>, de color amarillo. Como en este caso, el Sm<sup>+3</sup> se retira parcialmente de la disolución formando Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> de color blanco, la presencia del Sm<sup>+2</sup> durante los primeros segundos es fácil de ver, con su color parcialmente enmascarado por el blanco. El fondo debe ser blanco si se quiere apreciar el tono rojo que aparece de una forma tan rápida como desaparece unos segundos después.

Vemos imágenes de esta fase con presencia fugaz de Sm<sup>+2</sup>:

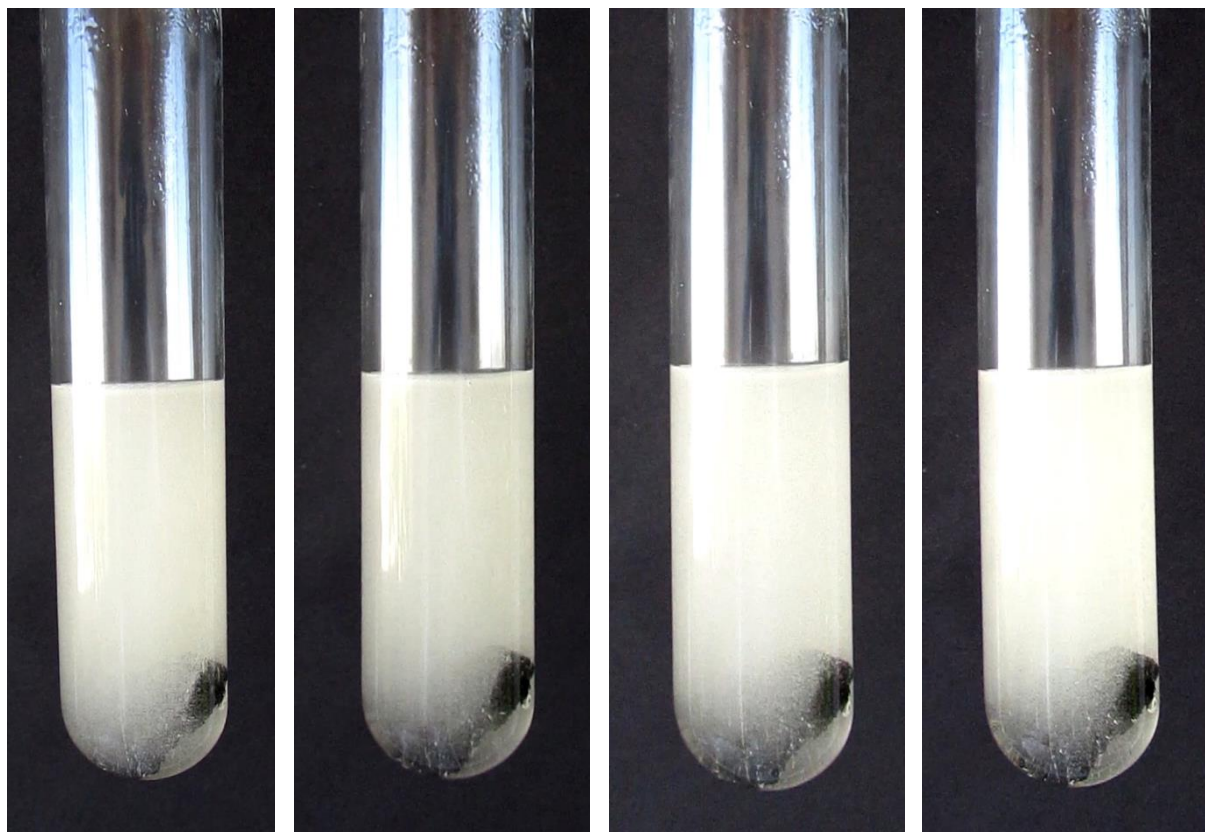


<sup>16</sup> Perry, D.L. Op.cit. p. 355.

<sup>17</sup> Popov, A.I., Wendlandt, W.W. (1953). Some Aspects of the Chemistry of Samarium (II) Compounds. Proceedings of the Iowa Academy of Science, 60, 1, pp: 300-303. p. 300.

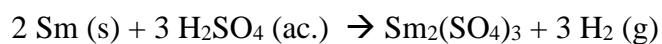


A partir de aquí el color palidece hasta tornarse blanco, sin matices, por lo que conviene seguir la reacción empleando un fondo negro. El catión presente de forma definitiva es el trivalente  $\text{Sm}^{+3}$  de color amarillo, aunque debido a que precipita en una buena proporción, las aguas madres no se colorean de ninguna manera. Vemos cómo continúa la serie de imágenes que realmente parecen iguales:

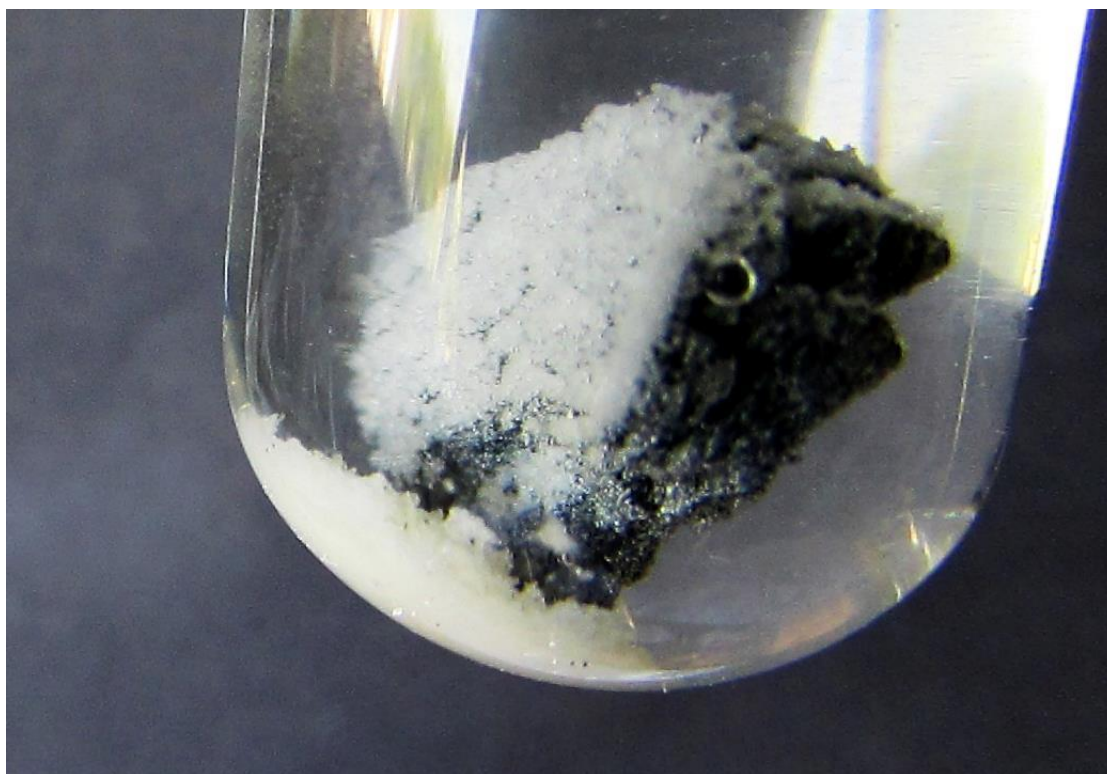


Al igual que ocurría con el  $\text{HNO}_3$  se produce gran cantidad de burbujas, en este caso de  $\text{H}_2$ , lo que facilita seguir la reacción. Una vez que se ha disuelto el samario y las burbujas desaparecen, la disolución se aclara hasta quedar incolora y transparente con un precipitado blanco roto que se puede ver en las fotografías que incluyo.

La reacción que se produce es<sup>18</sup>:



Aquí podemos ver imágenes del  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  que se va acumulando en el fondo y sobre la superficie negra del metal:



En disolución también queda  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  que precipitará a medida que se evapore el agua, calentando posteriormente para que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se elimine<sup>19</sup> por ebullición y descomposición a la temperatura de  $337^\circ\text{C}$  mientras que el  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  permanece estable hasta temperaturas mucho más altas<sup>20</sup>. 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 samario (III) obtenido aquí es suficiente como muestra, dado que he preferido usar parte de la disolución del  $\text{Sm}^{+3}$  en el ácido

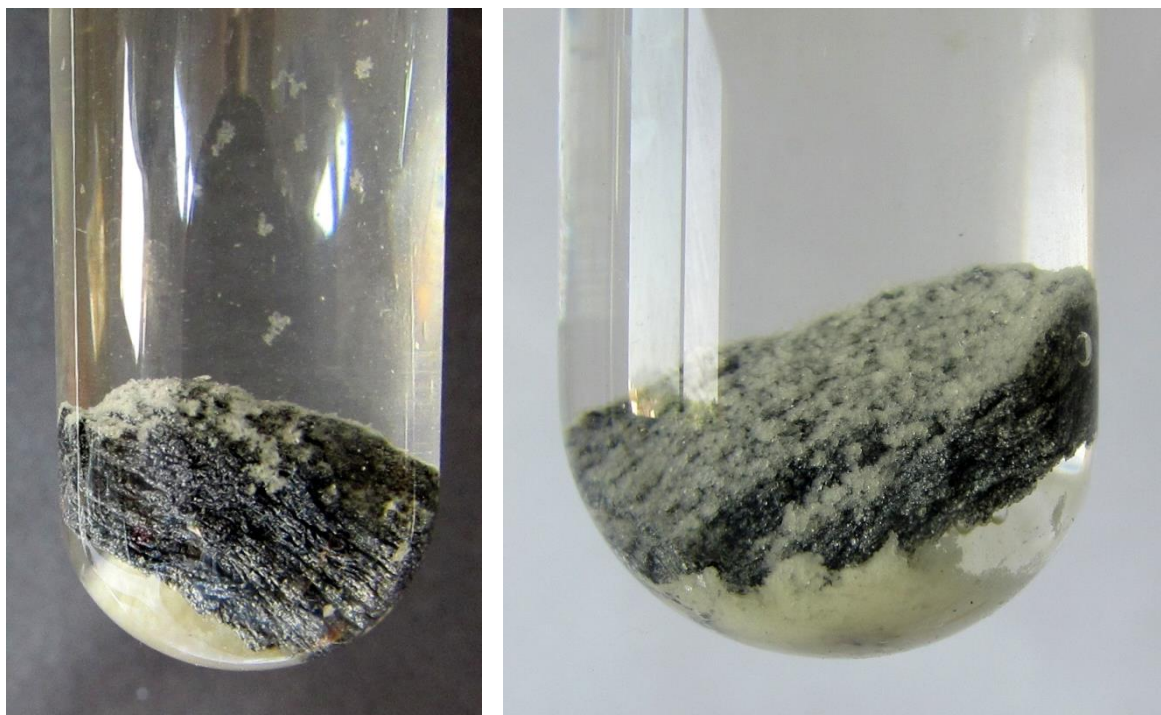
<sup>18</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.

<sup>19</sup> Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 15-19.

<sup>20</sup> 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

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  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  precipitado y el  $\text{Sm}^{+3}$  junto al  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  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 sulfato<sup>21</sup>, lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



## E) NITRATO Y SULFATO DE SAMARIO

El color<sup>22</sup> de ambas sales tiene algo de amarillento, y según el libro de Dale Perry, el  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es de color amarillo, mientras que el  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sería de un color blanco, en ambos casos serían sales higroscópicas. Debido a que estas sales se forman directamente al oxidar el metal puro en sendas disoluciones ácidas de  $\text{HNO}_3$  y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en agua destilada, podemos llevarlas a sequedad y obtener las sales puras sin que se produzcan productos derivados indeseables.

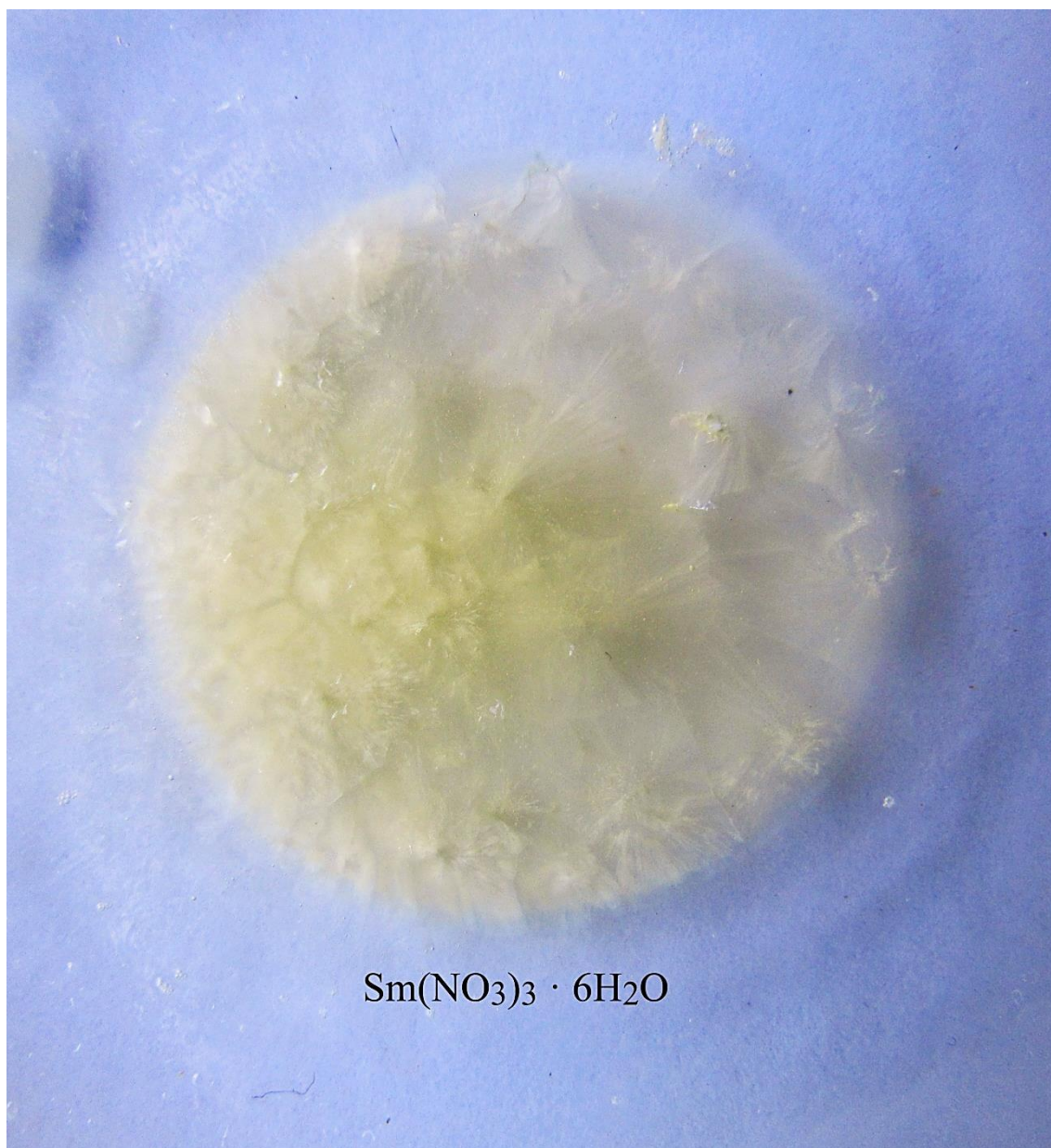
Los compuestos del samario son amarillentos, y en el caso del nitrato el color es muy evidente. La formación del  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  hidratado nos da un sólido higroscópico, de color amarillo cuando se lleva la disolución a sequedad por calentamiento en vidrio de

<sup>21</sup> 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.

<sup>22</sup> Para la hidratación y color de ambas sales: Perry, D.L. Op.cit. p. 355.

reloj sobre la rejilla de amianto. Basta con calentar un poco, pues el agua se pierde fácilmente tras el calentamiento. Es importante no calentar en exceso, ya que el nitrato de samario (III) tiene una temperatura de fusión<sup>23</sup> de 78°C y una temperatura de ebullición<sup>24</sup> de 420°C por lo que puede descomponerse. Algo que aprovecharé para introducir la sal en un tubo de ensayo y descomponerla térmicamente para conseguir el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Vemos una imagen del nitrato de samario formado:



---

<sup>23</sup> Perry, D.L. Op.cit. p. 355.

<sup>24</sup> 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. p. 13.

El nitrato se rehidrata con rapidez y he tenido que volver a calentar para eliminar parte del agua. Cuando se raspa para pasarlo a un tubo de ensayo presenta una textura de melaza con un intenso color amarillo. Pongo una imagen a la derecha para que se comprenda bien la descripción. La textura es muy densa y pegajosa, hasta el punto de que parte del compuesto ha quedado adherido al vidrio y a la espátula. Es llamativo el incremento del color que se produce al raspar y que podría explicarse por la presencia de gas  $\text{NO}_2$  de ese mismo color que haya quedado atrapado en el compuesto y que se haya producido por el calentamiento.



Para obtener el sulfato de samario (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  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $[\text{Sm}(\text{SO}_4)]^{+1}$  e incluso aniones como  $[\text{Sm}(\text{SO}_4)_2]^{-1}$  que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos<sup>25</sup>. De manera que, para bajar la concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  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 samario (III) es particularmente higroscópico, como indica el libro de D. L. Perry, y bastan unos minutos para que vuelva a humectarse. Si se esperan unas horas vuelve a aparecer agua otra vez en el vidrio de reloj. El color del sulfato de samario (III) es blanco amarillento y el tono amarillo se aprecia muy bien sobre fondo blanco, pero desaparece como es habitual cuando el fondo es negro. Al calentar para llevar a sequedad hay que considerar que el  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  hierve<sup>26</sup> a la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  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

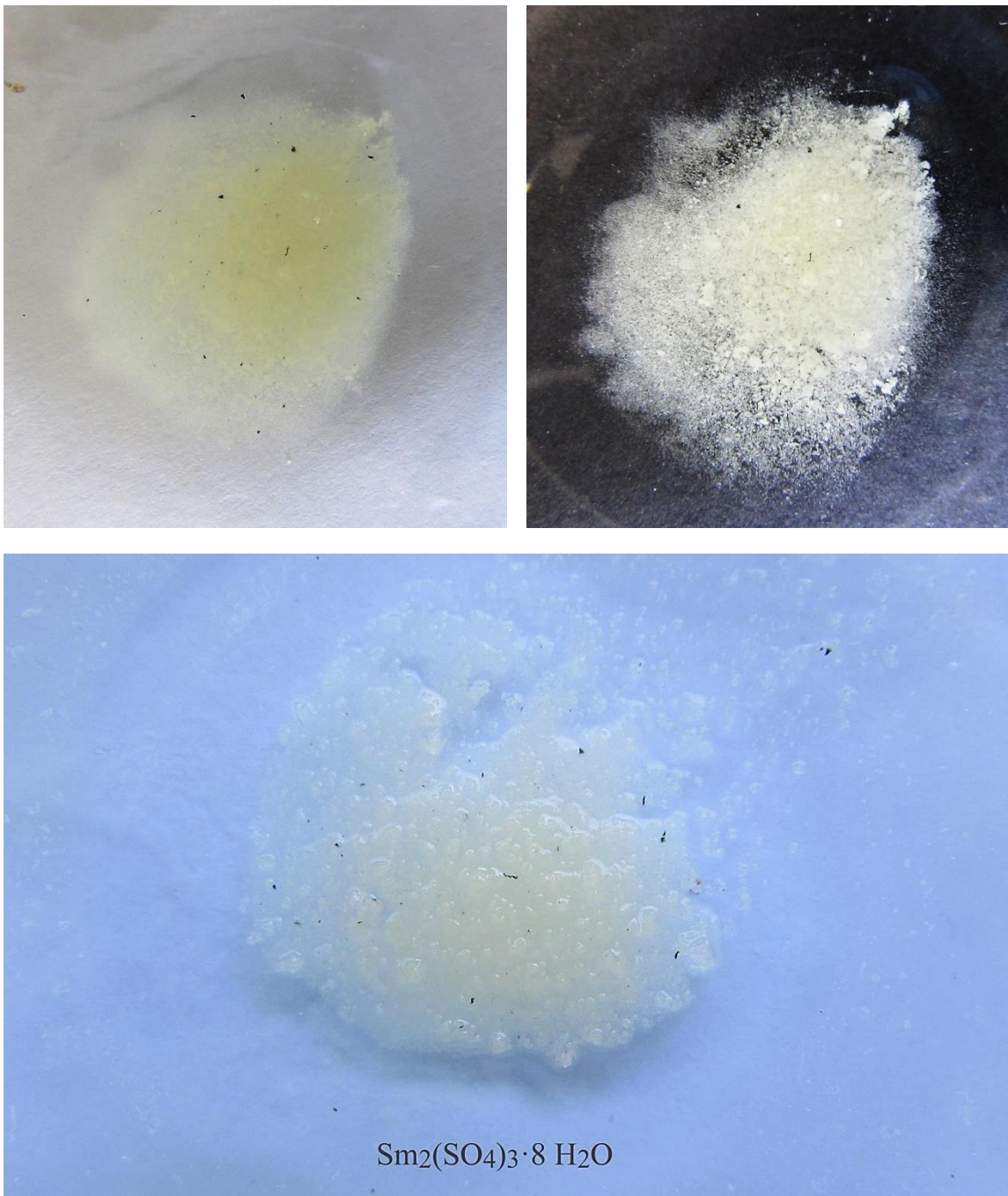
<sup>25</sup> Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

<sup>26</sup> <https://www.fishersci.dk/shop/products/samarium-iii-sulfate-octahydrate-reacton-99-9-reo-thermo-scientific/11332558> (Visitado el 09/07/2024)



evaporación paulatina del ácido, que cursa con descomposición parcial<sup>27</sup> a partir de 340°C a SO<sub>3</sub> (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas<sup>28</sup>). Cualquiera de estos compuestos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> 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 samario (III) obtenido:



<sup>27</sup> [https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=0362&p\\_lang=en](https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en)

<sup>28</sup> 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 SAMARIO

A modo de calco directo del artículo del erbio, recordemos que el catión  $\text{Sm}^{+3}$ , 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 radio<sup>29</sup>. Así el  $\text{Sm}^{+3}$  acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido<sup>30</sup> a un pH prácticamente neutro:



La reacción de formación cuantitativa del hidróxido correspondiente<sup>31</sup> se produce para el samario a  $\text{pH}=6.92$ <sup>32</sup>. De esta manera, primero se produce la reacción redox entre el agua y el metal, formándose  $\text{Sm}^{+3}$  como acuocomplejo  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$  de color amarillo. Como el catión es demasiado ácido acaba hidrolizando al agua cuando el pH es neutro o básico (por encima del pH indicado), incorporando un grupo hidroxilo al tiempo que suelta un protón, que escribo como hidronio en la reacción de arriba. En el caso del samario el resultado final de la hidrólisis es el  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  de color blanco, pero que al estar en forma densa y compacta se ve de color amarillo<sup>33</sup>.

<sup>29</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G. op.cit. p. 1193.

<sup>30</sup> *Ibidem*.

<sup>31</sup> Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

<sup>32</sup> Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 91.

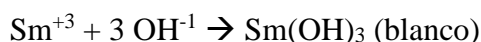
<sup>33</sup> <https://www.samaterials.com/samarium-iii-hydroxide-hydrate.html> (Consultado el 09/07/2024)

## G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE SAMARIO

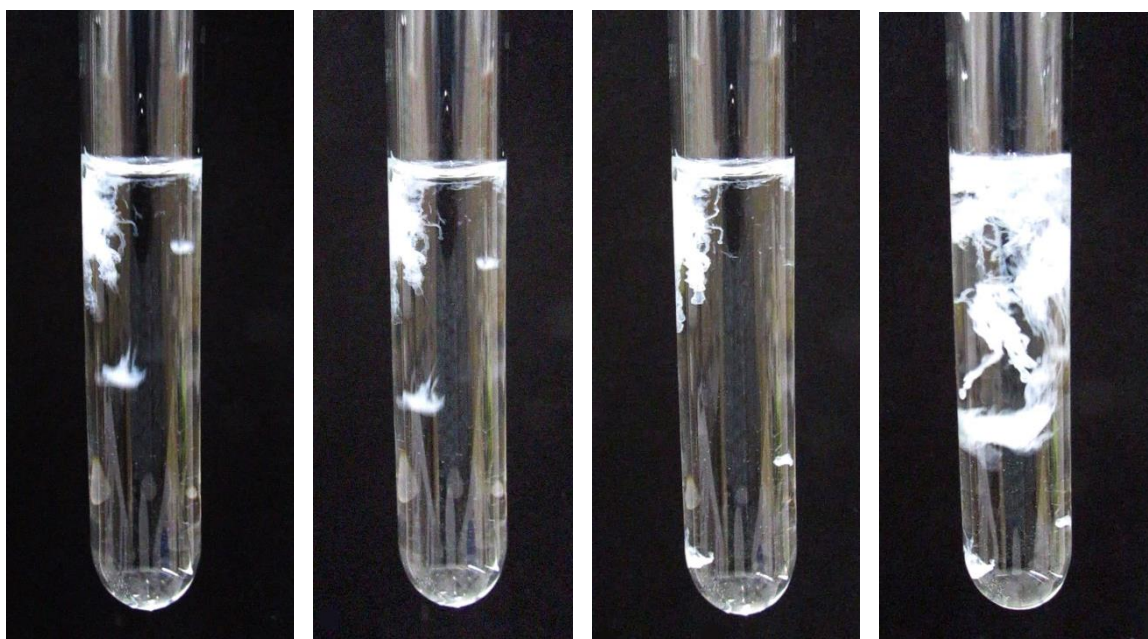
### a) Con NaOH en tubo de ensayo

El color del  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  es blanco, cuando está en suspensión acuosa tras precipitar, pero se vuelve amarillo al adensarse y solidificar, como indican diferentes suministradores<sup>34</sup>. Para obtener el hidróxido de samario (III) hidratado añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido nítrico, donde está como catión  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$  de color amarillo, 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. Sin embargo, y a diferencia de otros artículos semejantes con los lantánidos, la concentración del metal es muy alta (en torno a 1M) 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 hidratado<sup>35</sup>, 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 blanco, aunque al observarse de cerca, es translúcido. La formación del hidróxido de samario, partiendo de un medio ácido sigue la reacción habitual:

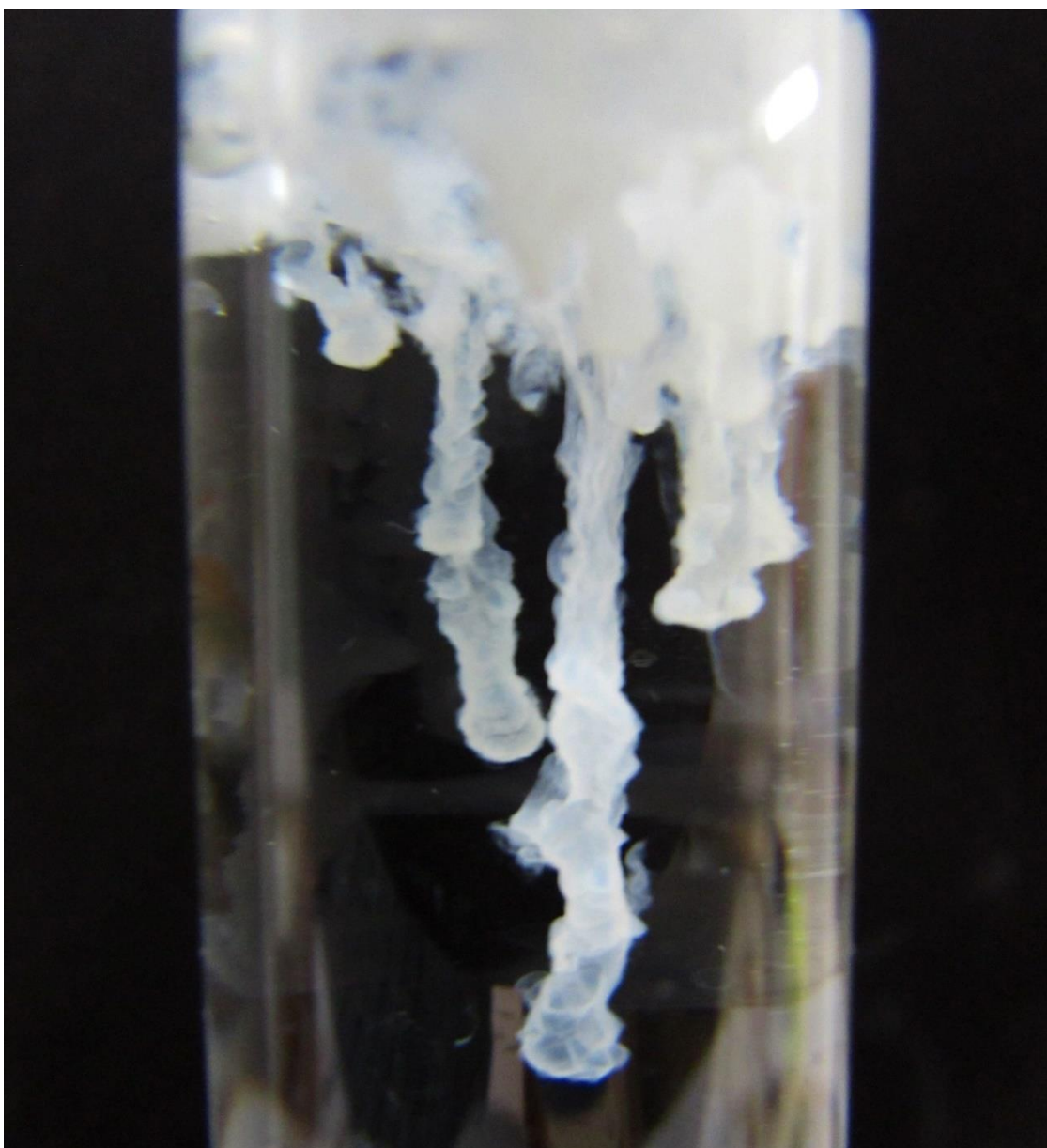
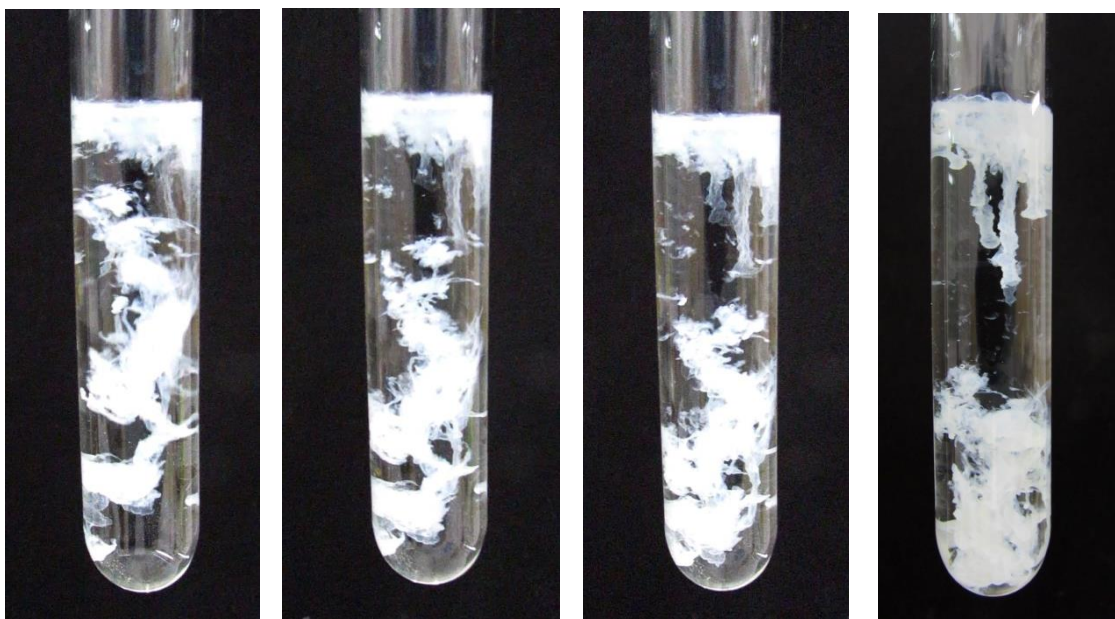


Aquí podemos ver algunas imágenes del precipitado  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  que se forma al añadir gotas de  $\text{Sm}^{+3}$  en medio ácido sobre una disolución básica de sosa.



<sup>34</sup> Remito a la referencia de Samaterials., en la página anterior.

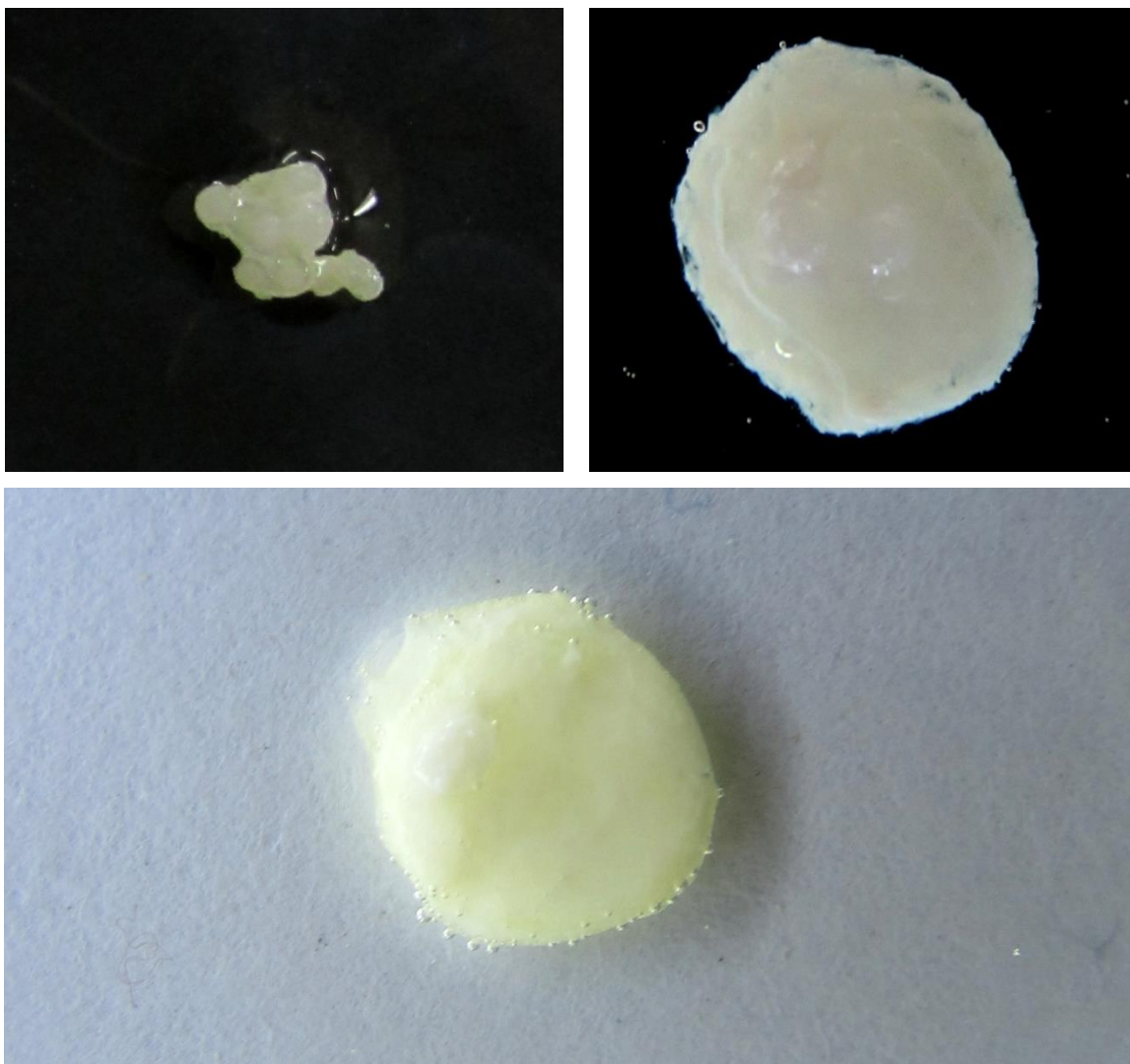
<sup>35</sup> Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.





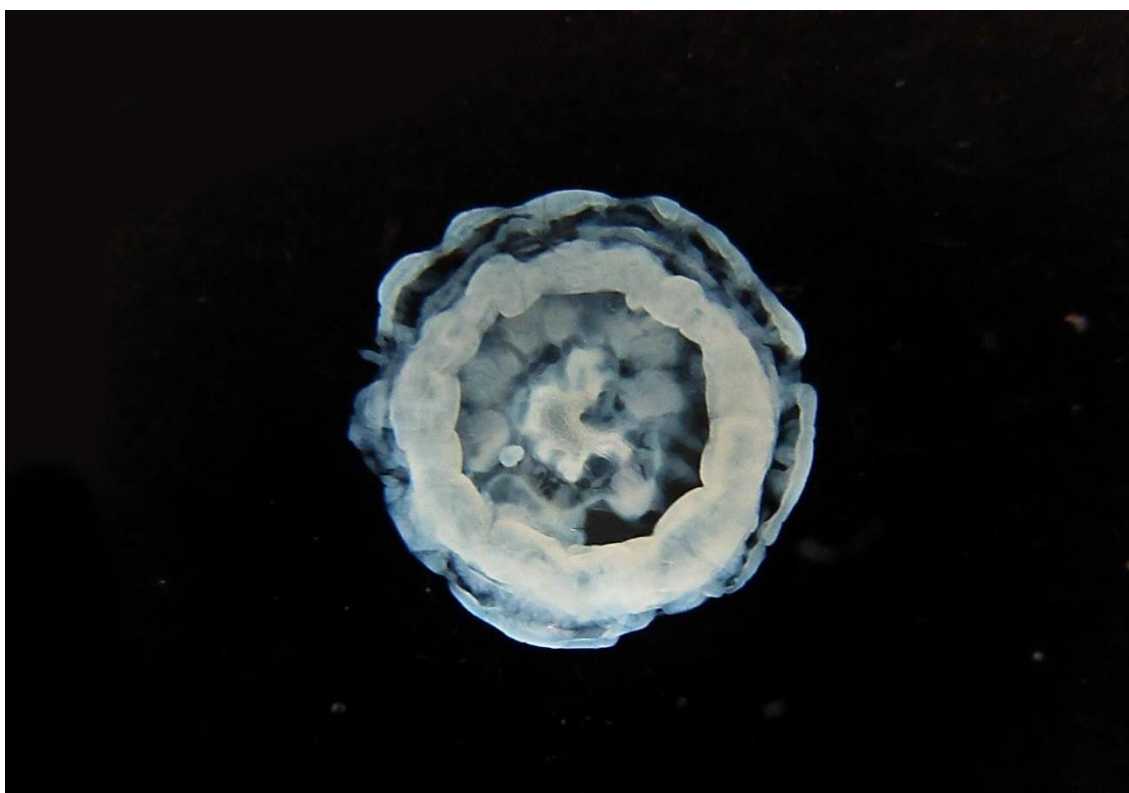
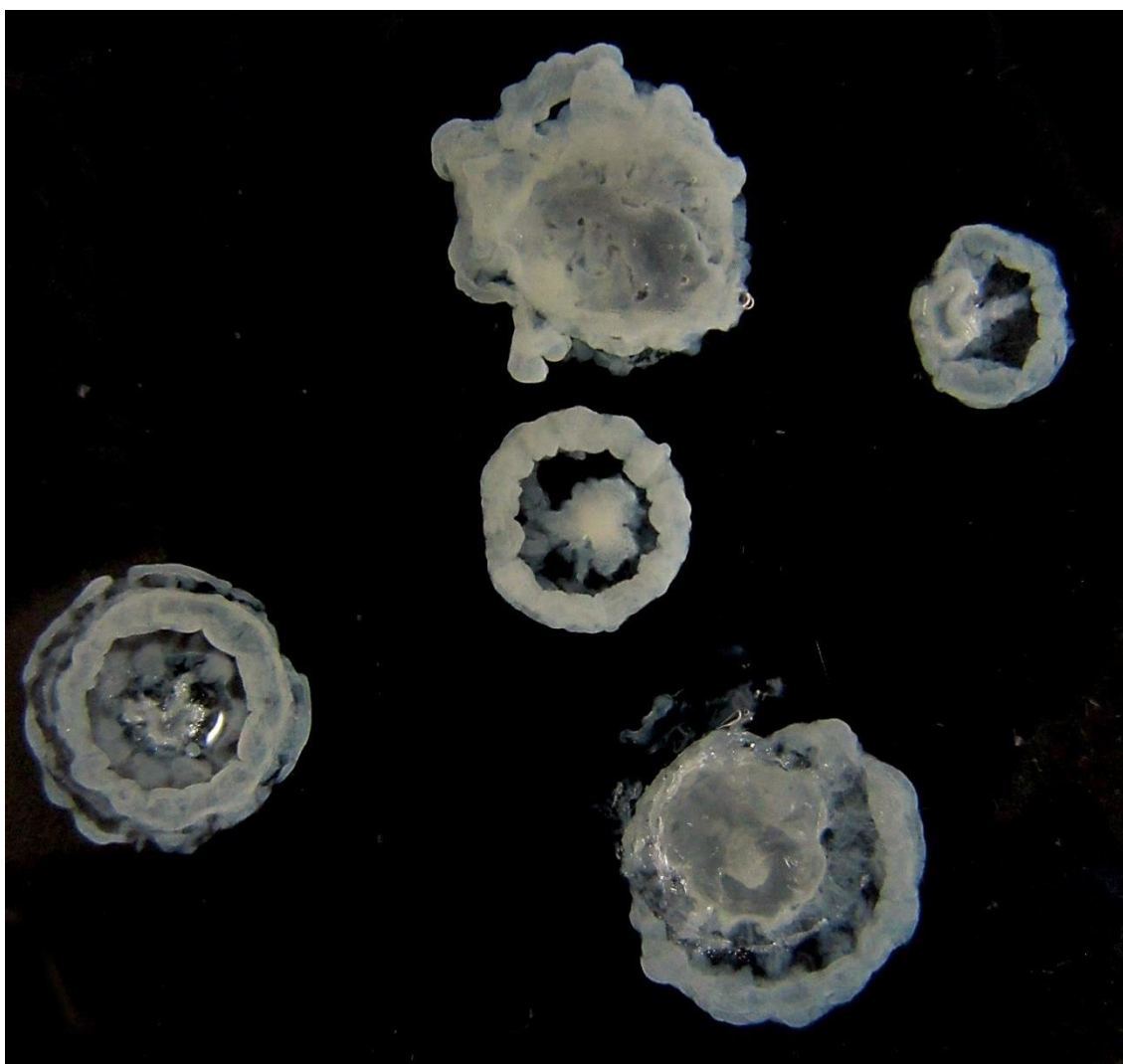
*b) Con NaOH en vidrio de reloj*

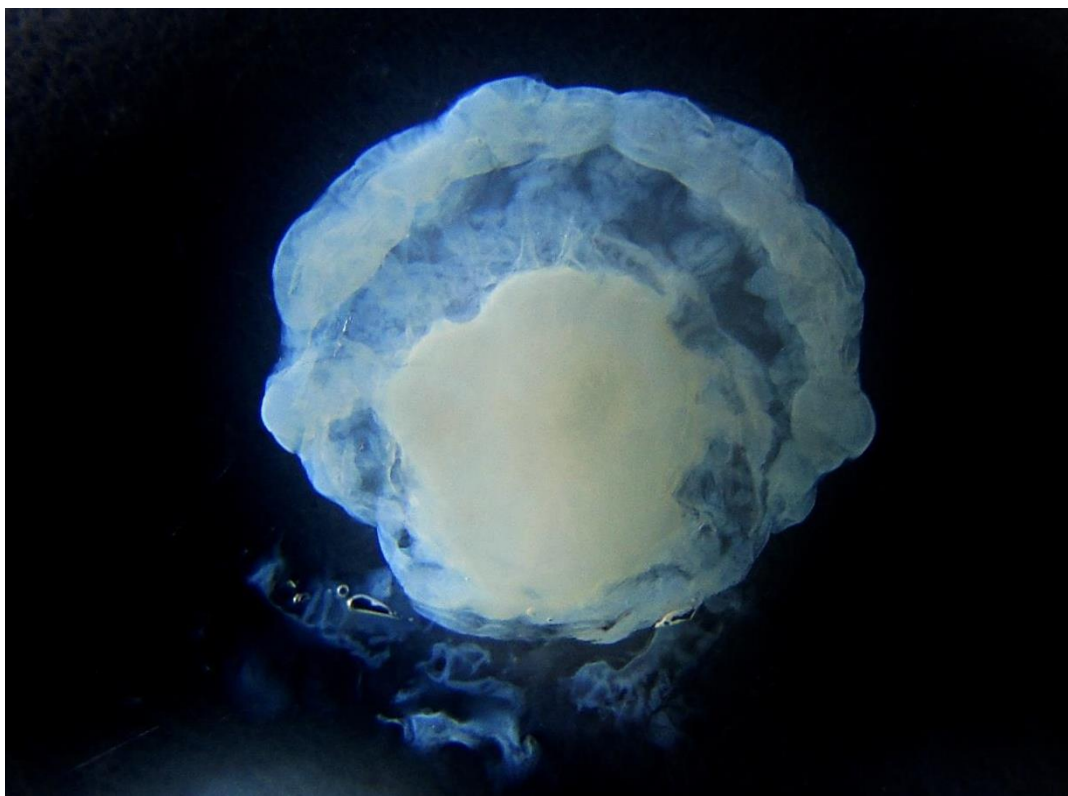
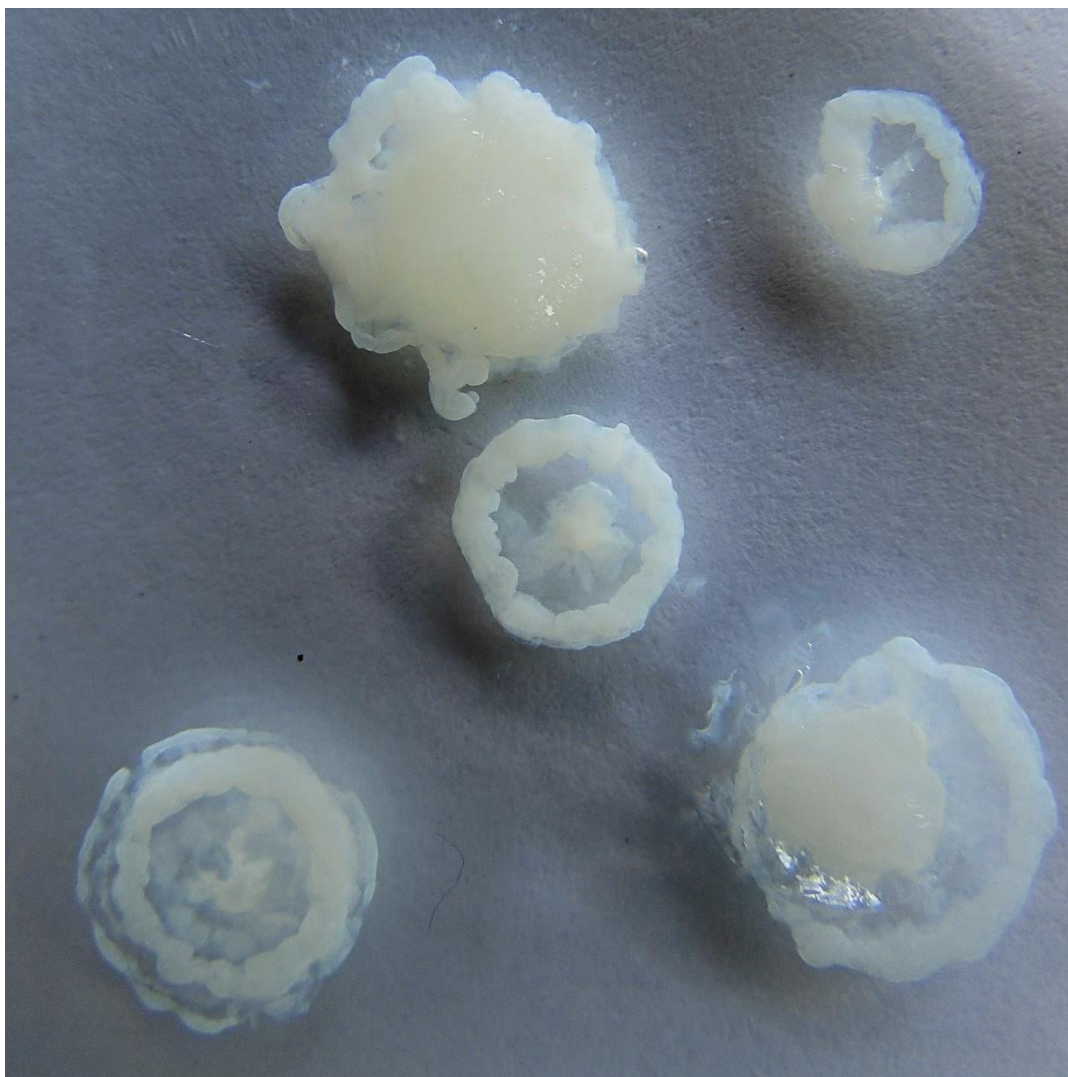
En esta opción, echo unas bolitas de sosa en un poco de la disolución ácida del  $\text{Sm}^{+3}$  de manera que el hidróxido se forma de repente, envolviendo las bolitas de sosa a medida que se va disolviendo el álcali. En este caso y debido a la alta concentración del  $\text{Sm}^{+3}$  en la disolución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



*c) Con  $\text{NH}_3$  (ac.) y  $\text{Sm}^{+3}$  concentrado*

En este caso, sobre un poco de disolución de amoníaco se añaden unas gotas de la disolución ácida concentrada de  $\text{Sm}^{+3}$ . 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 samario (III) y cuyas fotografías incluyo a continuación.

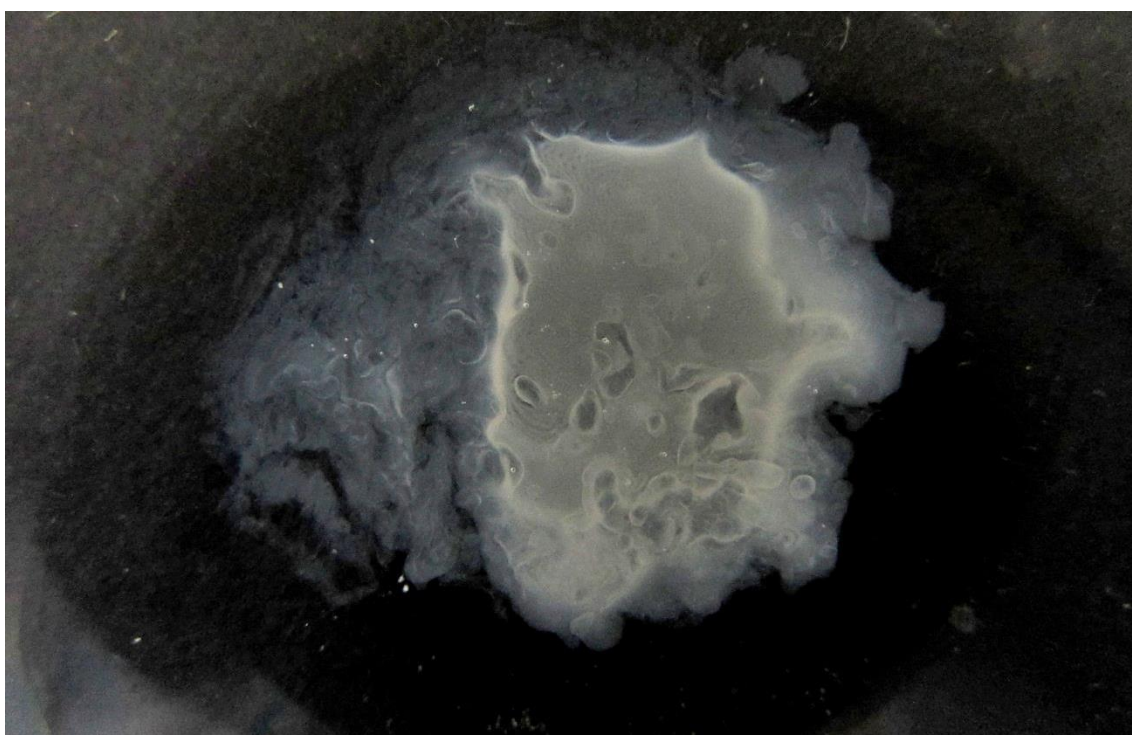
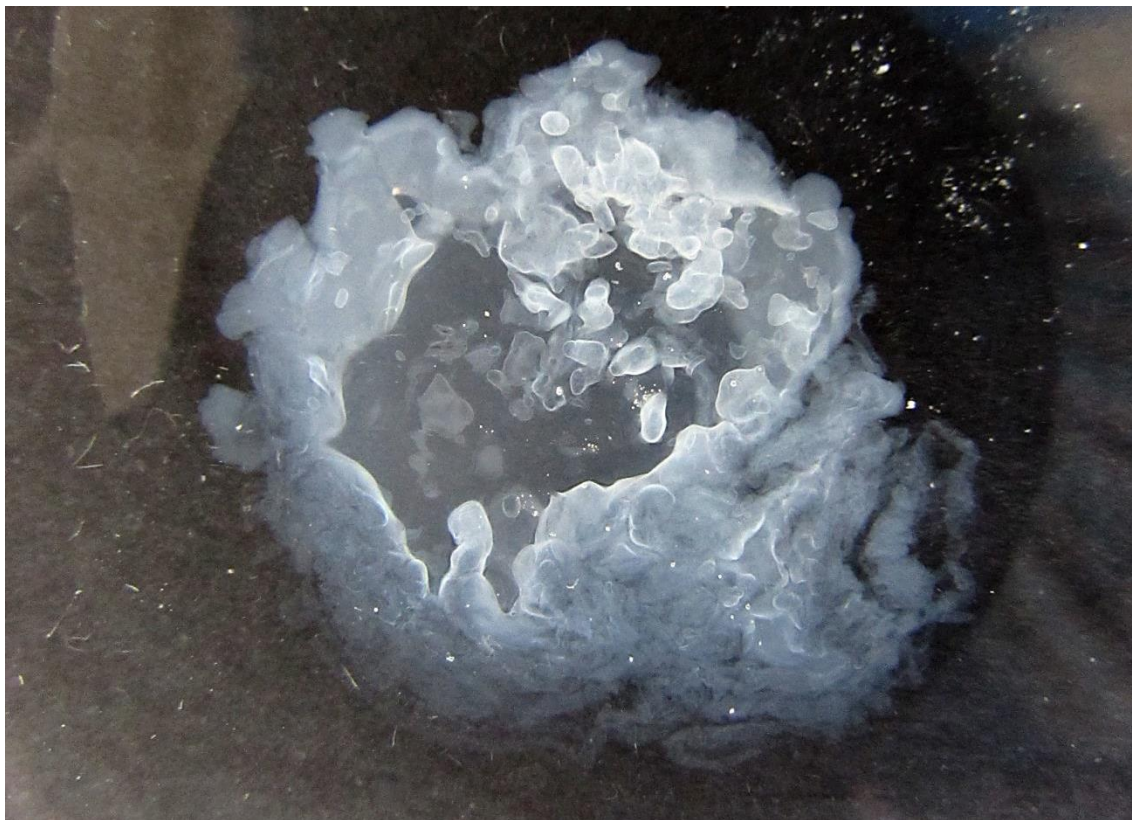


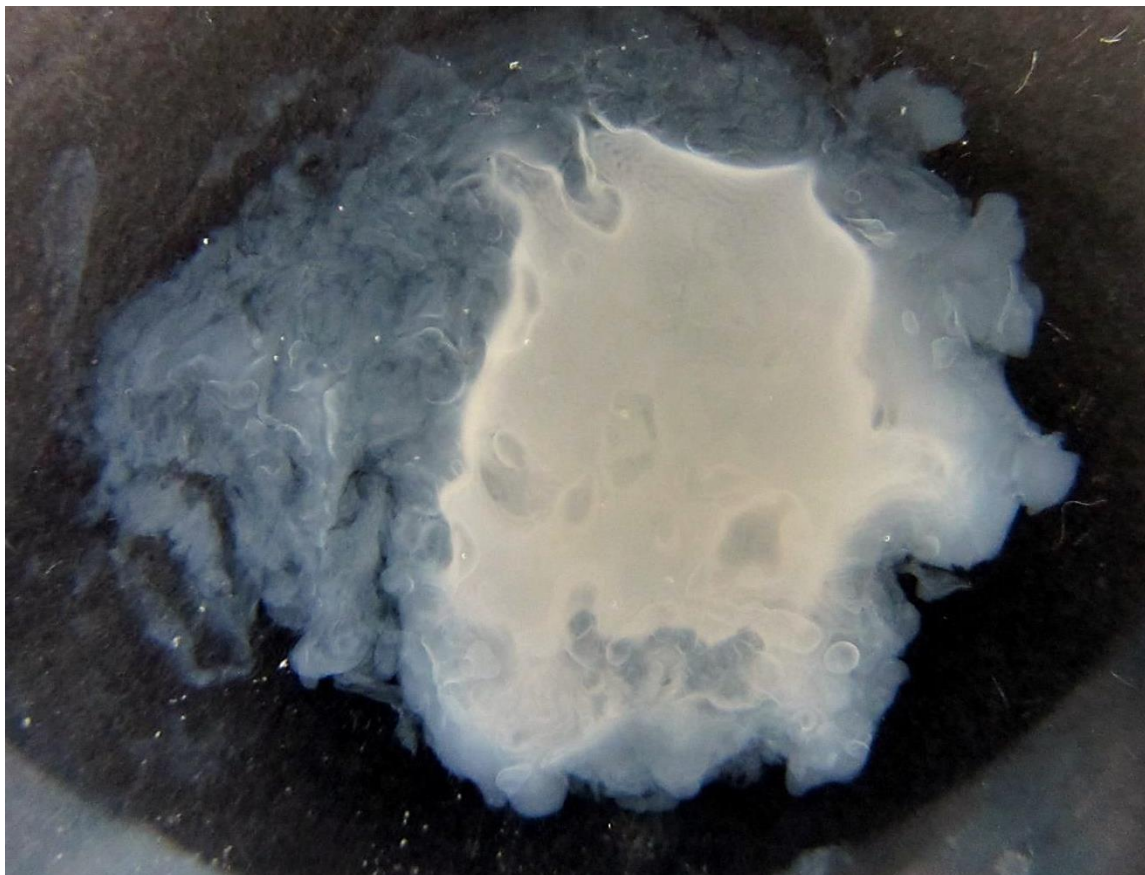




*c) Con  $\text{NH}_3$  (ac.) y  $\text{Sm}^{+3}$  diluido*

Repito el ensayo anterior diluyendo la disolución de partida a una concentración de 0.1M. Ahora tenemos un precipitado bastante más difuso y gelatinoso, semejante a los que hemos visto en otros artículos.





## H) OXALATO DE SAMARIO

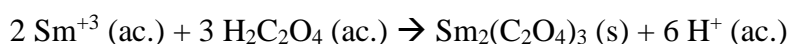
El catión de  $\text{Sm}^{+3}$ , que está en una concentración de 1M en una disolución de ácido nítrico, precipita rápidamente al ser añadido en una disolución concentrada de ácido oxálico y es un método de separación cuantitativa propio de los lantánidos<sup>36</sup>. En este caso he añadido con un gotero pequeñas cantidades de la disolución del samario sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de samario (III) precipita de forma nítida, lentamente, en forma de un precipitado blanco que es bastante compacto. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos<sup>37</sup>, y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de samario (III). Al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el  $\text{Sm}^{+3}$  (he usado para ello la disolución realizada con el ácido nítrico) sobre la disolución de oxálico, se observa la aparición de una formas definidas blancas que se estiran en hilachos, pero que se va al fondo con rapidez. El producto de solubilidad<sup>38</sup> del oxalato de samario (III) es de  $4.5 \cdot 10^{-32}$ . De esta manera tenemos una precipitación cuantitativa del samario. 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 se desprotona

<sup>36</sup> Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

<sup>37</sup> Ibídem, p. 1192.

<sup>38</sup> 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.

pero el  $\text{Sm}^{+3}$  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 como<sup>39</sup>:



En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones<sup>40</sup>, con el oxalato  $[\text{C}_2\text{O}_4]^{-2}$  y el  $[\text{HC}_2\text{O}_4]^{-1}$ . Además, el  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  precipitado tiene moléculas de agua unidas a la estructura, aunque la bibliografía da valores diferentes, con 3, 6 y 10 moléculas de agua según las condiciones de precipitación. En el texto de Dale L. Perry<sup>41</sup> se da la forma  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , pero hay discrepancias respecto al número de moléculas de agua<sup>42</sup> y en la información de suministros<sup>43</sup> a veces aparece simplemente como  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , algo común a los oxalatos de los lantánidos<sup>44</sup>. El color del oxalato de samario (III) es descrito en el libro de Dale L. Perry como un polvo blanco<sup>45</sup> y es ciertamente el color que se aprecia en el precipitado.

En la siguiente imagen he añadido unas gotas de la disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$  sobre una disolución de ácido oxálico concentrado en un vidrio de reloj y en la página siguiente la serie de fotografías con la precipitación en el tubo.



<sup>39</sup> *Ibidem*. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

<sup>40</sup> Cotton, F.A., *op.cit.* p. 1192.

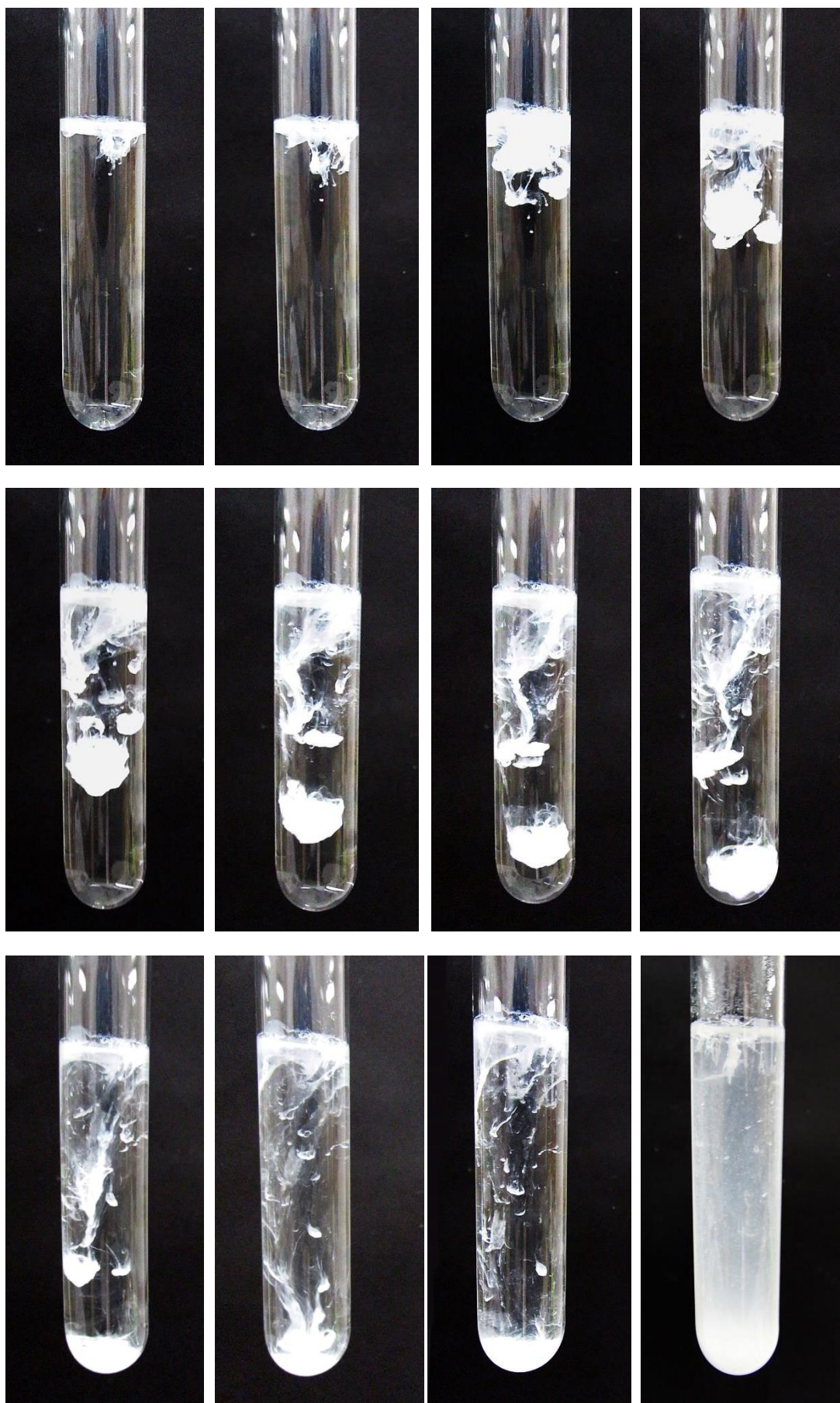
<sup>41</sup> Perry, D.L. *Op.cit.* p. 355.

<sup>42</sup> Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.

<sup>43</sup> <https://ereztech.com/product/samarium-iii-oxalate-hydrate-312695-68-4/> (Consultado el 10/07/24)

<sup>44</sup> Cotton, F.A. *op.cit.* p. 1192.

<sup>45</sup> Perry, D.L., *op.cit.* p. 355.



Como puede apreciarse en algunas imágenes, hay cierta palidez amarillenta en el oxalato de samario (III) cuando es denso.



## I) OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE SAMARIO

La forma tradicional de obtención de los óxidos de los elementos lantánidos es la descomposición térmica de los oxalatos de los metales. Por ello obtendré el óxido de samario por descomposición térmica del oxalato. El  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  se deshidrata al ser calentado al aire, perdiendo agua en dos etapas, primero pierde 4 moléculas hasta quedarse como  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a la temperatura de  $180^\circ\text{C}$  y finalmente pierde esas 6 moléculas de agua restantes, hasta quedar anhidro a unos  $270^\circ\text{C}$  aproximadamente<sup>46</sup>. La deshidratación del oxalato de samario decahidrato comienza a partir de los  $45^\circ\text{C}$ ,

---

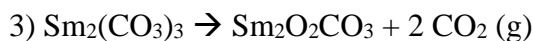
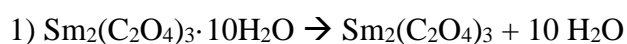
<sup>46</sup> Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. Russian Chemical Reviews, 50, 7. pp: 630-635.

perdiendo todas moléculas de agua antes de llegar a los 300°C y se descompone al  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  por completo antes de llegar a los 735°C<sup>47</sup>.

*Por descomposición del oxalato de samario (III)*

La formación del óxido de samario (III) por descomposición del oxalato se produce con un ennegrecimiento del compuesto, por aparición de carbono, que va desapareciendo a medida que se mantiene el calentamiento, hasta quedar el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  de color blanco amarillento<sup>48</sup>, sin necesidad de recurrir a la llama de butano.

Las reacciones de descomposición del oxalato se pueden agrupar en cuatro pasos, considerando las diferentes reacciones de deshidratación como si fueran un único paso. Para esta cadena de reacciones de descomposición térmica me he basado en la que se ha establecido para el neodimio, que es completamente análoga<sup>49</sup>. Es interesante comparar esta cadena con la dada por V. A. Sharov<sup>50</sup>.



Estas reacciones pueden solaparse dado que, aunque se producen a diferentes temperaturas sucesivamente, dichas temperaturas son las óptimas, por lo que las reacciones son viables antes y después de dicha temperatura de referencia.

Como ya he explicado, para calentar el oxalato he decidido hacerlo poco a poco, primero exponiéndolo al fuego del mechero de alcohol y a través del amianto, para posteriormente pasarlo a un tubo y calentarlo directamente a la llama. El color blanco del compuesto de partida amarillea a medida que se va descomponiendo, quedando un  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  de color amarillento.

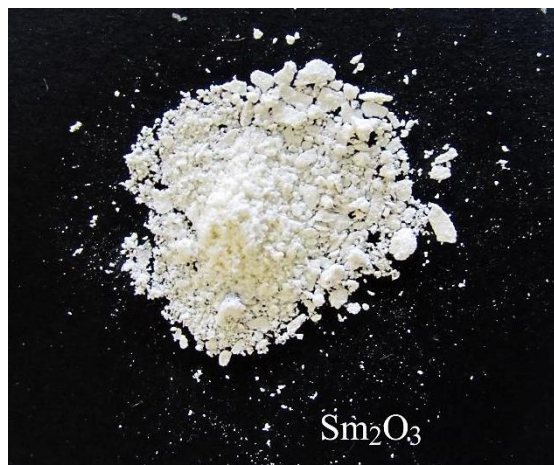
Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de color blanco. Tras un calentamiento en llama de alcohol de una media hora el compuesto se oscurece por unos minutos, para ir recuperando su tonalidad blanca a medida que pasa el tiempo y la carbonilla se quema un formando  $\text{CO}_2$  que se desprende. Al final, el color del óxido de samario que nos queda es blanco amarillento o beige, según el ángulo de luz y el tipo de luz con el que lo veamos.

<sup>47</sup> Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 25.  
<https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

<sup>48</sup> Perry, D.L., op.cit. p. 355.

<sup>49</sup> 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.

<sup>50</sup> Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. p. 633.



*Por descomposición del nitrato de samario (III)*

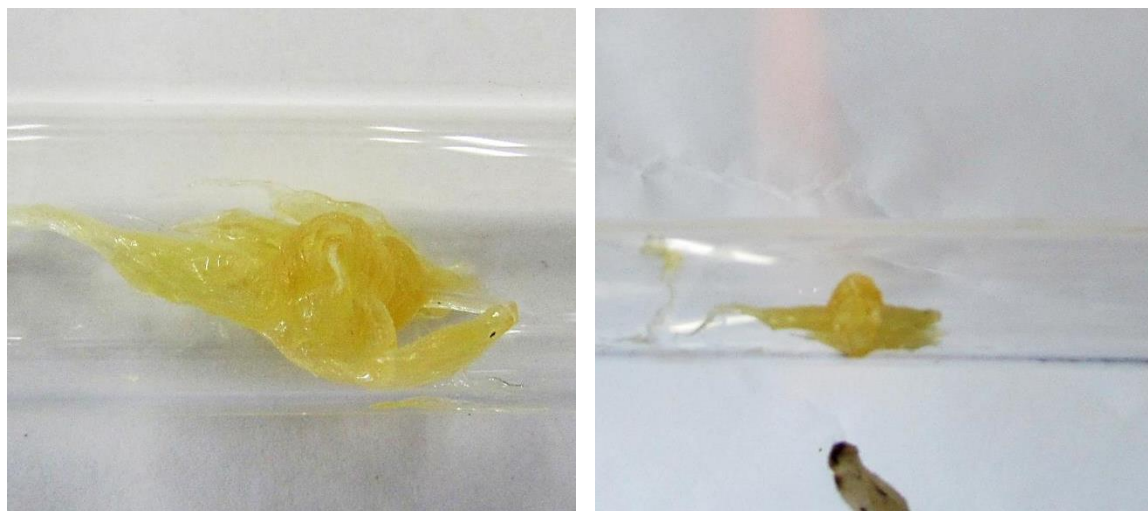
Al calentar el nitrato de samario(III) se va descomponiendo tras una serie de pasos que implican pérdidas de masa a diferentes temperaturas<sup>51</sup>, donde destacan la formación del monohidrato  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2$  a los 355°C y la formación del  $\text{SmO}(\text{NO}_3)$  a los 460°C, con la obtención final del  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  a 520°C.

En la descomposición del nitrato se emiten  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$  que escapan al ser gaseosas. La cadena de reacciones sería similar a la propuesta por B. A. Balboul para la descomposición de los nitratos de holmio y de iterbio<sup>52</sup>.



Podemos seguir fácilmente el proceso de descomposición del nitrato  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  hidratado en el laboratorio gracias a la formación del  $\text{NO}_2$  de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana. Al ir calentando, poco a poco la emisión del óxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$  cesa y obtenemos el óxido de samario (III) de color blanco amarillento en la parte inferior del tubo. Como el nitrato es muy soluble<sup>53</sup> en agua he comprobado que el compuesto resultante es insoluble, de modo que no cabe duda de que tenemos el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de samario, cuyo color y textura nos recuerda a la miel:



<sup>51</sup> Hussein, G.A.M., Buttrey, D.J., DeSanto, P., Abd-Elgaber, A.A., Heba Roshdy, Myhoub, Ali Y.Z. (2003). Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors. *Thermochemica Acta*, 402, 1–2, pp: 27-36.

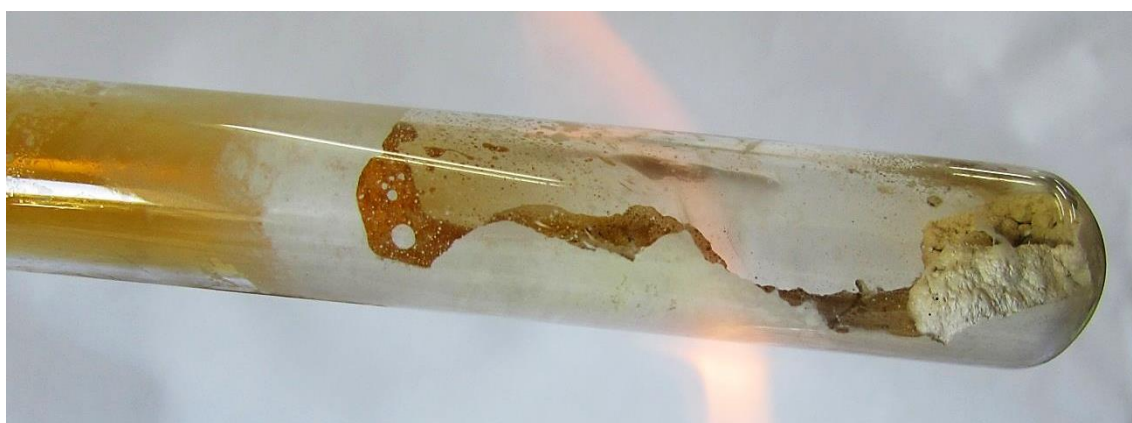
<sup>52</sup> Para las posibles reacciones, ver sendos artículos de B. A. Balboul, aunque se centren en elementos diferentes. Las reacciones para nuestro elemento sería análogas:

Cf. Balboul, B.A. (2000). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. *Thermoanalytical studies. Powder Technology*, 107, 1-2, pp: 168-174.

Cf. Balboul, B.A. (2004). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated ytterbium nitrate: thermoanalytical studies. *Thermochemica Acta*, 419, 1-2, pp: 173-179.

<sup>53</sup> Moeller, T. (1975). *Op.cit.* p. 94.





Al lado del texto vemos el óxido de samario (III) que he obtenido. Su color es blanco amarillento o beige, indistinguible respecto al del  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  resultado de la descomposición térmica del oxalato. Al lavar los restos adheridos al tubo se aprecia su insolubilidad con respecto a la del nitrato. Al margen de esto, el óxido de samario (III) posee una débil fluorescencia de color rosáceo que se puede ver bajo la acción de la luz negra.

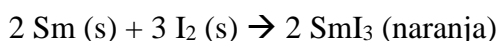


## J) OBTENCIÓN DE LOS YODUROS DE SAMARIO (II) Y (III)

Al igual que ocurrió con el tulio, la reacción entre el samario y el yodo es la más llamativa de las que he realizado con el samario. El  $\text{SmI}_3$  que se obtiene es un recubrimiento sobre las virutas del metal, suficiente para los intereses pedagógicos de este artículo, enmarcado en enseñanzas medias y bachillerato.

El yoduro de samario (III) es un polvo de color naranja<sup>54</sup> mientras que el yoduro de samario (II) es de color verde<sup>55</sup> o marrón oscuro<sup>56</sup>. Habitualmente la síntesis de los haluros de los lantánidos se logra a partir de la ruta del «cloruro de amonio»<sup>57</sup> que tiene la ventaja de ser común para los lantánidos y permite obtener cloruros anhidros, pero en este caso voy a usar un método diferente para obtener  $\text{SmI}_3$ .

Para obtener el  $\text{SmI}_3$  calentaré 0.22 g de Sm con una cantidad ligeramente en exceso respecto a la estequiométrica de  $\text{I}_2$  sólido, utilizando un tubo de ensayo cerrado con una salida hacia un recipiente con agua que sirve de válvula o burbujeador, de modo que no entre el aire pero no haya peligro de explosión. Las reacciones que se producen son las siguientes<sup>58</sup>:



De este modo, el samario se va oxidando al principio y pasa a formar el  $\text{SmI}_3$  de color naranja vivo, para ir posteriormente convirtiéndose en  $\text{SmI}_2$  de color verde claro como recubrimientos sobre los trocitos de Sm metálico, cuyo interior queda intacto. El color marrón del  $\text{SmI}_2$  pasa a ser verde amarillento al quedar en contacto con el aire<sup>59</sup>. La reacción entre la superficie del metal y el yodo es prácticamente inmediata, sin que se precise calentar, y el metal brillante se recubre de una capa de color marrón oscuro de  $\text{SmI}_2$  nada más mezclar los dos elementos como vemos en las siguientes imágenes. Sin embargo, al calentar a la llama de alcohol, la reacción entre el halógeno y el metal es fulgurante hasta el punto de observarse una luz rosada en el interior del tubo, que acabó fracturándose por la exotermia de la reacción. Una opción sería llevar a cabo la reacción en un crisol de cerámica, con la desventaja de perder toda la diversidad de colores que se aprecia.

<sup>54</sup> Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-83. Mientras que en el manual de Dale L. Perry, D.L., op.cit. p. 429.

<sup>55</sup> Según la referencia de Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-91.

<sup>56</sup> Según la referencia de Perry, D.L., op.cit. p. 355.

<sup>57</sup> Meyer, G. (1989). "The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of  $\text{YCl}_3$ ". En Harry R. Allcock *Inorganic Synthesis, volumen 25* (p. 146). Nueva York, EEUU: John Wiley & Sons.

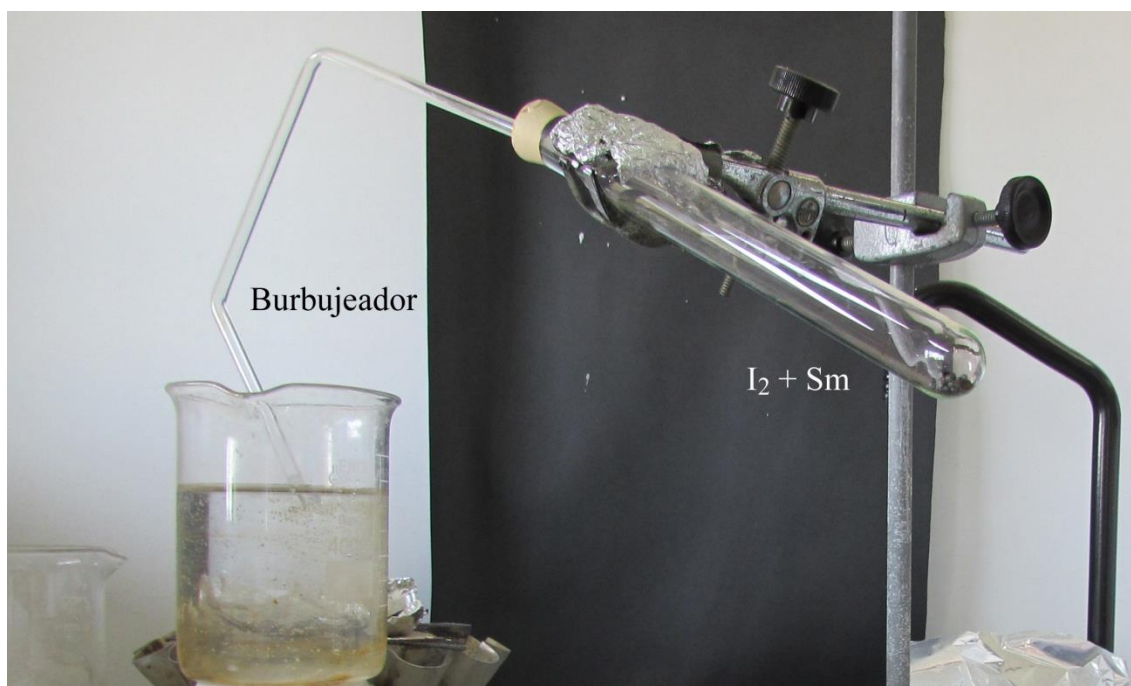
<sup>58</sup> Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P., Wickleder, M., Zegke, M. Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of  $\text{UI}_3$  and Lanthanoid Iodides. *Chemistry*, 2022, Nº 4, p. 1672-1678. [https://mdpi-res.com/d\\_attachment/chemistry/chemistry-04-00108/article\\_deploy/chemistry-04-00108-s001.zip?version=1670398669](https://mdpi-res.com/d_attachment/chemistry/chemistry-04-00108/article_deploy/chemistry-04-00108-s001.zip?version=1670398669)

<sup>59</sup> *Ibidem*.

Desde el principio un color marrón oscuro recubriendo los hilos de samario metálico como vemos en estas imágenes. A la izquierda está el Sm sólo, mientras que a la derecha ya está la mezcla de samario y yodo. Incluso se ven marcas del  $\text{SmI}_2$  marrón rojizo sobre el vidrio.

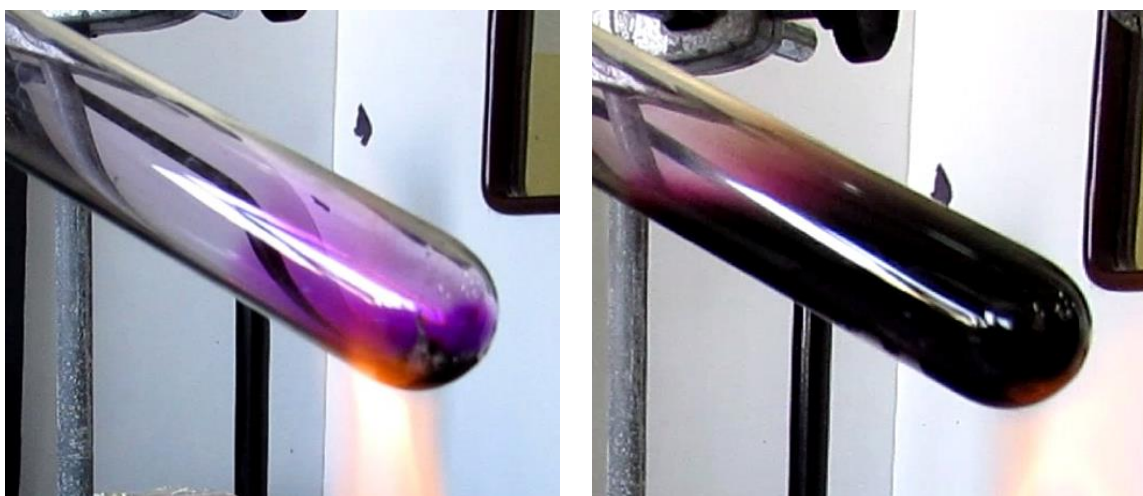


Este es el montaje para calentar en el tubo, con un burbujeador simple para evitar que la presión interior aumente con peligro de explosión si se cierra por completo el tubo.



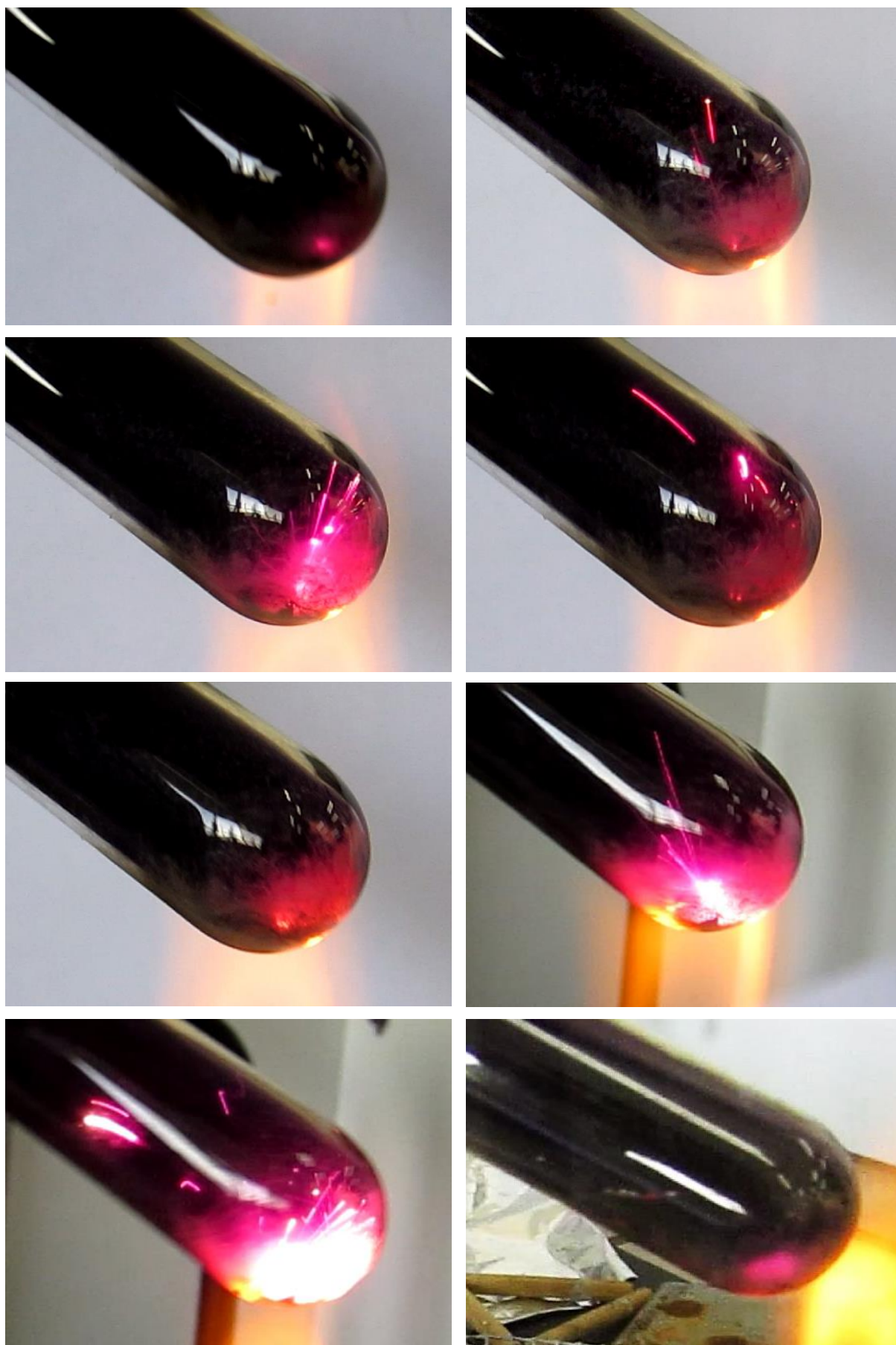
Cuando calentamos el tubo, la reacción es rápida, formándose primero el gas violeta del yodo por sublimación, seguido de la aparición de un sólido de color marrón oscuro en el fondo<sup>60</sup>, correspondiente al SmI<sub>2</sub>, que recircula visiblemente al ser su temperatura de fusión 520°C y que se va tornando naranja a medida que pasa el tiempo. Sin embargo, la reacción entre el metal y el halógeno puede ser muy vigorosa<sup>61</sup>, como ha sido el caso, llegando a emitir luz y a quebrar el vidrio.

Vemos una serie de fotografías del desarrollo de la reacción:



<sup>60</sup> Werner, D. et al. Op.cit. (Supporting Information) p. 15.

<sup>61</sup> <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7863#section=Hazardous-Reactivities-and-Incompatibilities-%28Complete%29>



En estas imágenes se ve muy bien el  $\text{SmI}_2$  de color marrón oscuro que se ha formado sobre el Sm metálico, que queda como soporte del yoduro formado. Sin embargo, la reacción continuará formando  $\text{SmI}_3$  de color naranja que volverá a reaccionar con el metal para dar de nuevo  $\text{SmI}_2$  que quedará de color verde al contacto con el aire.



$\text{SmI}_2$  (marrón oscuro)

Debido a la fractura del tubo continué calentando sobre una rejilla de amianto:

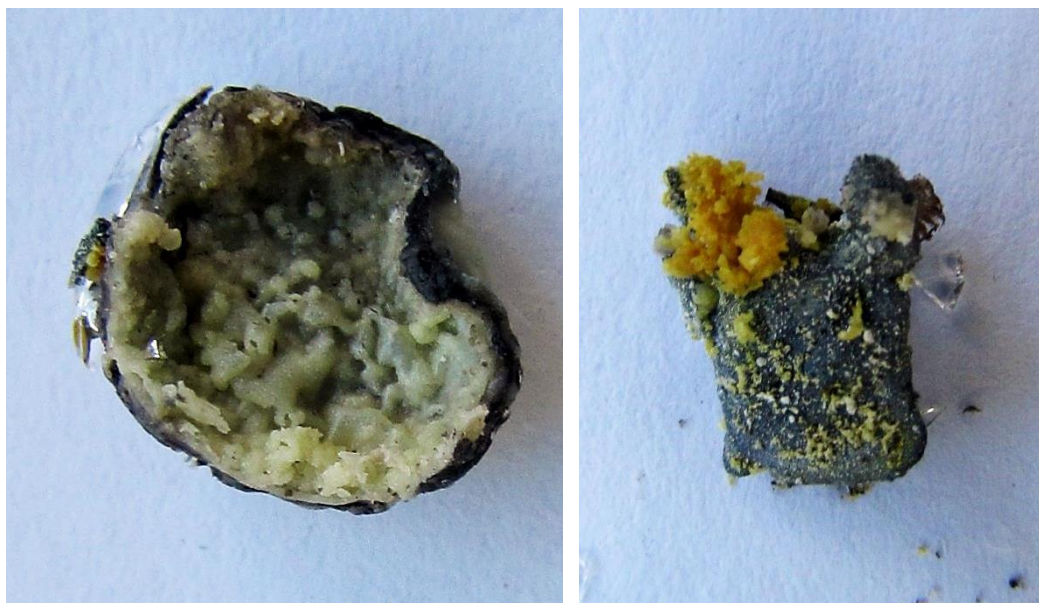




A medida que se sigue calentando al aire el compuesto naranja, que considero que es el  $\text{SmI}_3$  se va volviendo verde amarillento. Vemos unas fotografías:



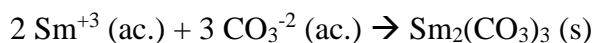
Al terminar de quebrarse el vidrio aparecen los dos compuestos a la vez por haber quedado expuestos de forma diferente tanto a la atmósfera como a la temperatura del mechero de alcohol, como vemos a continuación donde tenemos el  $\text{SmI}_2$  de color verde y el  $\text{SmI}_3$  de color naranja.



### K) CARBONATO DE SAMARIO (III)

El carbonato de samario es un compuesto insoluble de color blanco a blanco amarillento<sup>62</sup>. La formación del  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$  se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$  sobre una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua destilada<sup>63</sup>. Como el  $\text{CO}_3^{-2}$  es una base, reaccionará con el ácido de la disolución de partida y se producirá la emisión de  $\text{CO}_2$  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. El producto de la reacción de precipitación es  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con un número de moléculas de agua que oscila entre 2 y 3, pero que suele no ser un entero, lo que sugiere que la hidratación del carbonato no es estable<sup>64</sup>. Es lo mismo que ocurre con el carbonato de erbio (III).

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



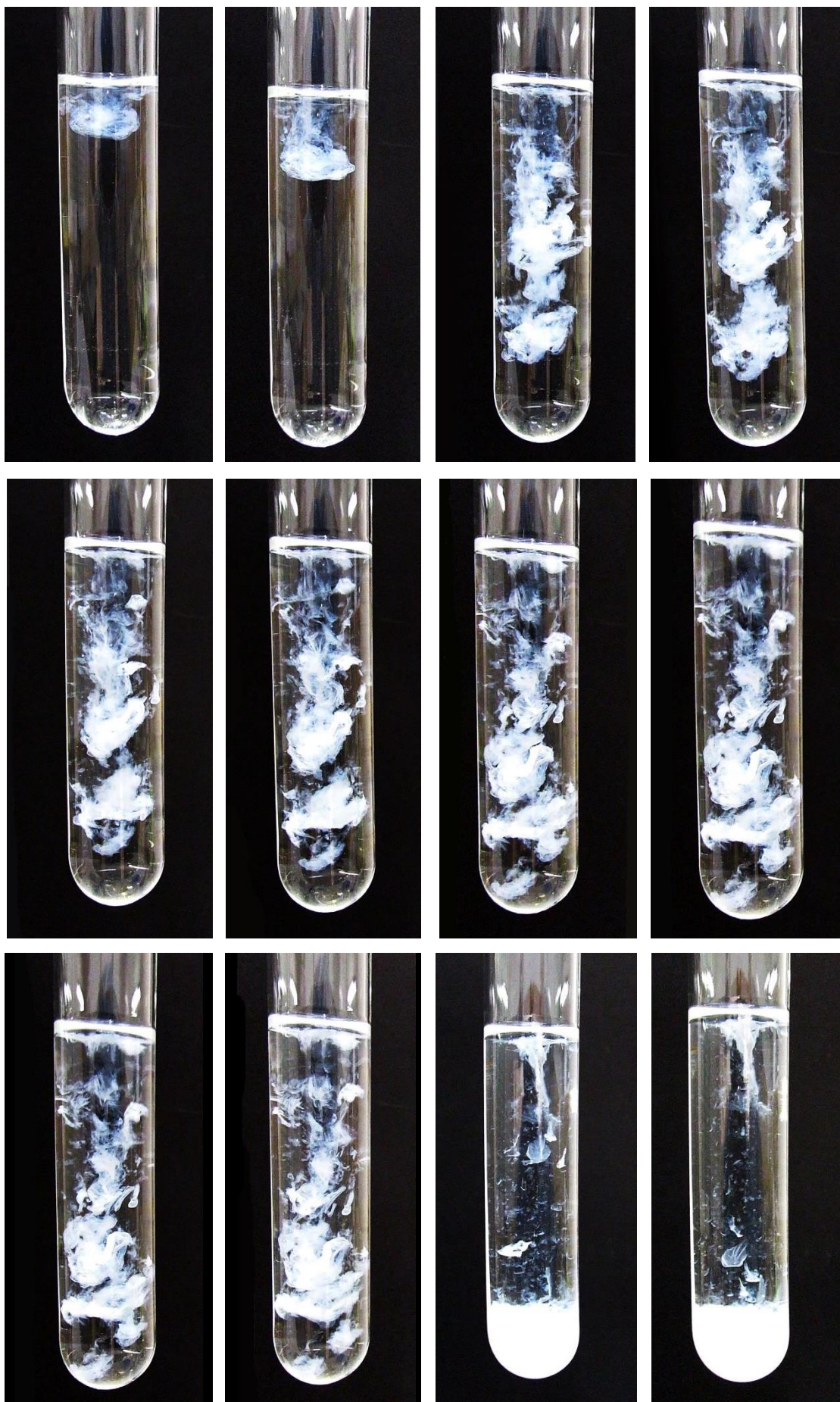
El precipitado aparece en forma de grumos densos y gelatinosos que caen al fondo por gravedad rápidamente. Aquí vemos la serie correspondiente a la precipitación en el tubo de ensayo al añadir unas gotas de la disolución de  $\text{Sm}^{+2}$  sobre la disolución concentrada de carbonato de sodio.

<sup>62</sup> Perry, D.L., op.cit. p. 354.

<sup>63</sup> 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.

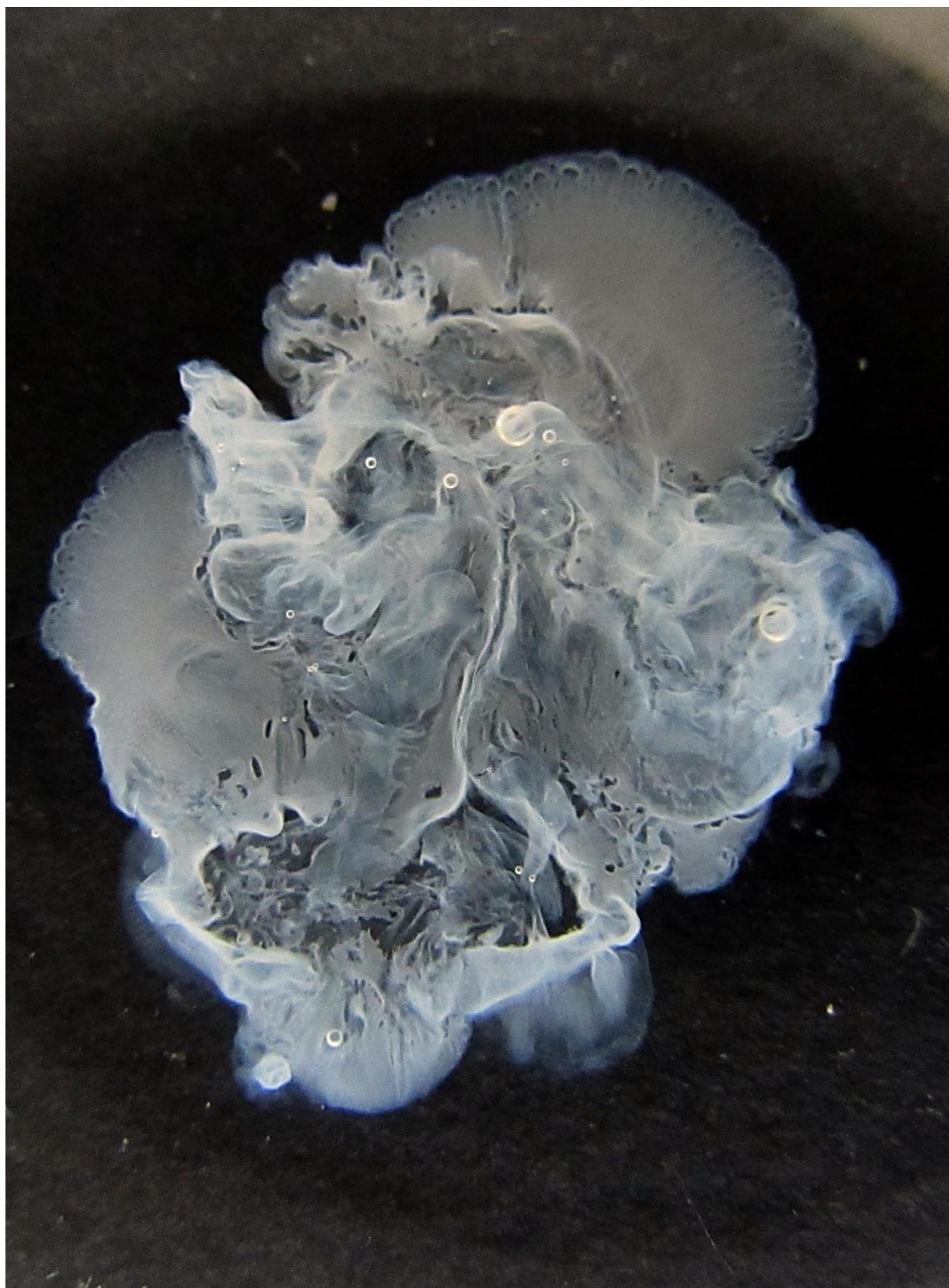
<sup>64</sup> Sungur, A., Kizilyalli, M. (1983). Synthesis and structure of  $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,3$ ). Journal of the Less Common Metals, 93, 2, pp: 419-423. Se puede comprobar viendo como los suministradores, a veces, no precisan el número de moléculas: <https://www.cdhfinechemical.com/samarium-iii-carbonate-9999> (Consultado el 11/07/24)







Al repetir la misma reacción usando un vidrio de reloj, echando unas gotas de disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$  sobre un poco de disolución concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vemos con gran detalle la belleza de este precipitado.



## L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE SAMARIO (III)

El sulfuro de samario (III) se describe como un polvo de color rojo<sup>65</sup>, en forma cristalina se indica que tiene un color marrón grisáceo<sup>66</sup>, y algunos suministradores lo describen como un polvo negro<sup>67</sup>, por lo que encontramos la misma variabilidad de tonos que en otros compuestos semejantes de los lantánidos. 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  $Sm^{+3}$ .

### a) Poniendo en contacto el $Sm^{+3}$ con $Na_2S$

Los cambios observados al poner una escama de  $Na_2S$  sobre un poco de disolución ácida de  $Sm^{+3}$  procedente de la disolución del metal con ácido nítrico son prácticamente idénticos a los observados con otros lantánidos. Se va disolviendo  $S^{-2}$ , que en parte se libera como  $H_2S$  gaseoso (lo que es perfectamente perceptible y obliga a hacer la reacción en vitrina) y a la vez va formando un precipitado grisáceo que va cambiando de color a medida que pasa el tiempo. La mera sucesión de colores evidencia que hay más de un compuesto y probablemente tengamos sulfuros de samario entre ellos. Además de la dificultad a la hora de definir el color, sucede otro tanto con el dato de la solubilidad del sulfuro, porque según la fuente de información tenemos que el  $Sm_2S_3$  es ligeramente soluble en agua y en medio ácido<sup>68</sup>. A medida que el pH va subiendo por la emisión de  $H_2S$  aumenta la posibilidad de que vaya precipitando el sulfuro de samario (III) alrededor de la escama de  $Na_2S$  que se deshace. No obstante la composición concreta del precipitado es difícil de saber, a causa de su inestabilidad, sobre todo sabiendo que existen sulfuros de samario no estequiométricos, aunque las condiciones de síntesis de la referencia sean diferentes y se tenga holmio en vez de samario<sup>69</sup>.

De cualquier forma, al llevar a cabo el experimento, se aprecia la formación de un precipitado de color amarillento que se va volviendo gris con el tiempo. He comprobado que a lo largo de todo el proceso el pH permanece ácido. Es probable que el “ $Sm_2S_3$ ” formado se descomponga en el ácido que domina el medio y que el sulfuro se vaya eliminando lentamente a la atmósfera en forma de  $H_2S$ , lo que provoca una paulatina subida del pH y la posible precipitación del  $Sm^{+3}$  en forma de hidróxido a lo largo del tiempo.

<sup>65</sup> Perry, D.L., op.cit. p. 354.

<sup>66</sup> Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-83.

<sup>67</sup> <https://easchem.en.made-in-china.com/product/uZatmSXYJpVz/China-Samarium-Sulfide-Powder-with-CAS-No-12067-22-0-and-Sm2s3-3n-4n.html> (Consultado 12/07/24)

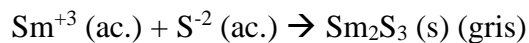
<sup>68</sup> *Ibíd.*

<sup>69</sup> Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide  $RES_x$  (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.

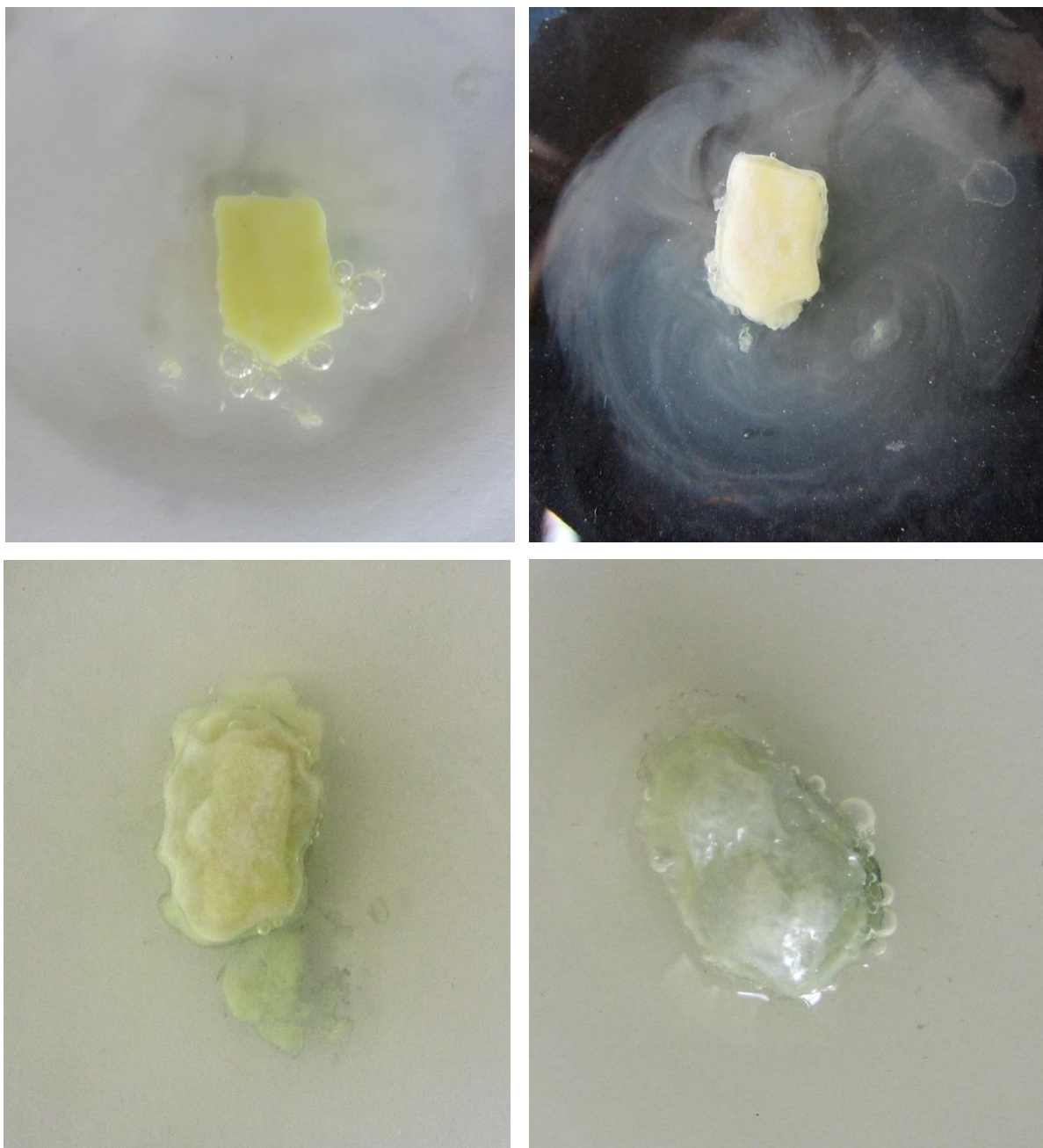
Cf. Marin, C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.

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  $\text{H}_2\text{S}$  (g) para formar el sulfuro estequiométrico correspondiente<sup>70</sup>.

La reacción de precipitación del  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  sería supuestamente:

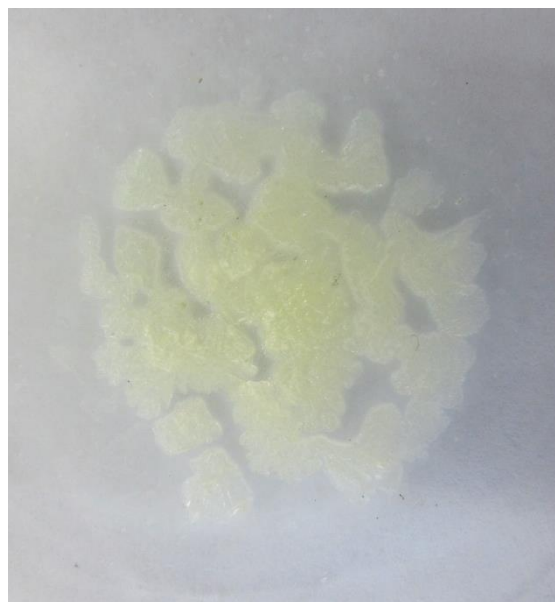


Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del “ $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ” donde sobre la disolución de samario en ácido nítrico he puesto una escama de sulfuro de sodio para ver qué cambios se producen alrededor de la misma.



<sup>70</sup> Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.

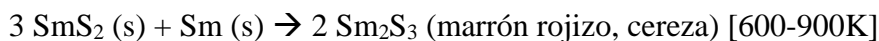
Aunque esta vía de formación fugaz del sulfuro de samario (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente<sup>71</sup>, nos permite hacernos una idea del color gris resultante. Al día siguiente se ha formado un precipitado amarillo muy pálido que mantiene cierto tono gris que podría contener hidróxido del samario (III), pero he cometido el olvido de no medir el pH de las aguas madres.



#### *b) Por calentamiento de los dos elementos*

Si calentamos una mezcla de azufre y de samario metálico, se produce el  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  de color marrón rojizo<sup>72</sup>. La reacción es sencilla, aunque el color rojizo se puede confundir con el color típico del azufre al calentarse, cuando se torna viscoso y se entrelazan las cadenas<sup>73</sup>.

Las reacciones asociadas correspondientes serían<sup>74</sup>:



Cuando se usan trozos de samario metálico, aparecerán recubrimientos del sulfuro sobre las superficies del metal, lo que nos ayuda a distinguir el  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  del azufre modificado por el calentamiento. Las posibles variantes  $\text{Sm}_x\text{S}_y$  estequiométricas y no estequiométricas, sulfuros y polisulfuros, pueden aparecer todas a la vez, aunque la

<sup>71</sup> Moeller, T. Op.cit. p. 92

<sup>72</sup> Ibídem, p. 90.

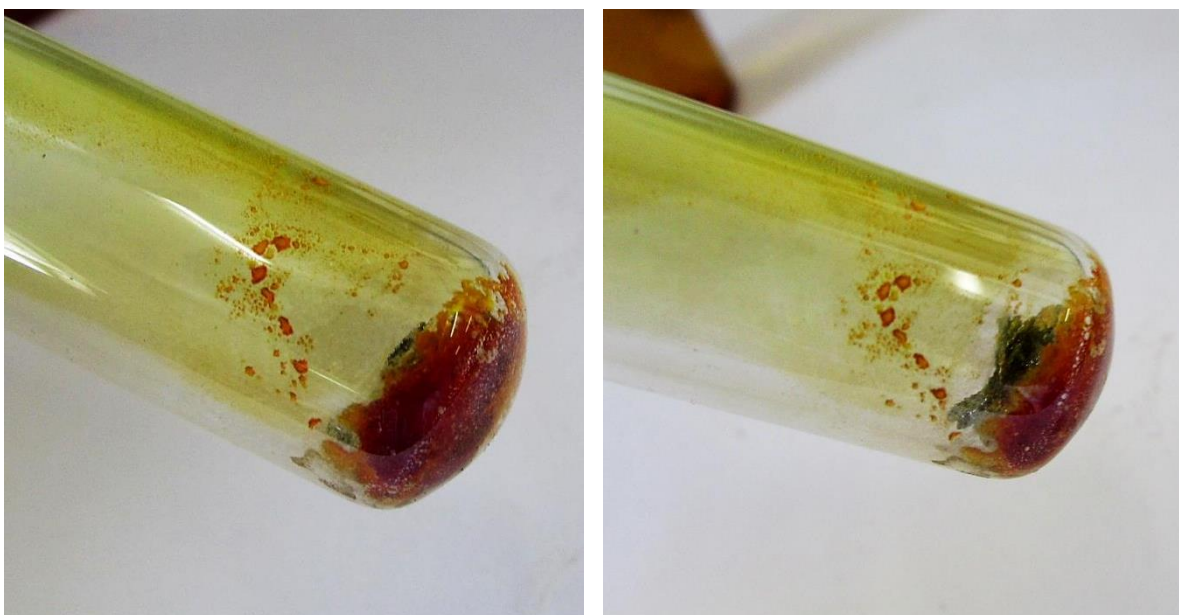
<sup>73</sup> Martín-Sánchez, M.T., Martín-Sánchez, M., Morcillo-Ortega, J.G., Reyero-Cortiña, C. (2006). Trabajos experimentales con azufre. Anales de Química, 102, 2, pp: 42-44.

<sup>74</sup> Andreev, O.V., Ivanov, V.V., Gorshkov, A.V., Miodushevskiy, P.V., Andreev, P.O. (2016). Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide. Eurasian Chemico-Technological Journal, 18, pp: 55-65, p. 61.

temperatura y la presión son determinantes para ver cuál es la variante mayoritaria<sup>75</sup>. En este sentido podemos tener compuestos negros como SmS, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y SmS<sub>2-x</sub>, amarillos como  $\gamma$ -Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y rojo oscuro como el  $\alpha$ -Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

En este ensayo he utilizado una cantidad de 0.31g de samario y una cantidad de azufre de 0.1g, que está ligeramente por encima de la estequiométrica considerando una reacción simplificada Sm + S.

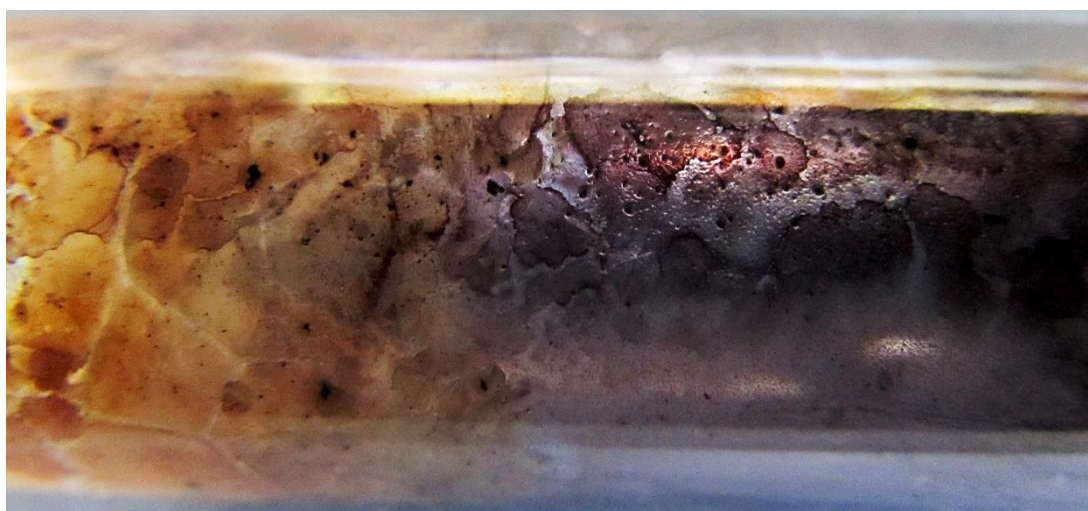
Vemos algunas imágenes del proceso y el  $\alpha$ -Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> resultante:



Tras calentar unos minutos aparece esta coloración roja en el fondo del tubo, que podría corresponder tanto al compuesto buscado como a azufre modificado a causa de la temperatura. Para evitar la duda seguimos calentando de manera que el azufre se oxide a óxidos de azufre, que se liberan en forma de gases, cuya naturaleza acre nos aconseja llevar a cabo la reacción en la vitrina. Los restos de azufre, bien han desaparecido en forma de gases SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, bien se han ennegrecido sobre las paredes, por lo que el color rojo cereza que aprecia adherido al tubo corresponde al sulfuro de samario (III) en la forma alotrópica correspondiente, así como el recubrimiento marrón sobre el Sm.

---

<sup>75</sup> *Ibidem*.





## M) FOSFATO DE SAMARIO

Para precipitar el fosfato de samario (III) basta añadir un poco de fosfato de sodio sólido a una disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$ . Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será  $\text{SmPO}_4$  de color blanco<sup>76</sup>. Su producto de solubilidad a 25°C presenta un valor<sup>77</sup> de  $10^{-24.5}$  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  $[\text{SmH}_2\text{PO}_4]^{+2}$ ,  $[\text{SmHPO}_4]^{+1}$ ,  $[\text{Sm}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$  e incluso  $\text{SmPO}_4$  sin precipitar. De cualquier forma, al añadir una cantidad de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  directamente sobre un poco de disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$  (procedente de la disolución en ácido sulfúrico), el  $\text{SmPO}_4$  va precipitando a medida que el pH va subiendo lentamente, sin que deje de ser ácido en todo el proceso. 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 lantano<sup>78</sup>, no siendo muy diferente para el resto de metales y en concreto para el fosfato de samario<sup>79</sup>. La reacción de precipitación principal será:



Vemos algunas imágenes de la formación del fosfato de samario (III) obtenido al añadir fosfato de sodio sólido sobre la disolución ácida de  $\text{Sm}^{+3}$  en un vidrio de reloj:



<sup>76</sup> <https://www.evitachem.com/product/evt-349015> (Consultado el 12/07/2024)

<sup>77</sup> 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.

<sup>78</sup> 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.

<sup>79</sup> Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of  $\text{TbPO}_4$ ,  $\text{HoPO}_4$ ,  $\text{TmPO}_4$ , and  $\text{LuPO}_4$  xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250 °C. *Chemical Geology*, 567, 120072.



En estas imágenes se aprecia cómo alrededor de la masa de fosfato de sodio, de color blanco, se va formando una especie de cabellera de precipitado, del mismo color blanco, que se va volviendo cada vez más densa hasta ocupar por completo el escaso volumen del vidrio de reloj. El fosfato de sodio, sin que lo agite de ninguna forma, se va disolviendo en el medio ácido y se va formando el SmPO<sub>4</sub> que es altamente insoluble. De hecho, una vez precipitado, no se puede disolver por mucho que agitemos la mezcla del sólido con el agua, cuyo pH ha subido, sin llegar a ser básico.



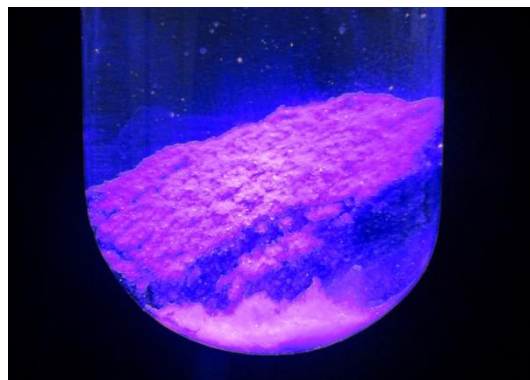
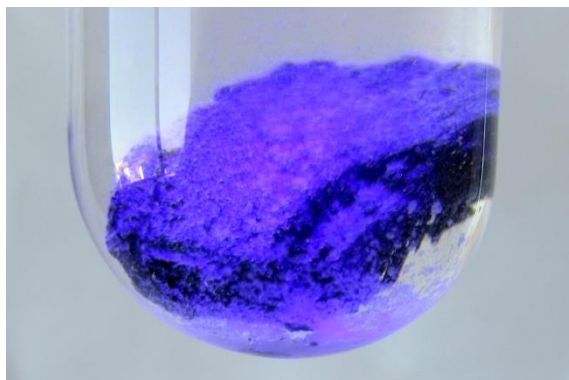
Es evidente que en ninguna de las disoluciones anteriores estamos en condiciones de equilibrio y que la precipitación de los fosfatos e hidrogenofosfatos se basa en que la insolubilidad de estas sales es muy grande. En todo momento del proceso el pH de la disolución fue ácido, de manera que las especies estables del ácido fosfórico en equilibrio<sup>80</sup> son las especies protonadas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  formadas a partir del  $\text{PO}_4^{-3}$  y del  $\text{HPO}_4^{-2}$ , por lo que se espera que el precipitado del ensayo del  $\text{SmPO}_4$  contenga también una cierta cantidad de  $\text{Sm}_2(\text{HPO}_4)_3$  y de  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

### Ñ) LUMINISCENCIA DEL SAMARIO (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 excepción<sup>81</sup> del  $\text{La}^{+3}$  ( $f^0$ ) y del  $\text{Lu}^{+3}$  ( $f^{14}$ ) presentan luminiscencia con la luz ultravioleta, particularmente destacable en los casos del  $\text{Eu}^{+3}$  y del  $\text{Tb}^{+3}$ , pero que a baja temperatura puede observarse en prácticamente todos los lantánidos. Esta fluorescencia se debe a transiciones 4f-4f como es de esperar<sup>82</sup> al ver que sólo está ausente en los cationes con  $f^0$  y  $f^{14}$ . En el caso particular del  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$  la fluorescencia en disolución ácida es roja, como ya he indicado en un apartado anterior en este mismo artículo, mientras que como parte de un compuesto precipitado, sólido por tanto, la fluorescencia presenta un color rosado semejante al de otros lantánidos, quizás con una tonalidad lila, aunque es algo bastante subjetivo.



Se puede incluso seguir la aparición del compuesto por el aumento de la fluorescencia asociada al mismo, como ocurre con la precipitación del  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ .

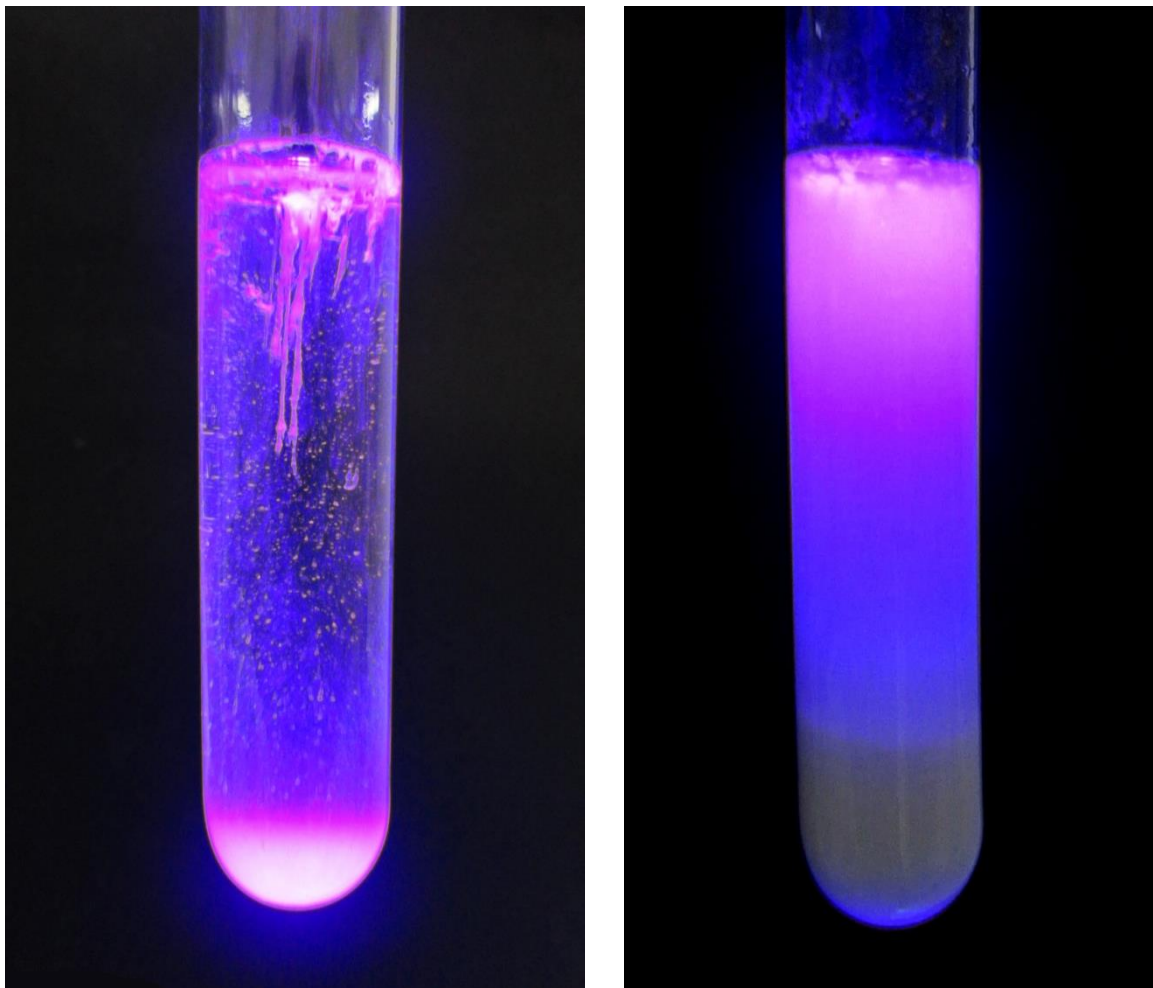


<sup>80</sup> Han, K. Op.cit. p. 2.

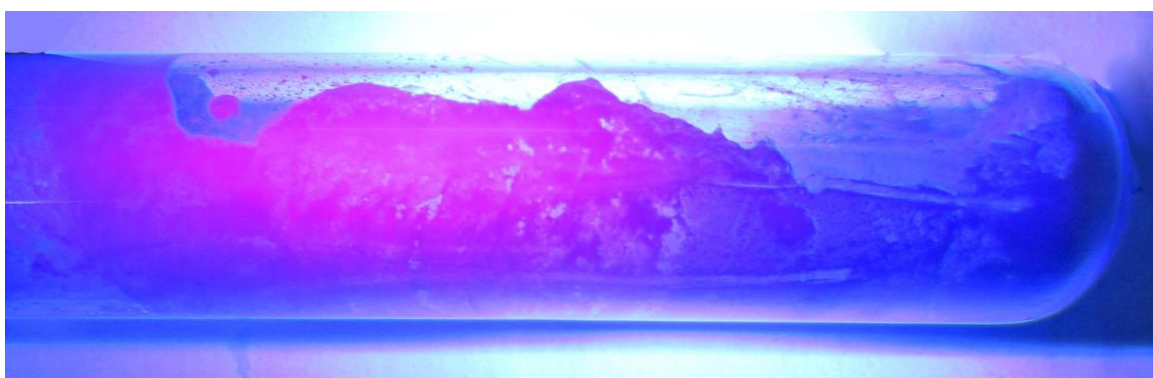
<sup>81</sup> Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

<sup>82</sup> Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.

Aquí vemos la fluorescencia de algunos de los compuestos del samario. Justo debajo tenemos dos momentos diferentes de la evolución del oxalato de samario (III) y resulta muy llamativo que al principio la fluorescencia mayor se encuentra arriba y abajo, pero que minutos más tarde la parte inferior haya dejado de fluorecer.



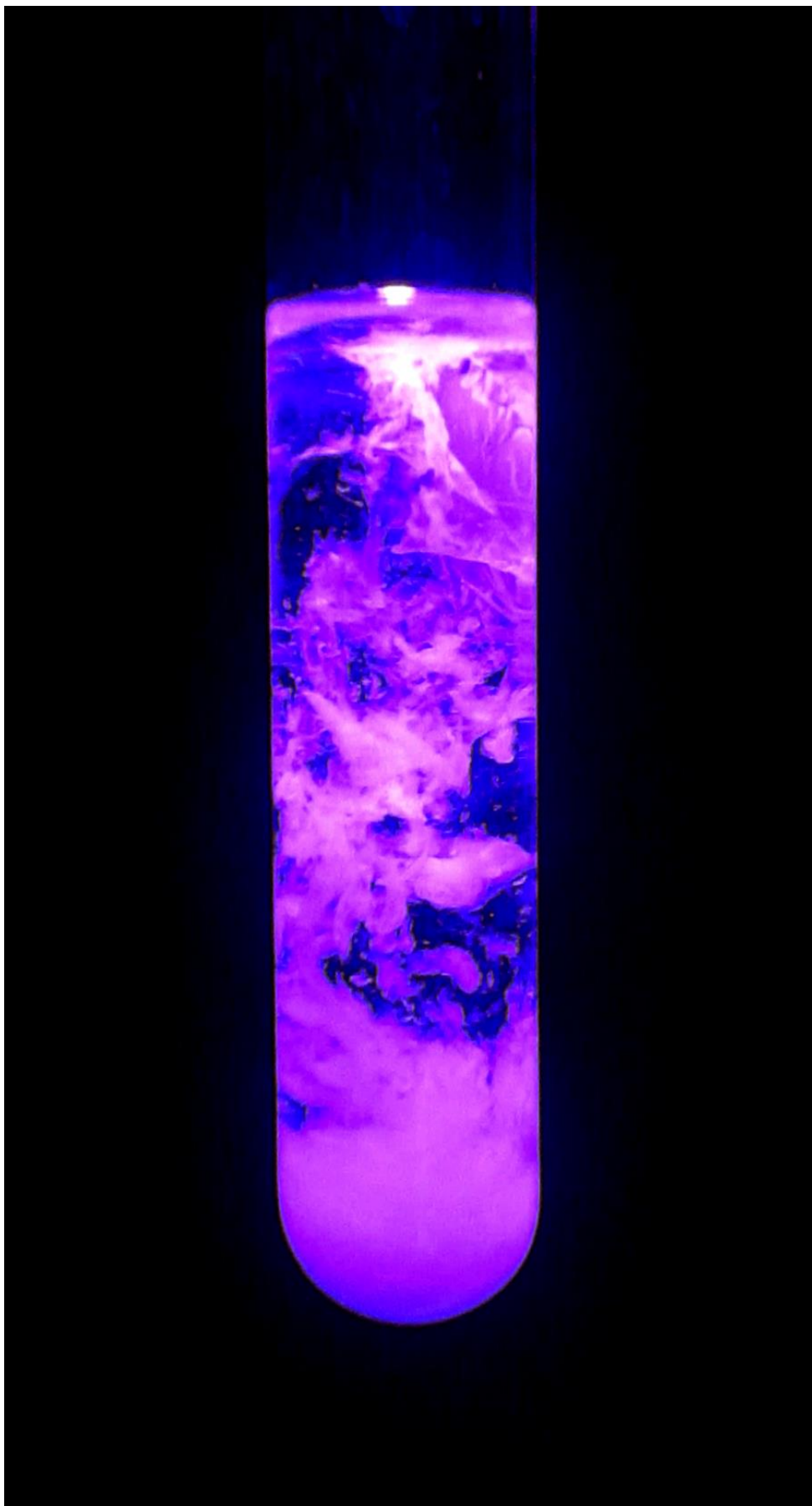
Oxalato de samario (III)



Óxido de samario (III)



Hidróxido de samario precipitado con sosa



Carbonato de samario (III)

## CONCLUSIONES

Como suele ocurrir con los lantánidos, el color amarillo pálido de los compuestos del samario, hace que sea poco adecuado para realizar experimentos en Bachillerato, debido a que los cambios de color resultan importantes para hacer el seguimiento de reacciones y para divertir la vista. Además debido a que los colores de los compuestos del samario son blancos o amarillo pálido, no tiene sentido incorporar muchas reacciones encadenadas, porque los productos se parecen demasiado.

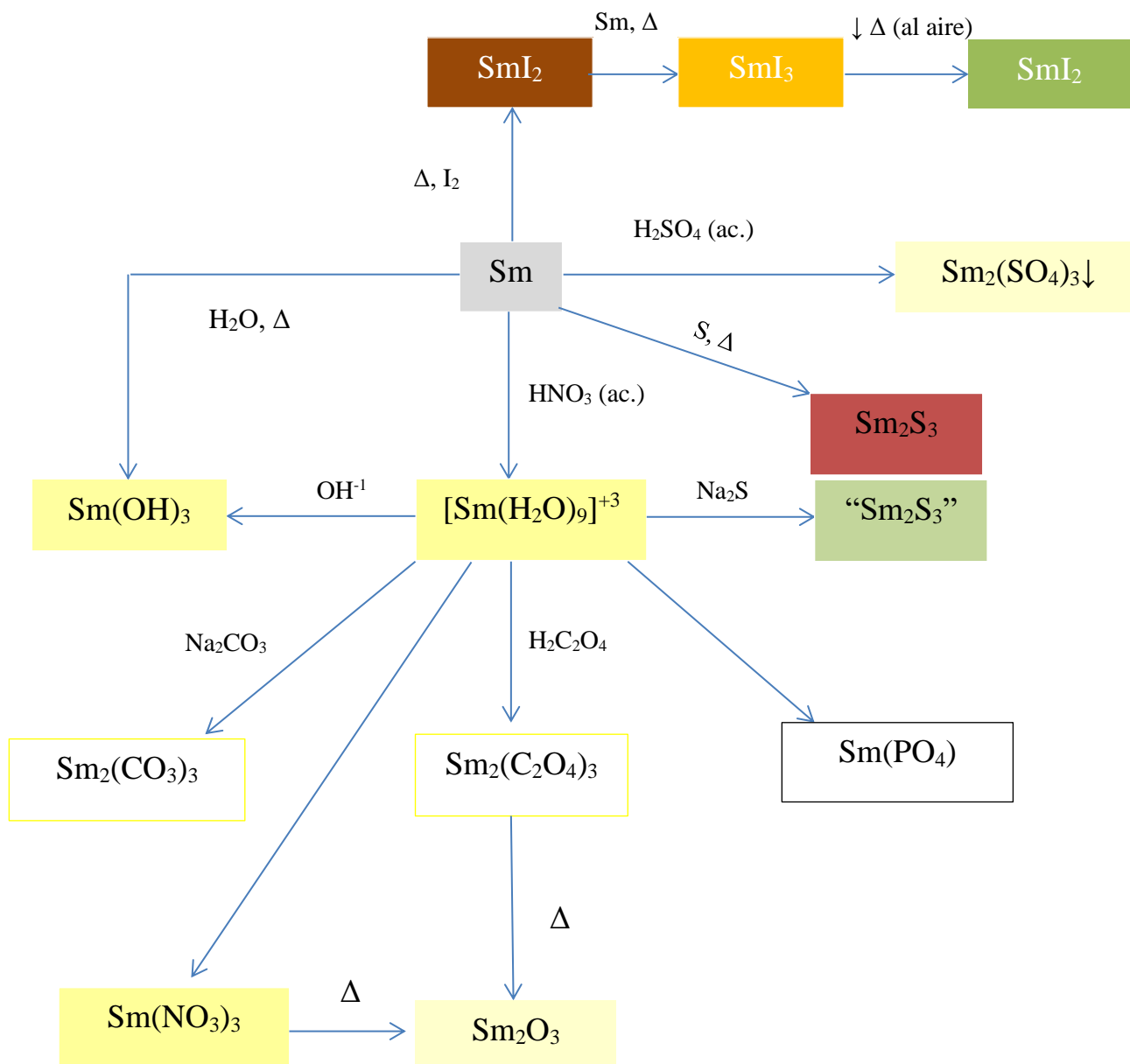
La fluorescencia roja del samario (III) en disolución acuosa podría resultar atractiva si tenemos algún otro catión lantánido con el que confrontarla, ya que es diferente de la típica fluorescencia rosada. De entre todos los compuestos, el nitrato de samario (III) fue el que presentaba una tonalidad amarilla más intensa (sin contar con el color de los haluros) y esto, junto con la siempre interesante reacción de descomposición térmica del nitrato de samario (III), para obtener el óxido de samario (III), hace que disolver el metal en ácido nítrico, obtener el nitrato correspondiente y descomponerlo para obtener la samaria (es decir, el óxido) 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 samario y el yodo tiene un gran atractivo visual y pedagógico. Permite estudiar la formación del yoduro de samario (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  $\text{SmI}_3$  y  $\text{SmI}_2$  que se pueden reconocer por el color naranja tan hermoso del primero y las variedades marrón y verde amarillento del segundo (siempre con la cautela que hay que tener cuando pretendemos reconocer los compuestos químicos a partir de su color). La reacción de síntesis del  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  por calentamiento de azufre y samario es muy interesante, pero la semejanza entre los colores del azufre calentado y del  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  impide que haya un efecto visual suficientemente contundente como para que el alumnado pueda comprobar que se ha producido la reacción.

El resto de reacciones sigue la línea típica de los lantánidos, con compuestos apenas coloreados y muy semejantes (por no decir iguales) entre sí. La obtención del  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  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 samario 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 samario 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.
- Andreev, O.V., Ivanov, V.V., Gorshkov, A.V., Miodushevskiy, P.V., Andreev, P.O. (2016). Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 18, pp: 55-65.
- Balboul, B.A. (2000). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. *Thermoanalytical studies. Powder Technology*, 107, 1-2, pp: 168-174.
- Balboul, B.A. (2004). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated ytterbium nitrate: thermoanalytical studies. *Thermochemica Acta*, 419, 1-2, pp: 173-179.
- 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.
- 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.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-A guide to the elements*. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). *Chemistry of the Elements*. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO<sub>4</sub>, HoPO<sub>4</sub>, TmPO<sub>4</sub>, and LuPO<sub>4</sub> 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.
- Hussein, G.A.M., Buttrey, D.J., DeSanto, P., Abd-Elgaber, A.A., Heba Roshdy, Myhoub, Ali Y.Z. (2003). Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors. *Thermochimica Acta*, 402, 1–2, pp: 27-36.
- Marin, C. (2016). Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.
- Martín-Sánchez, M.T., Martín-Sánchez, M., Morcillo-Ortega, J.G., Reyero-Cortiña, C. (2006). Trabajos experimentales con azufre. *Anales de Química*, 102, 2, pp: 42-44.
- Meyer, G. (1989). “The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl<sub>3</sub>”. 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.
- Popov, A.I., Wendlandt, W.W. (1953). Some Aspects of the Chemistry of Samarium (II) Compounds. *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, 60, 1, pp: 300-303. p. 300.
- Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022 <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>.
- Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. *Russian Chemical Reviews*, 50, 7. pp: 630-635.
- Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). *Inorganic Chemistry*. Oxford, UK: Oxford University press.
- Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. *Asian Journal of Chemistry*, 19, 3, pp: 1883-1887.
- Spahiu, K., Bruno, J. (1995). A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB-TR--95-35. Suecia.
- Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System.
- Sungur, A., Kizilyalli, M. (1983). Synthesis and structure of Gd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=2,3). *Journal of the Less Common Metals*, 93, 2, pp: 419-423.

- Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RES<sub>x</sub> (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
- Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P., Wickleder, M., Zegke, M. Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI<sub>3</sub> and Lanthanoid Iodides. Chemistry, 2022, № 4, p. 1672-1678.  
[https://mdpi-res.com/d\\_attachment/chemistry/chemistry-04-00108/article\\_deploy/chemistry-04-00108-s001.zip?version=1670398669](https://mdpi-res.com/d_attachment/chemistry/chemistry-04-00108/article_deploy/chemistry-04-00108-s001.zip?version=1670398669)
- 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.
- Yang Zhou et al. (2019). Design and realization on orange-red emitting of samarium activated sodium lanthanum metaphosphate with low CCT and high CP. Journal of Alloys and Compounds, 811, 152020.
- 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 color negro de metales sometidos a ácido:

<https://www.madsci.org/posts/archives/2000-03/953740232.Ch.r.html>

Para el Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

<https://www.fishersci.dk/shop/products/samarium-iii-sulfate-octahydrate-reacton-99-9-reo-thermo-scientific/11332558>

Para el Sm(OH)<sub>3</sub>:

<https://www.samaterials.com/samarium-iii-hydroxide-hydrate.html>

Para el Sm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

<https://ereztech.com/product/samarium-iii-oxalate-hydrate-312695-68-4/>

Para el Sm<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

<https://www.cdhfinechemical.com/samarium-iii-carbonate-9999>

Para el SmPO<sub>4</sub>:

<https://www.evitachem.com/product/evt-349015>

Para  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ :

<https://easchem.en.made-in-china.com/product/uZatmSXYJpVz/China-Samarium-Sulfide-Powder-with-CAS-No-12067-22-0-and-Sm2s3-3n-4n.html>

Para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

[https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=0362&p\\_lang=en](https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en)

Para compuestos del samario:

Winter, M.J. (Universidad de Sheffield):

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

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7863#section=Hazardous-Reactivities-and-Incompatibilities-%28Complete%29>