

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

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo se explora la utilidad pedagógica de usar óxido e hidróxido de disprosio 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 Dy^{+3} y se descompone térmicamente el nitrato hasta obtener el óxido de disprosio. Además, se sintetizan el sulfuro de disprosio a partir del catión Dy^{+3} y el yoduro de disprosio a partir del óxido del metal.

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

ABSTRACT

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

Key words: Dysprosium oxide; dysprosium hydroxide; dysprosium carbonate; dysprosium oxalate; dysprosium sulfide; dysprosium sulfate; dysprosium 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 disprosio tiene una abundancia² en la corteza de 5.2mg/Kg, que representa, redondeando, 1.5 veces la abundancia que tiene el erbio. Es mucho 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,

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

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

unas 69 veces más abundante que la plata y 1300 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 disprosio 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

En este trabajo comenzaré exponiendo un trozo metálico de disprosio 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 $Dy_2(SO_4)_3$ y $Dy(NO_3)_3$. A partir de la disolución de disprosio en ácido nítrico, donde encontramos el catión Dy^{+3} de color amarillo pálido, obtendré el carbonato, el hidróxido y el oxalato por adición en exceso de Na_2CO_3 , $NaOH$ (y alternativamente NH_3 (ac.)) y $H_2C_2O_4$. En estos procesos se obtienen respectivamente $Dy_2(CO_3)_3$, $Dy(OH)_3$ y $Dy_2(C_2O_4)_3$ que son de una tonalidad blanca o amarillo pálido. Por descomposición térmica del $Dy(NO_3)_3$ y del $Dy_2(C_2O_4)_3$ sintetizaré el Dy_2O_3 . En todos estos compuestos conviene echar un vistazo a la fluorescencia bajo la luz negra, de color rosa.

De forma adicional se elaboran el $DyPO_4$ por precipitación del Dy^{+3} a través de PO_4^{-3} y Dy_2S_3 por combinación directa de los elementos. Una reacción de gran interés es la síntesis de DyI_3 y DyI_2 por exposición directa del metal a yodo y posterior calentamiento. La reacción es muy interesante 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 disprosio 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.

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.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) EL METAL DISPROSIO

El disprosio⁵ es un metal de color plateado, relativamente estable al aire seco perdiendo su brillo por formación de una capa fina de Dy_2O_3 que le da un color ligeramente dorado al metal, con una densidad de 8.559 g/cm^3 . Es blando, hasta el punto de poder ser cortado con un cuchillo, y no suelta chispas cuando es golpeado por un martillo⁶, además es atraído por un imán de neodimio. El disprosio es compacto, con zonas brillantes de color plateado y otras en donde se aprecia una pátina amarillenta.



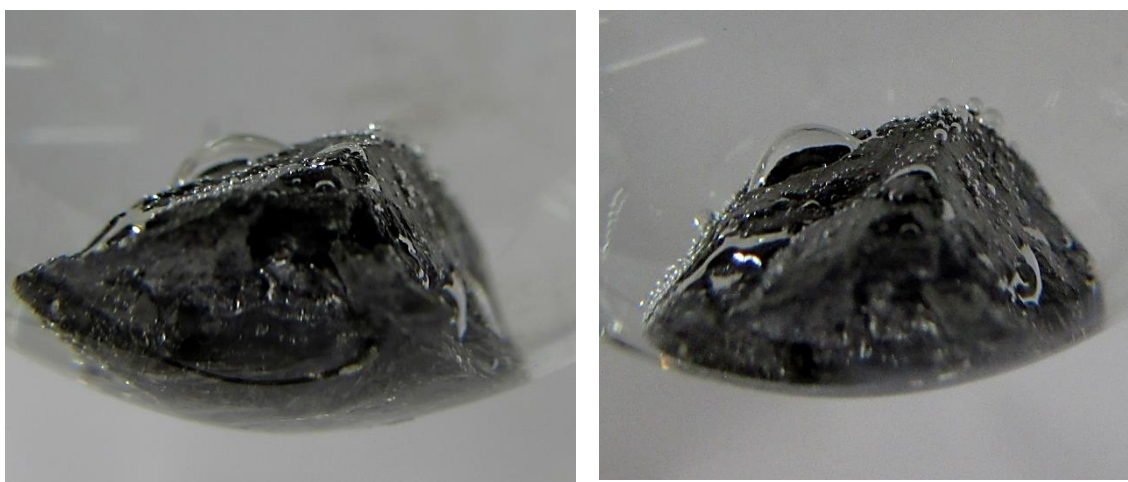
⁵ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 290.

⁶ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-11.

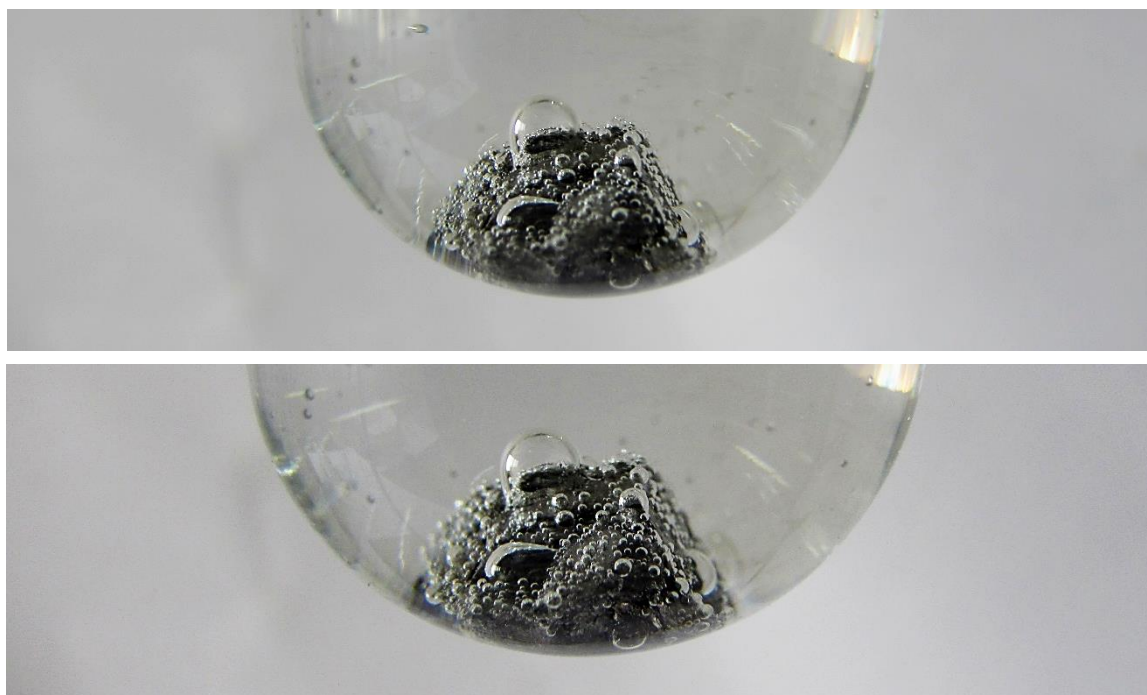
B) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO POR HIDRÓLISIS EN AGUA

Al poner en contacto el disprosio con el agua se produce muy lentamente la reacción de oxidación del metal, con formación de H_2 gaseoso, que se desprende en burbujas. En este caso, la reacción es lenta en agua fría, de manera que a unos $18^\circ C$ sólo se aprecia la formación de burbujas a medida que pasa el tiempo y son minúsculas. Es cierto que los trozos de disprosio son compactos, por lo que la reacción es mucho más lenta de lo que sería si el metal estuviese en limaduras.

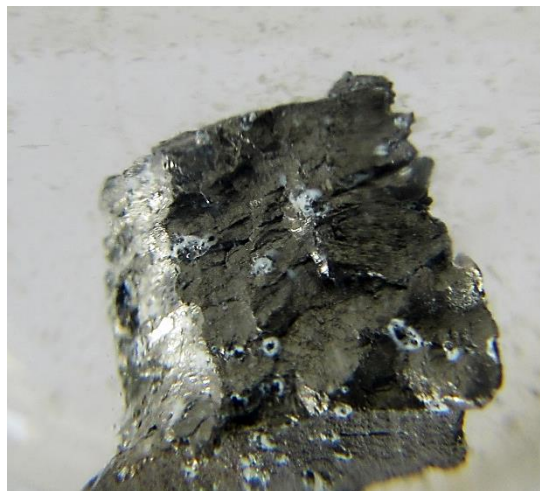
Aquí vemos algunas imágenes del metal dentro de agua a temperatura ambiente y tras un par de horas en el agua.



Cuando repetí el proceso con agua destilada caliente a unos $80^\circ C$, la reacción se hizo mucho más patente y la superficie del metal se llenó de burbujas por completo, aunque en ningún caso hubo profusión de burbujas.



Sólo al calentar el tubo de precipitados a la llama del mechero de alcohol se produjo una reacción sostenida de burbujeo que, no obstante, se ralentizaba enormemente al enfriarse la disolución, tras lo que comenzaban a verse los penachos del hidróxido de disprosio (III) de color blanco grisáceo sobre la superficie del metal. En la imagen de al lado se pueden ver estos flóculos, no únicamente adheridos al metal sino también flotando en las aguas madres, donde tienen un aspecto amarillento.

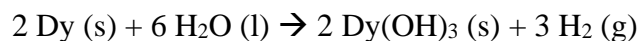


Unas horas más tarde y sin reanudar el calentamiento, la aparición del $\text{Dy}(\text{OH})_3$ es muy prominente y salta a la vista en forma de precipitado gelatinoso, como vemos en las siguientes imágenes.



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 lantánidos⁷.

La reacción en medio neutro es la siguiente⁸:



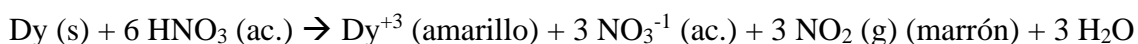
El potencial rédox⁹ del disprosio es $\epsilon(\text{Dy}^{+3}/\text{Dy}) = -2.29\text{V}$, por lo que es inestable en el agua y reduce el H^{+1} a H_2 gaseoso, formando el hidróxido correspondiente, que en el caso del disprosio apenas si es perceptible, dado que se produce lentamente y tiene un color blanco, como veremos en el apartado correspondiente.



C) DISOLUCIÓN DEL DISPROSIO EN ÁC. NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

He disuelto unos 3g del disprosio en unos 40ml de ácido nítrico concentrado al 30%, observándose la efusión de gas NO_2 de un vivo color anaranjado. En disolución queda el disprosio como Dy^{+3} formando parte del acuocomplejo, que tiene un color amarillo¹⁰. En este caso, y contrariamente a lo habitual en los lantánidos, el color amarillo de la disolución (amarillo pálido sería más apropiado), es más intenso que en los precipitados que he obtenido a partir del Dy^{+3} , que son prácticamente blancos.

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



Al principio, el color de la disolución del disprosio en HNO_3 es bastante amarillo, a causa del NO_2 retenido, pero se va aclarando a medida que pasa el tiempo y

⁷ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. P. 1190.

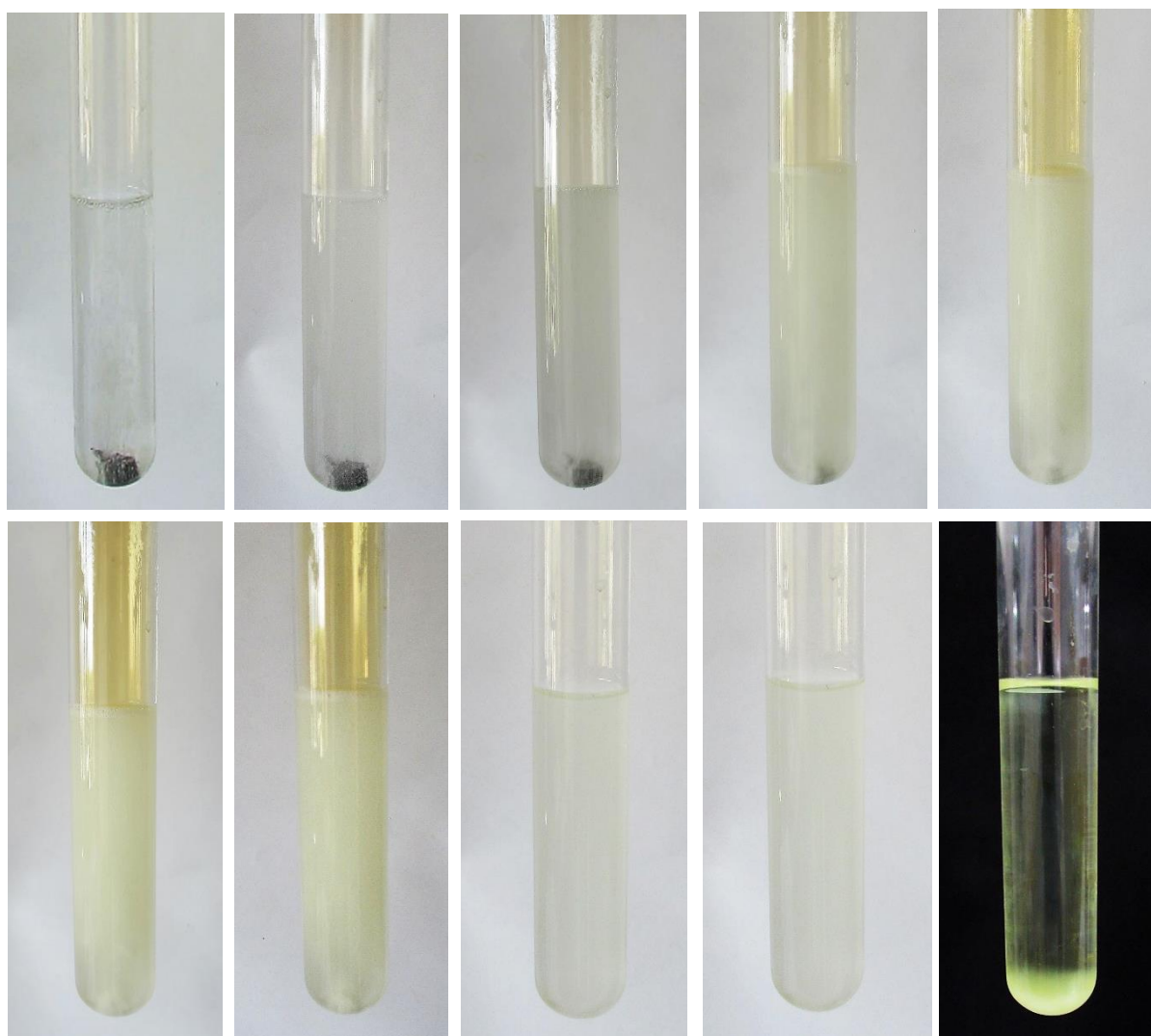
⁸ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): <https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/dysprosium/chemistry.html> (Consultado el 26/09/2024).

⁹ Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

¹⁰ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson. p.745.

el óxido de nitrógeno (IV) va saliendo de la misma. El $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ puede disolverse en agua hasta un porcentaje del 62.35% a 25°C , por lo que podemos considerarlo soluble¹¹, y sin embargo, ha precipitado una pequeña cantidad en forma de polvo amarillo verdoso de una manera bastante evidente, como veremos a continuación, lo que indica que se ha alcanzado la saturación (la temperatura del laboratorio era de unos 18°C). El color de la disolución resultante se debe al acuocomplejo correspondiente del disprosio que, como ocurre con los lantánidos desde el disprosio al lutecio¹² es de tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ y permite incluir hasta ocho moléculas de agua, por lo que tenemos $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color amarillo pálido, con visos verdes. Para que el color pardo anaranjado del NO_2 que se libera en el seno de las aguas madres no interfiera con el del disprosio (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 imágenes del proceso:



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

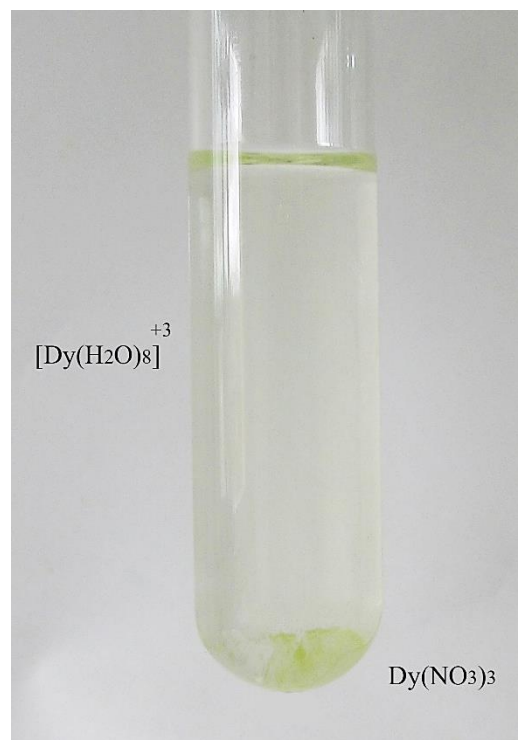
¹² Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. Comptes Rendus Chimie, 8, 2, pp: 129-145.



En estas imágenes se aprecia el color amarillo verdoso del precipitado de disprosio. A pesar de la conocida solubilidad de los nitratos en agua, se ve que ha alcanzado la saturación y ha comenzado a formarse el precipitado tras la aparición de una leve turbidez en las aguas madres. Tras dejar reposar, el $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se va al fondo y la disolución recupera la transparencia. He recuperado ese precipitado para compararlo con el que obtendré por desecación.



En la imagen de la derecha se puede ver el color definitivo que queda tras esperar unas cuantas horas a que el NO_2 formado abandonase por completo la disolución. El color del $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ es amarillo pálido, con un tinte verde bastante obvio. El color se intensifica a medida que la concentración aumenta, tal y como ocurre al dejar que se evapore una cantidad para obtener el $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de un color que se describe en la bibliografía como amarillo¹³, con un toque verdoso. 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 sulfuro, así como el hidróxido de disprosio y el óxido.

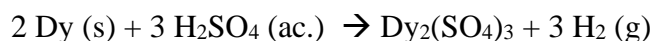


¹³ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 161.

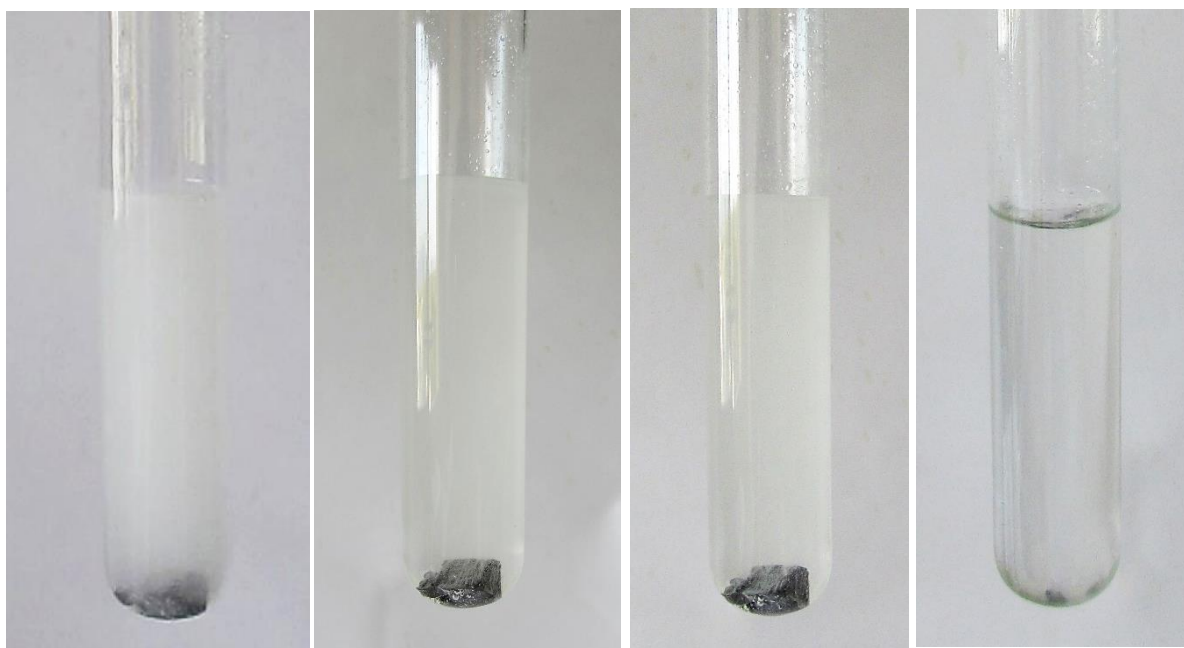
D) DISOLUCIÓN DEL DISPROSIO EN H₂SO₄

La disolución del disprosio metálico en unos 35 ml de ácido sulfúrico diluido a una concentración de un 30% en volumen se produce con mayor lentitud de lo esperado. De hecho, dos días más tarde, todavía queda un minúsculo trocito de metal en el fondo del tubo emitiendo un hilo de burbujas. El color de la disolución es muy pálido respecto al que se obtiene a partir de la disolución con ácido nítrico, hasta el punto de que presenta un tono amarillo que sólo se ve a modo de sombra, con cierto tono verde, en tanto otras veces parece grisáceo o blancuzco, con cierta turbidez. Al igual que ocurría con el HNO₃ se produce gran cantidad de burbujas de H₂, lo que facilita seguir la reacción. Una vez que se ha disuelto el disprosio y las burbujas desaparecen, la disolución se aclara y queda prácticamente incolora.

La reacción que se produce es¹⁴:



Aquí podemos ver imágenes del proceso:



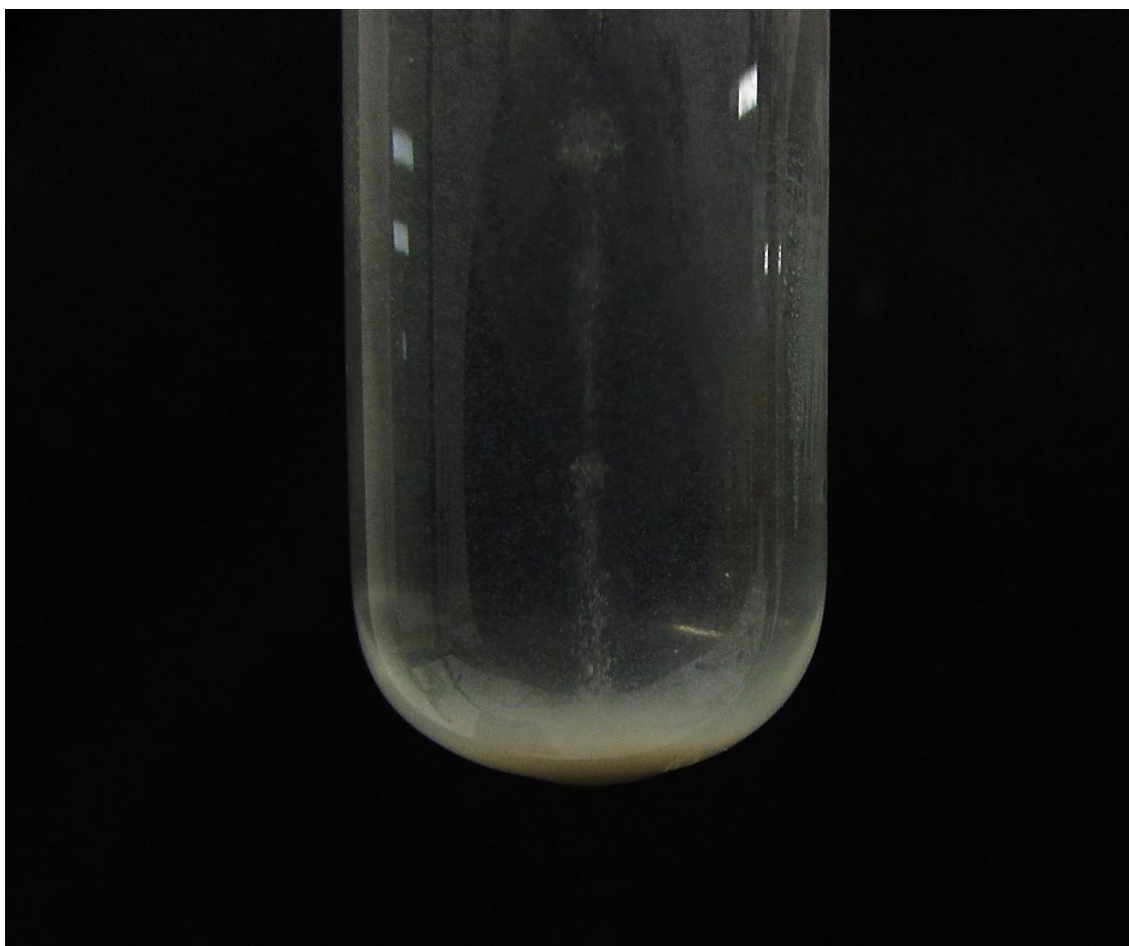
Comparando el color obtenido en la disolución con el nítrico, con el que hemos obtenido aquí, en la disolución de sulfúrico, se aprecia una mayor palidez en este segundo caso. El Dy₂(SO₄)₃ que está en disolución precipitará a medida que se evapora el agua, calentando posteriormente para que el H₂SO₄ se elimine¹⁵ por ebullición y descomposición a la temperatura de 337°C mientras que el Dy₂(SO₄)₃ permanece estable

¹⁴ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.

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

hasta temperaturas mucho más altas¹⁶. Por ello una alternativa factible para obtener el sulfato hidratado con una cierta pureza, consistiría en calentar el tubo tras llevar a saturación, dejando que se evapore el agua unos días y filtrando los cristales que se formen abajo.

El sulfato de disprosio (III) disminuye su solubilidad al aumentar la temperatura de la disolución¹⁷ y a la temperatura de 20°C tenemos una solubilidad de 4.83% en agua¹⁸, que no es suficiente para solubilizar todo el $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ que se forma a partir del Dy^{+3} que aparece en disolución y que precipita por tanto como $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Así, aparece un precipitado de color amarillento o beige, un tanto grisáceo, que sólo puede corresponder con el sulfato de disprosio. Al margen de separar por decantación este precipitado, he separado una parte de la disolución del sulfato de disprosio para que precipite por evaporación.

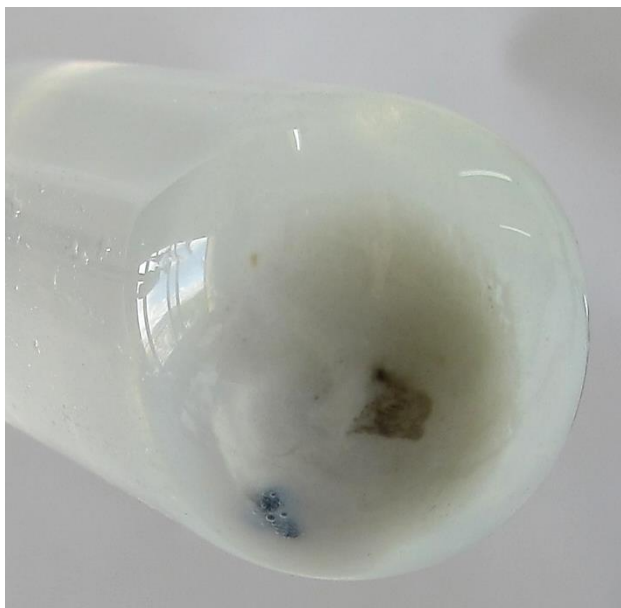


¹⁶ Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System. pp: 25-26.

¹⁷ 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. 69.

¹⁸ Stephen, H., Stephen, T. (1962). Binary Systems: Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 1. Part 1. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 42.

En la curiosa imagen anterior se ve el precipitado blancuzco en el fondo, así como el chorro de gas H_2 que se genera por la reducción del H^{+1} del agua a la par que se oxida el trocito de disprosio que se ve en la imagen de aquí al lado. En ella, se ve el color real de la disolución, gracias a la perspectiva. En el fondo se acumula el $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ de un color más o menos blanco, según la luz que incida. Apartaré ese precipitado con la idea de compararlo con el que obtenga por desecación de la disolución.

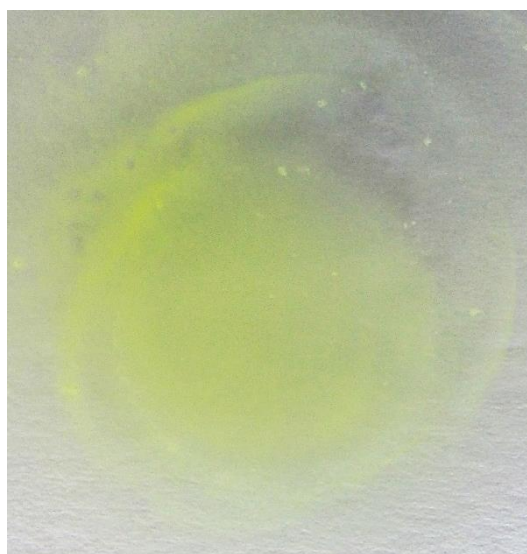


E) NITRATO Y SULFATO DE DISPROSIO

Las sales $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, según el libro de Dale Perry¹⁹, son amarillas. El color del nitrato de disprosio es de un amarillo vivo con un toque verde, mientras que el color del sulfato de disprosio es más apagado, con aspecto lechoso. 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.

Nitrato de disprosio (III) hidratado

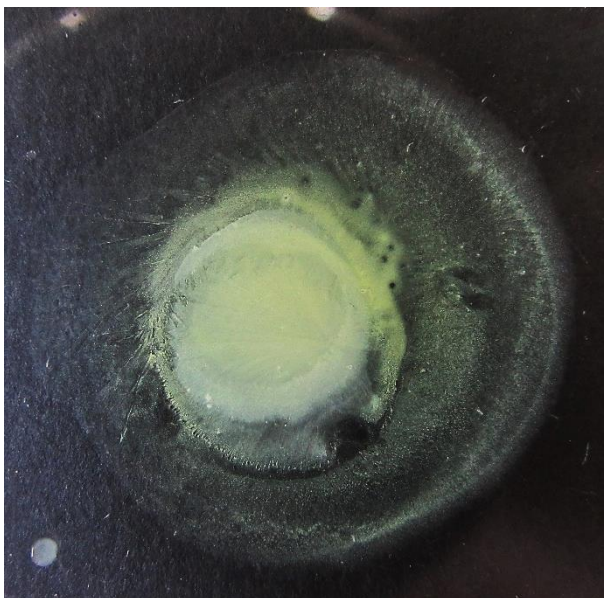
La formación del $Dy(NO_3)_3$ hidratado se puede ver por la formación de un sólido higroscópico, de color amarillo y cristalino, que se forma a medida que se evapora el disolvente. El color amarillo verdoso se aprecia muy bien cuando se usa un fondo negro, así como su cristalinidad. Aquí tenemos una imagen del precipitado en el fondo del vidrio de reloj. Se corresponde con la cantidad de nitrato de disprosio que había precipitado directamente en el tubo donde estaba el trozo de metal, disolviéndose por la acción paulatina del ácido nítrico.



¹⁹ Para la hidratación y color de ambas sales: Perry, D.L. Op.cit. p. 161-162.

También se puede llevar a sequedad una parte de la disolución calentando con e mechero de alcohol. Es importante no calentar en exceso porque comienza a deshidratarse a los 56°C y se descompone a a los 298°C²⁰. Basta calentar, sin que llegue a hervir, para que se forme el sólido de repente en el vidrio de reloj.

Vemos unas imágenes del nitrato de disprosio así obtenido:



$Dy(NO_3)_3$ cristalizado en el tubo



$Dy(NO_3)_3$ tras calentar la disolución

Sulfato de disprosio (III) hidratado

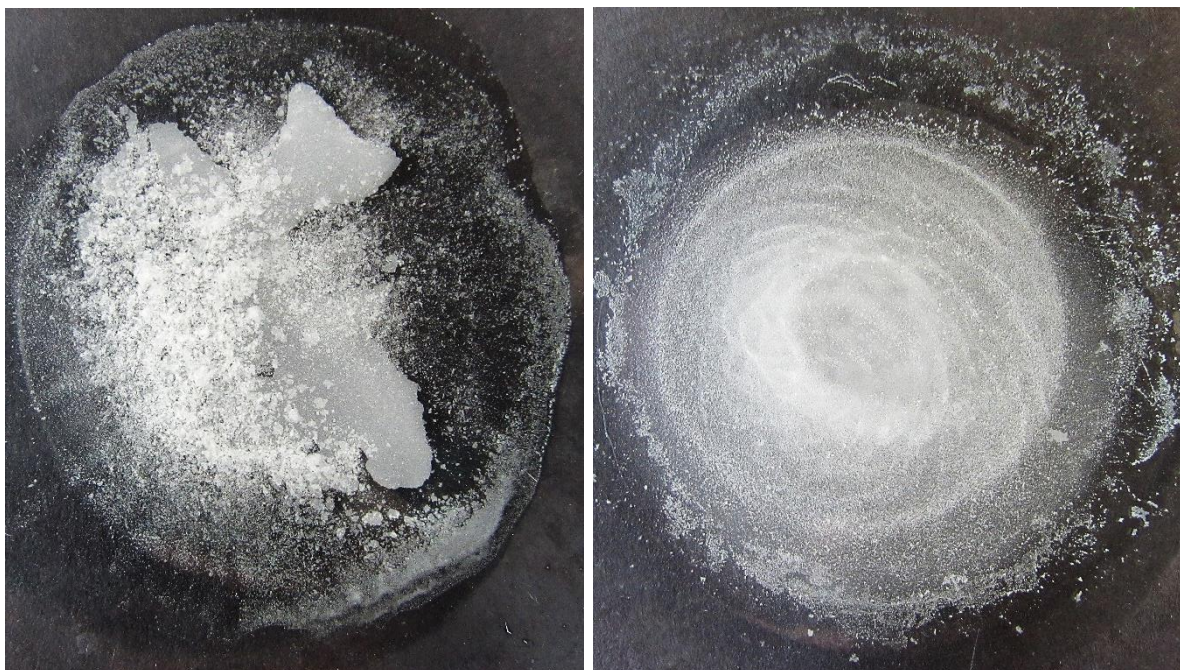
De la misma manera que en el caso del nitrato de disprosio (III), una parte del sulfato de disprosio (III) precipitó en el tubo de ensayo, mientras se disolvía el metal en la disolución de ácido sulfúrico. El color del precipitado es blanquecino, pero dependiendo de la luz que refleje presenta un tono beige e incluso visos amarillentos. Aquí a la derecha tenemos el precipitado con una cantidad residual de agua. El precipitado es denso, y está formado por minúsculos cristales que le dan un aspecto fino y granulado, parecido a la textura general de los oxalatos.



²⁰ Hussein, G.A.M., Korban, H., Goda, B., Miyaji, K. (1997). Physicochemical characterization of the formation course of dysprosium oxide from hydrated dysprosium nitrate; thermoanalytical and microscopic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125, 1, pp:63-71.

Al igual que ocurre con el nitrato, para obtener el sulfato también podemos llevar a sequedad la disolución ácida del Dy^{+3} en ácido sulfúrico. 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 Dy^{+3} , $[Dy(SO_4)]^{+1}$ e incluso aniones como $[Dy(SO_4)_2]^{-1}$ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del $Dy_2(SO_4)_3$ esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos²¹. 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. Al llevar a sequedad hay que considerar la probable aparición de un denso humo blanco causado por la evaporación paulatina del ácido, que cursa con descomposición parcial²² a partir de 340°C a SO_3 (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas²³). 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.

Adicionalmente he hecho precipitar $Dy_2(SO_4)_3$ añadiendo alcohol etílico y bajando así la solubilidad de la disolución a causa de la disminución de su polaridad general²⁴.



$Dy_2(SO_4)_3$ precipitado por calentamiento de la disolución

$Dy_2(SO_4)_3$ precipitado por adición de alcohol

²¹ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

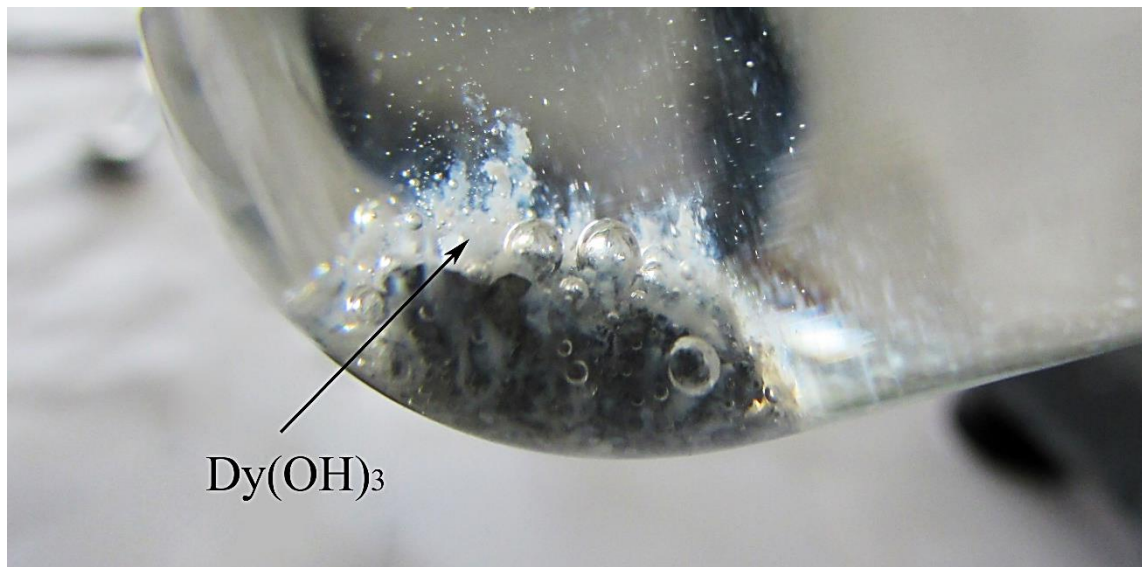
²² https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en

²³ 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.

²⁴ Perry, D.L. Op.cit. p. 162.

F) ACIDEZ DEL ACUOCOMPLEJO DE DISPROSIO

A modo de calco directo del artículo del erbio, recordemos que el catión Dy^{+3} , de la misma manera que sucede con el resto de lantánidos, hidroliza el agua, algo que se observa a partir de pH neutro o básico.



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 radio²⁵. Así el Dy^{+3} acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido²⁶ a un pH prácticamente neutro:



La reacción de formación cuantitativa del Dy(OH)_3 como precipitado gelatinoso se produce aproximadamente a un $\text{pH}=7.3$ ²⁷. De esta manera primero se produce la reacción redox entre el agua y el metal, formándose Dy^{+3} como acuocomplejo $[\text{Dy(H}_2\text{O)}_8]^{+3}$ de color amarillo (que no llega a apreciarse). Como el catión es demasiado ácido acaba hidrolizando al agua cuando el pH es neutro o básico, incorporando un grupo hidroxilo al tiempo que suelta un protón, que escribo como hidronio en la reacción de arriba. En el caso del disprosio el resultado final de la hidrólisis es el Dy(OH)_3 de color blanco gelatinoso con visos azules²⁸. Al precipitar de forma compacta y dejar secar los hidróxidos hidratados, se aprecia el color amarillo pálido a modo de sombra. Es quizás, el precipitado del disprosio (de los que he formado) en el que el color amarillo es más evidente.

²⁵ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p. 1193.

²⁶ Ibídem, p. 1193.

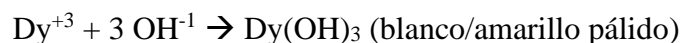
²⁷ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

²⁸ Perry, D.L. Op.cit. p. 161.

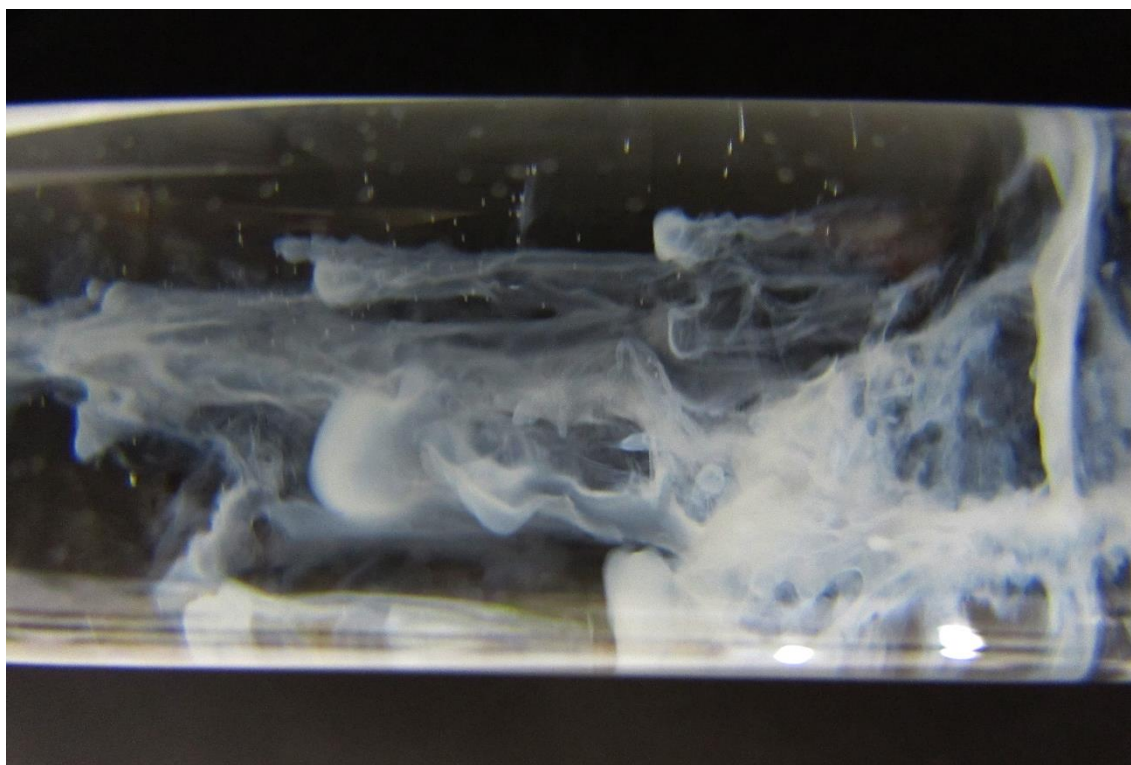
G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE DISPROSIO

a) Con NaOH en tubo de ensayo

Para obtener el hidróxido de disprosio (III) añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido nítrico, donde está como catión $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ 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. Con la adición del Dy^{+3} se forma rápidamente una niebla de aspecto gelatinoso que se va acumulando en la parte inferior. El precipitado que se forma es color blanco, con visos gelatinosos azules²⁹. El color del precipitado sólo se aprecia de forma adecuada ante un fondo blanco, pero ese mismo fondo blanco impide ver la textura y las estructuras efímeras del hidróxido al precipitar en el seno de la disolución, de ahí la conveniencia de alternar los fondos blancos y negros. La formación del hidróxido de disprosio, partiendo de un medio ácido sigue la reacción habitual:



El libro de D. L. Perry describe al hidróxido de disprosio (III) como «*gelatinous precipitate; forms a blue colloidal solution*³⁰», pero el texto de W. M. Haynes³¹ lo describe como amarillo o como agujas de color blanco. Aquí vemos a qué se refiere el color azul remarcado en el texto de referencia.



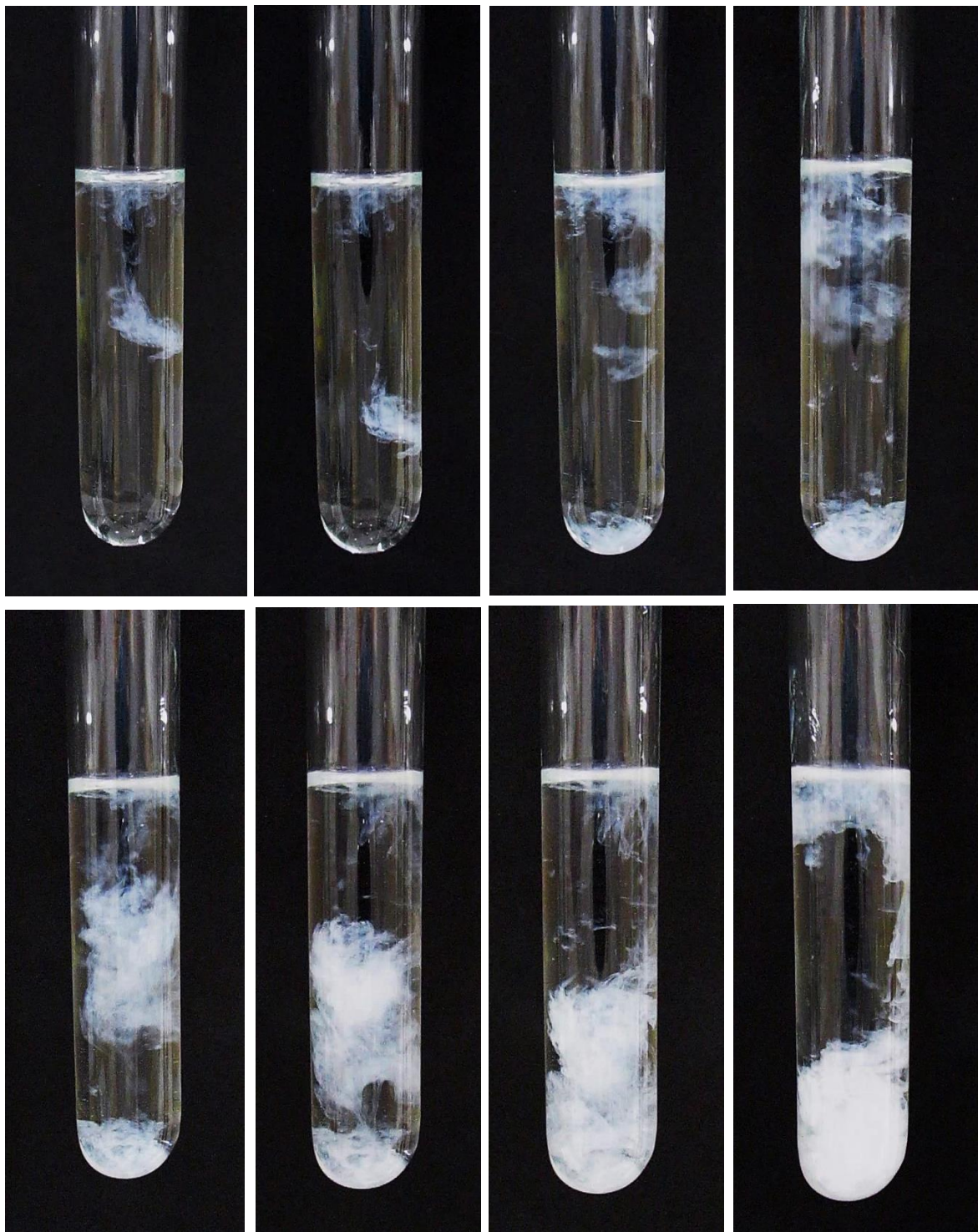
²⁹ Perry, D.L. Op.cit. p. 161.

³⁰ Perry, D.L. Op.cit. p. 429

³¹ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-62.

Al precipitar es de aspecto gelatinoso, pero no se trata de un óxido hidratado³², tal y como ocurre con los lantánidos en general. El color, cuando precipita de manera grumosa es blanco, pero cuando lo hace de forma compacta, tiene un color amarillo muy pálido cuando se observa a plena luz sobre fondo blanco.

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



³² Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.



b) Con NaOH en vidrio de reloj

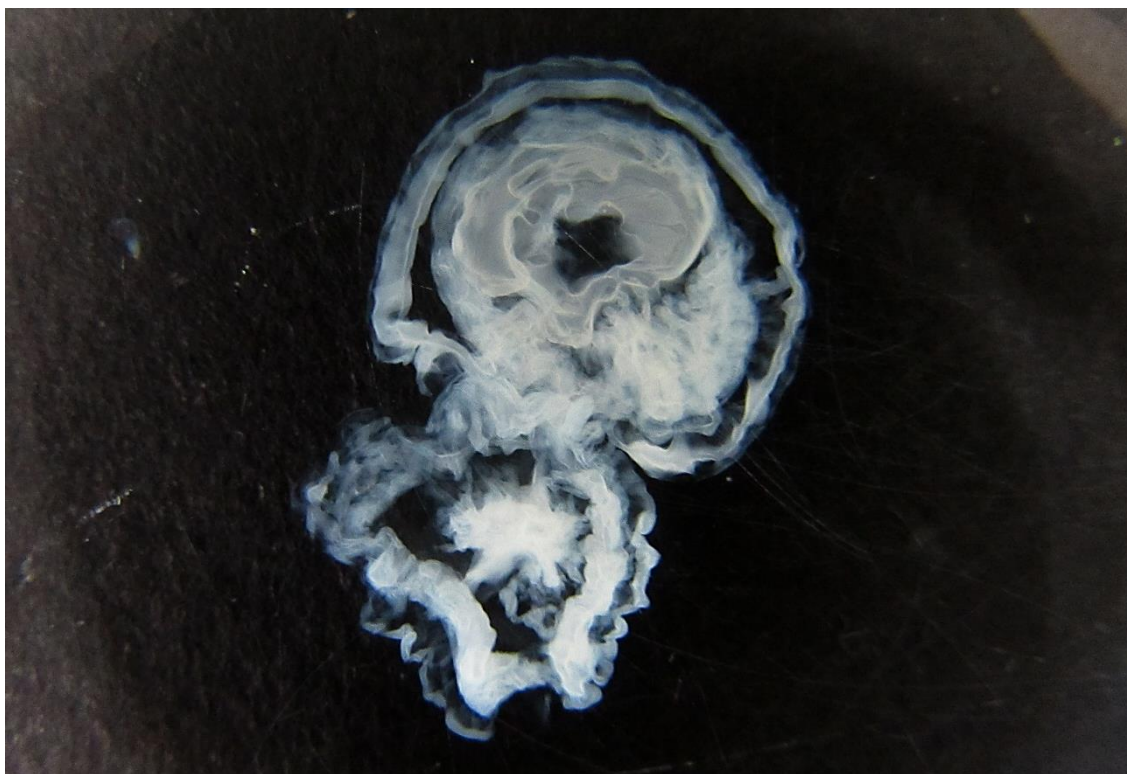
En esta opción, echo unas bolitas de sosa en un poco de la disolución ácida del Dy^{+3} de manera que el hidróxido se forma poco a poco, a medida que se va disolviendo el NaOH. En este caso, el $Dy(OH)_3$ precipita de forma densa y compacta alrededor de la bolita de sosa, y el color, que al principio es blanco, pasa a ser amarillo pálido al madurar el precipitado.





b) Con NH_3 (ac.)

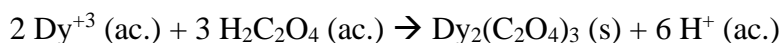
En este caso, sobre un poco de disolución de amoniacio se añaden unas gotas de la disolución ácida de Dy^{+3} , formándose un precipitado gelatinoso correspondiente al hidróxido de disprosio (III) que produce hermosas imágenes cuando la concentración del metal se diluye lo suficiente.





H) OXALATO DE DISPROSIO

La precipitación del Dy^{+3} al ser añadido en una disolución concentrada de ácido oxálico es un método de separación cuantitativa propio de los lantánidos³³. En este caso he añadido con un gotero pequeñas cantidades de la disolución del disprosio sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de disprosio (III) precipita rápidamente, en forma de precipitado blanco bastante compacto. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos³⁴, y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de disprosio (III). Al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el Dy^{+3} (he usado para ello la disolución realizada con el ácido nítrico) sobre la disolución de oxálico, se observa la aparición del precipitado que se va al fondo con rapidez. El producto de solubilidad³⁵ del oxalato de disprosio (III) es de $2 \cdot 10^{-31}$, siguiendo los datos del artículo de Chung Dong-Yong. De esta manera tenemos una precipitación cuantitativa del disprosio. 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 pero el Dy^{+3} puede reaccionar con la pequeña cantidad libre de $[C_2O_4]^{-2}$ y precipitar de inmediato. Al salir del equilibrio, la formación del oxalato se ve favorecida y la reacción global se puede escribir como³⁶:



³³ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

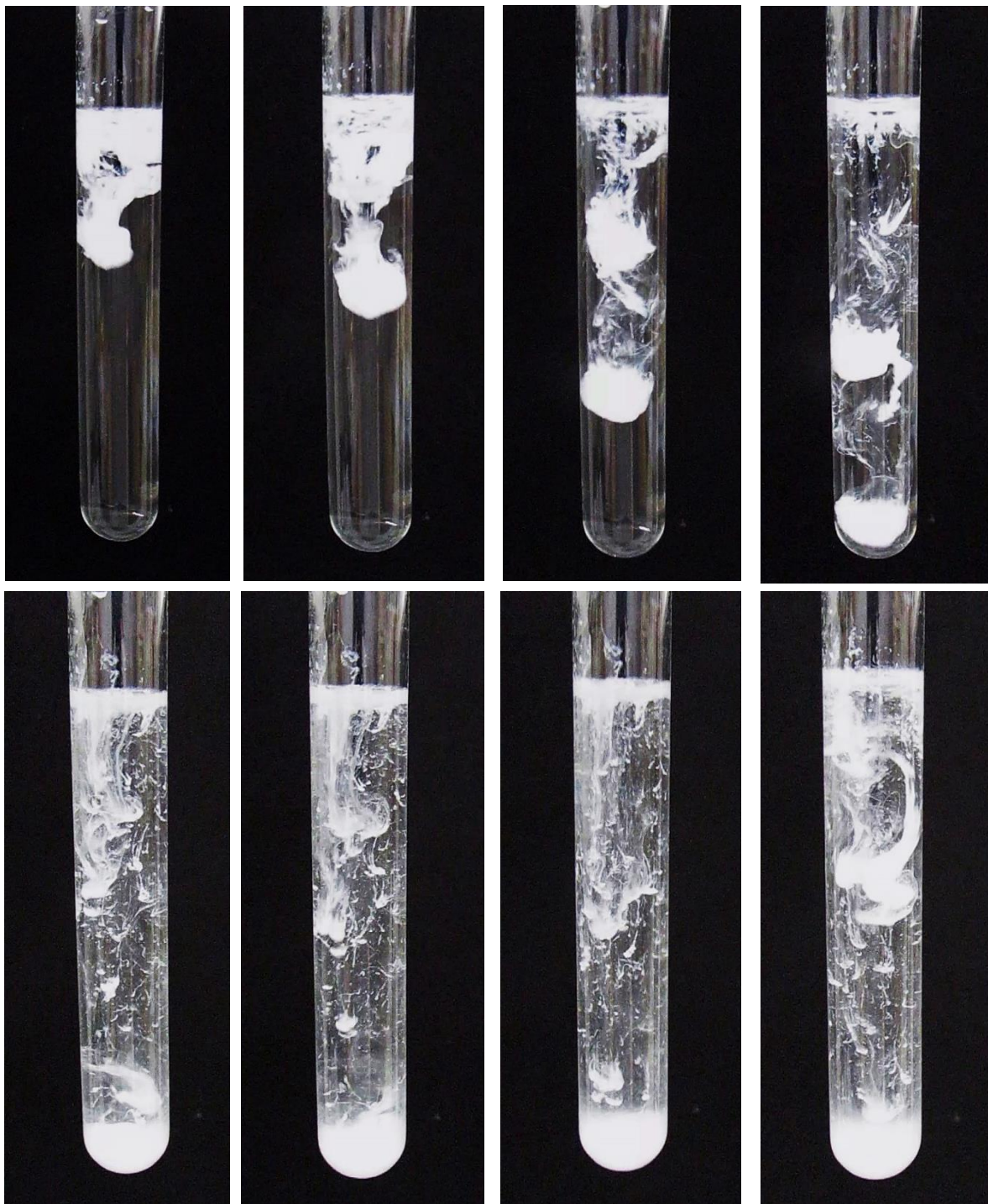
³⁴ *Ibídem*, p. 1192.

³⁵ 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.

³⁶ *Ibídem*. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones³⁷, con el oxalato $[\text{C}_2\text{O}_4]^{-2}$ y el $[\text{HC}_2\text{O}_4]^{-1}$. Según el texto de D. Perry³⁸ tenemos $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, de color blanco y altamente cristalino, algo que se acomoda perfectamente a lo que vemos en el precipitado.

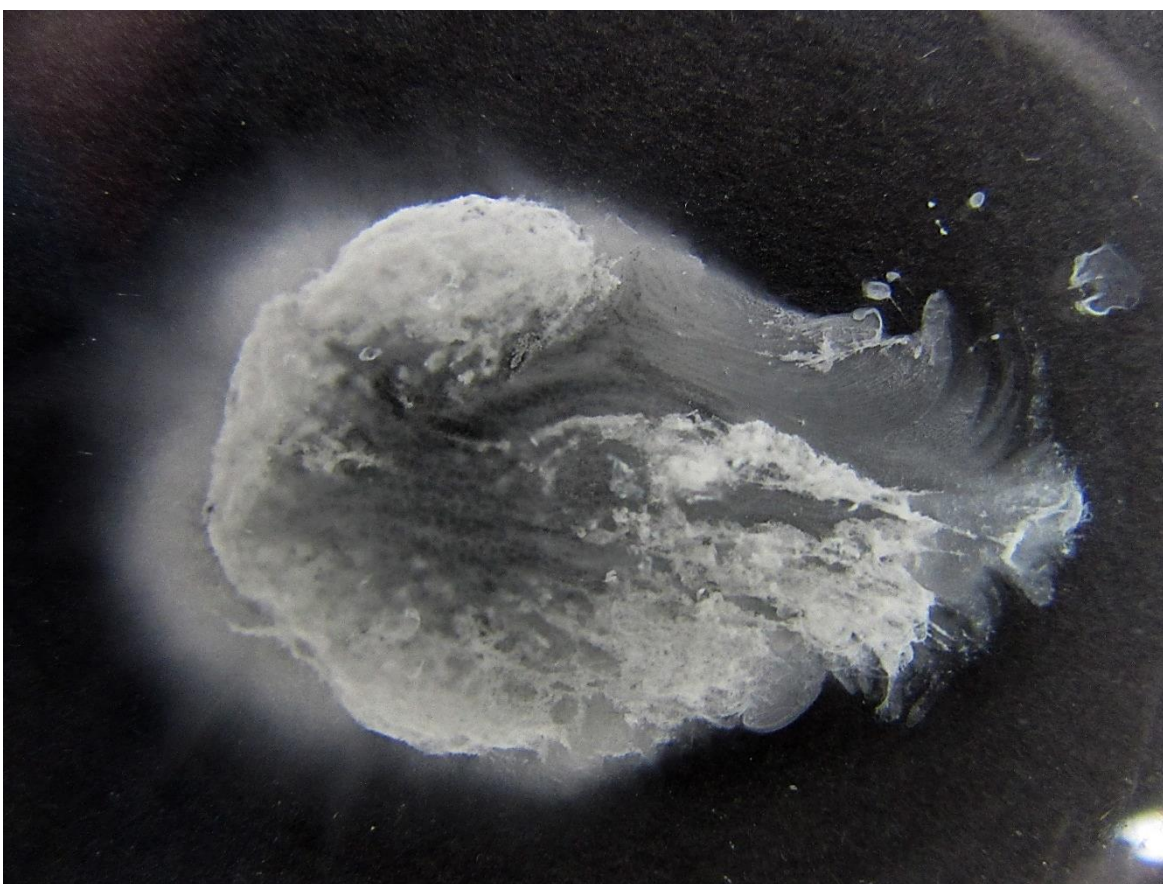
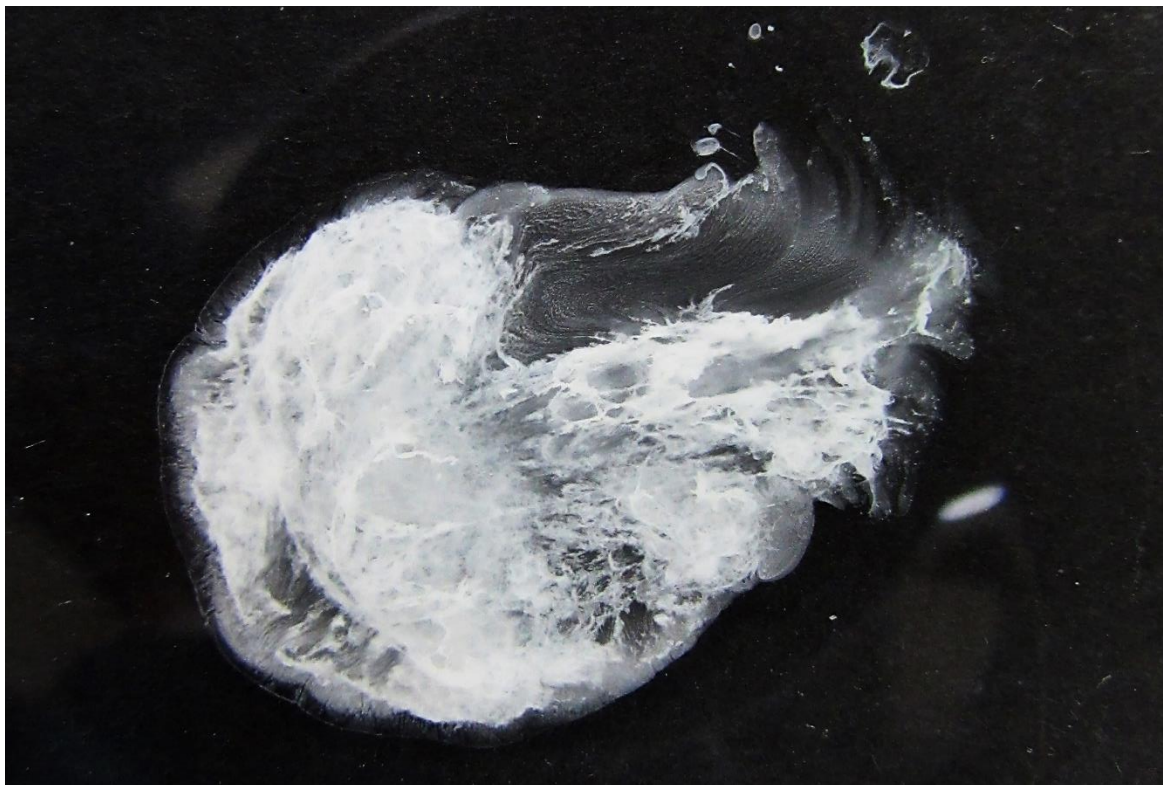
Vemos unas imágenes de la formación del $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ al añadir Dy^{+3} a una disolución concentrada de ácido oxálico en un tubo de precipitados.



³⁷ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

³⁸ Perry, D.L. Op.cit. p. 161.

Cuando se añaden unas gotas de Dy^{+3} en disolución ácida sobre una disolución concentrada de ácido oxálico en un vidrio de reloj, obtenemos las nebulosas habituales.





I) OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE DISPROSIO

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 disprosio por descomposición térmica del oxalato. De la misma manera, aunque mucho más interesante y visual, es la transformación del $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ de color amarillo en el Dy_2O_3 . El óxido de disprosio (III) es una sustancia de color blanco y de aspecto purulento³⁹. Según señala la referencia es *more magnetic than ferric oxide*, lo que supone un efecto muy atractivo desde una perspectiva pedagógica y visual, al ver cómo es atraído por un imán de neodimio.

Por descomposición del oxalato de disprosio (III)

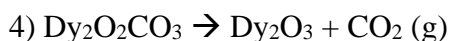
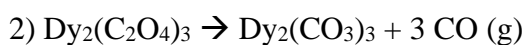
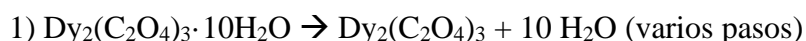
Al calentar el oxalato de disprosio (III) de color blanco, el compuesto se va descomponiendo a óxido y las partículas de carbono van quemándose y transformándose en CO_2 . Es curioso que, al contrario de lo que sucede con la mayor parte de los oxalatos, el que yo he puesto a calentar apenas se ha oscurecido. La pérdida de agua es visible por la aparición de un vaho que ha condensado en el extremo más frío del tubo, empañándolo brevemente, mientras que la sustancia se ha amarilleado un poco, para volver a recuperar el color blanco inicial.

El $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se deshidrata al ser calentado al aire, perdiendo agua en una primera fase hasta quedarse como $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y finalmente, en una segunda

³⁹ Perry, D.L., op.cit. p. 161.

fase, perder el resto⁴⁰. El proceso de deshidratación se describe de forma algo diferente en otros autores. Según el texto de K. C. Pyles⁴¹, la deshidratación del oxalato de disprosio comienza a partir de los 45°C, quedando como tetrahidrato a los 140°C, pasando después a dihidrato a los 220°C y quedando anhidro entre los 295 y los 415°C, a partir de los que se descompone al Dy₂O₃.

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 análoga⁴². Es interesante comparar esta cadena con la dada por V. A. Sharov⁴³.



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.

Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el Dy₂(C₂O₄)₃·10H₂O de color blanco. Tras un calentamiento en llama de alcohol de una hora, en el que incluso el tubo se ha resquebrajado y partido finalmente, el color beige claro que aparece por instantes, vuelve a quedar blanco por completo. Debido a la rotura del tubo no he puesto ninguna imagen del Dy₂O₃ obtenido.

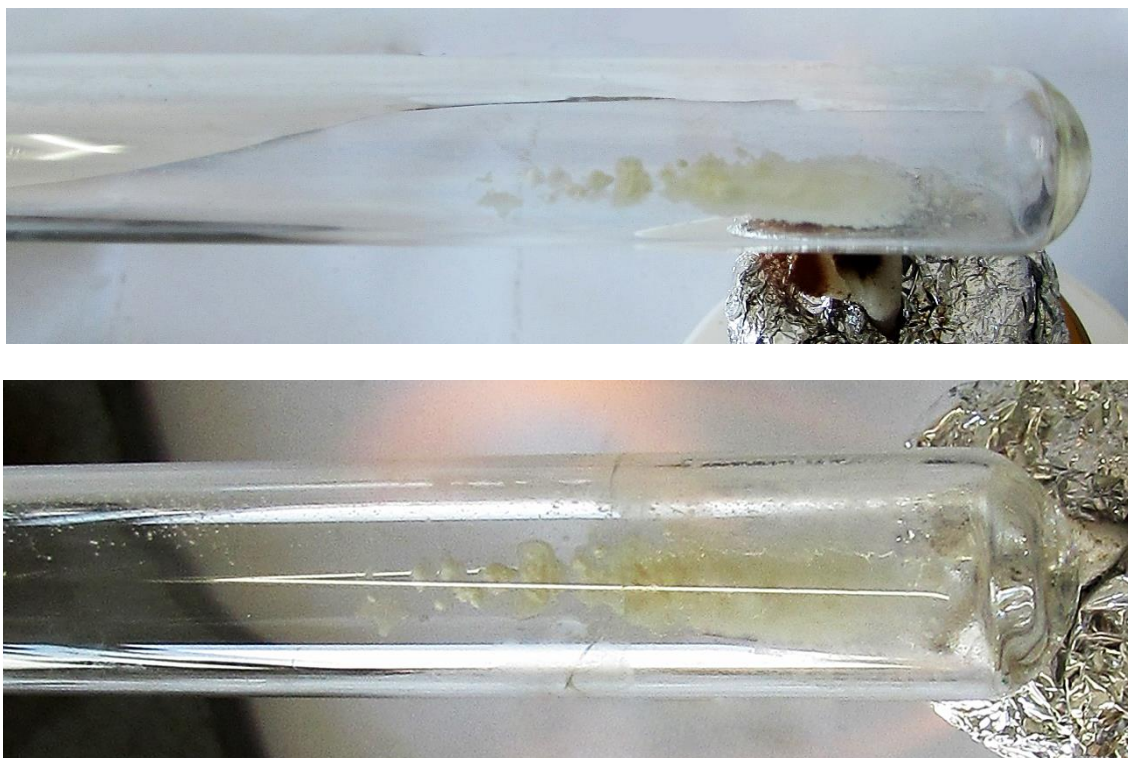


⁴⁰ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. *Russian Chemical Reviews*, 50, 7. pp: 630-635.

⁴¹ Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 30. <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

⁴² 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.

⁴³ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. p. 633.



Por descomposición del nitrato de disprosio (III)

La obtención del óxido de disprosio (III) por descomposición del nitrato de disprosio (III) se produce a una temperatura⁴⁴ de 603°C. El texto de referencia considera como material de partida $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en vez del pentahidrato, e indica que la deshidratación primera se produce en cinco pasos, a las temperaturas de 56°C, 150°C, 200°C, 221°C y 269°C, donde acaba produciéndose $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que se descompone a $\text{Dy}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ a la temperatura de 298°C. Finalmente, a la temperatura de 603°C se forma el Dy_2O_3 , como es habitual, pasando por intermedios no estequiométricos como el $\text{Dy}(\text{O})_{0.75}(\text{NO}_3)_{1.5}$ a los 352°C y el $\text{DyO}(\text{NO}_3)$ a los 369°C (que es estable). A partir de los 700°C el único compuesto estable que permanece es el Dy_2O_3 . En la descomposición del nitrato se emiten NO , NO_2 y N_2O_5 que escapan al ser gaseosas.

A partir del artículo citado, la cadena de reacciones sería, desde los 25°C a los 700°C finales:

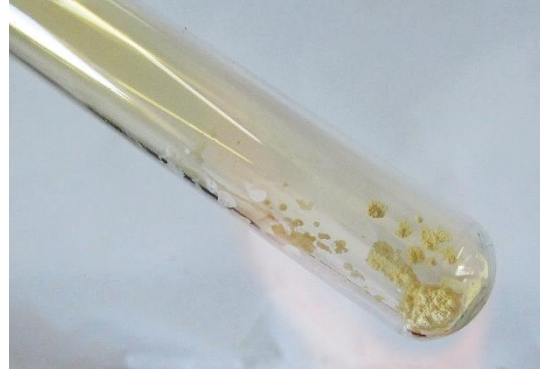
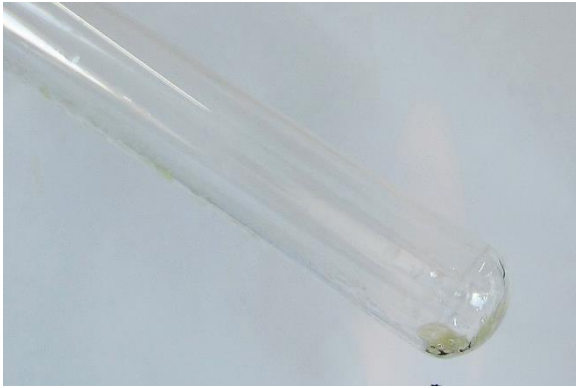


Podemos seguir en el laboratorio fácilmente el proceso de descomposición del nitrato de disprosio hidratado gracias a la formación del NO_2 de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana. Al ir calentando, poco a poco la emisión del óxido de nitrógeno NO_2 cesa y obtenemos el óxido de disprosio (III) de color blanco en la parte inferior del tubo.

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de disprosio:

⁴⁴ Hussein, G.A.M., Korban, H., Miyaji, K. Op.cit. p. 63.

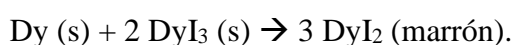
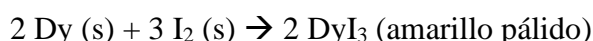
A la derecha tenemos el nitrato de disprosio que ha precipitado en el tubo directamente mientras se producía la disolución del metal. Destaca su llamativo color amarillo verdoso. Al calentarlo en el tubo de ensayo comienza a descomponerse rápidamente emitiendo NO_2 de color naranja y poco a poco va quedando de color blanco. El Dy_2O_3 resultante, que se ve abajo, es atraído fácilmente por un imán de neodimio.



J) OBTENCIÓN DEL YODURO DE DISPROSIO (III)

El yoduro de disprosio (III) es descrito como polvo de color amarillo o como cristales amarillo verdosos⁴⁵, también como cristales de color verde⁴⁶. El yoduro de disprosio (II) en cambio se describe como cristales de color púrpura⁴⁷ o de color púrpura negruzco⁴⁸.

Para obtener el DyI₃ calentaré 0.2 g de Dy con una cantidad estequiométrica de I₂ sólido, utilizando un tubo de ensayo cerrado con un papel de aluminio y una válvula de aguja, aunque es del todo innecesario, pues el yodo cristaliza en la parte superior del tubo y no llega a salir. Las reacciones que se producen son las siguientes⁴⁹:



Formación del yoduro de disprosio (II) por contacto entre el I₂ y el Dy

Como es usual en los lantánidos, se produce una primera reacción nada más poner en contacto el yodo con el metal. Es una reacción superficial, pero se forma el DyI₂ de manera muy notoria. Se forma un polvo de color púrpura que acaba impregnado el tubo y que es bastante higroscópico, porque marca las paredes con trazos húmedos de color rojizo. Si pasamos el contenido a un papel, el color del DyI₂ se ve perfectamente. No obstante, también podemos ver trazas de polvo verdoso o anaranjado, de manera que en menor proporción también se produce el DyI₃. He introducido después un trozo de disprosio raspado para ver mejor el cambio por el contacto del metal con el yodo. Parece que alrededor de las bolitas de yodo se forma el compuesto púrpura DyI₂ y sobre el trozo macizo de disprosio se forma el DyI₃.

Vemos unas imágenes de esta fase de la reacción partiendo del Dy:



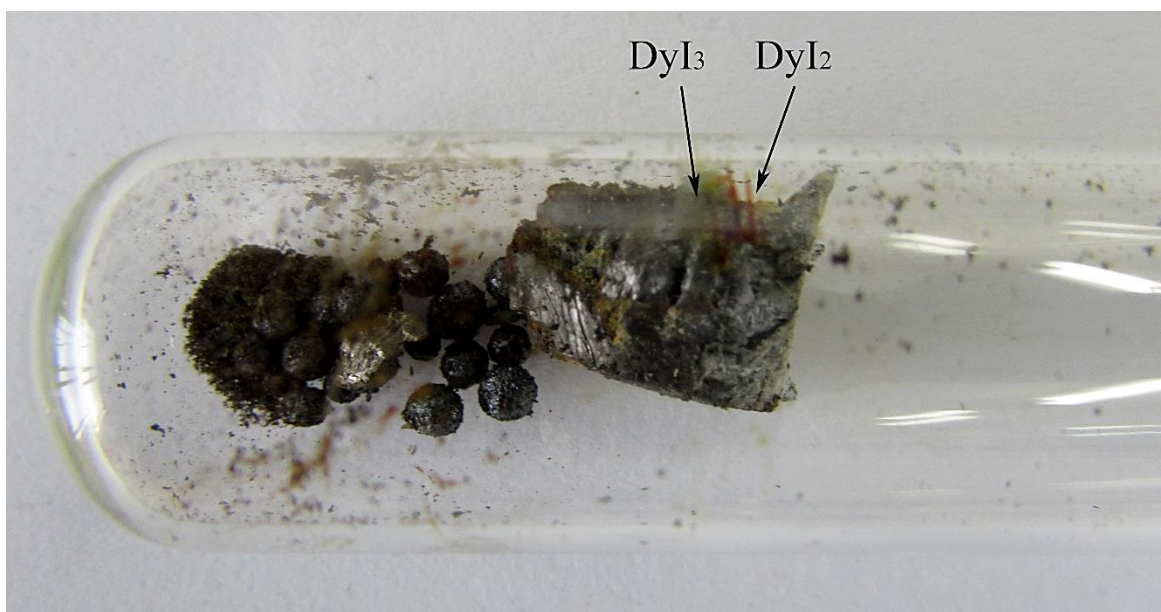
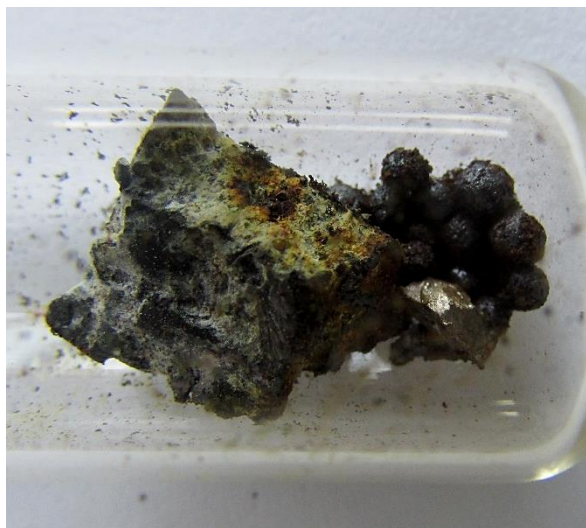
⁴⁵ Perry, D.L., op.cit. p. 161.

⁴⁶ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-62.

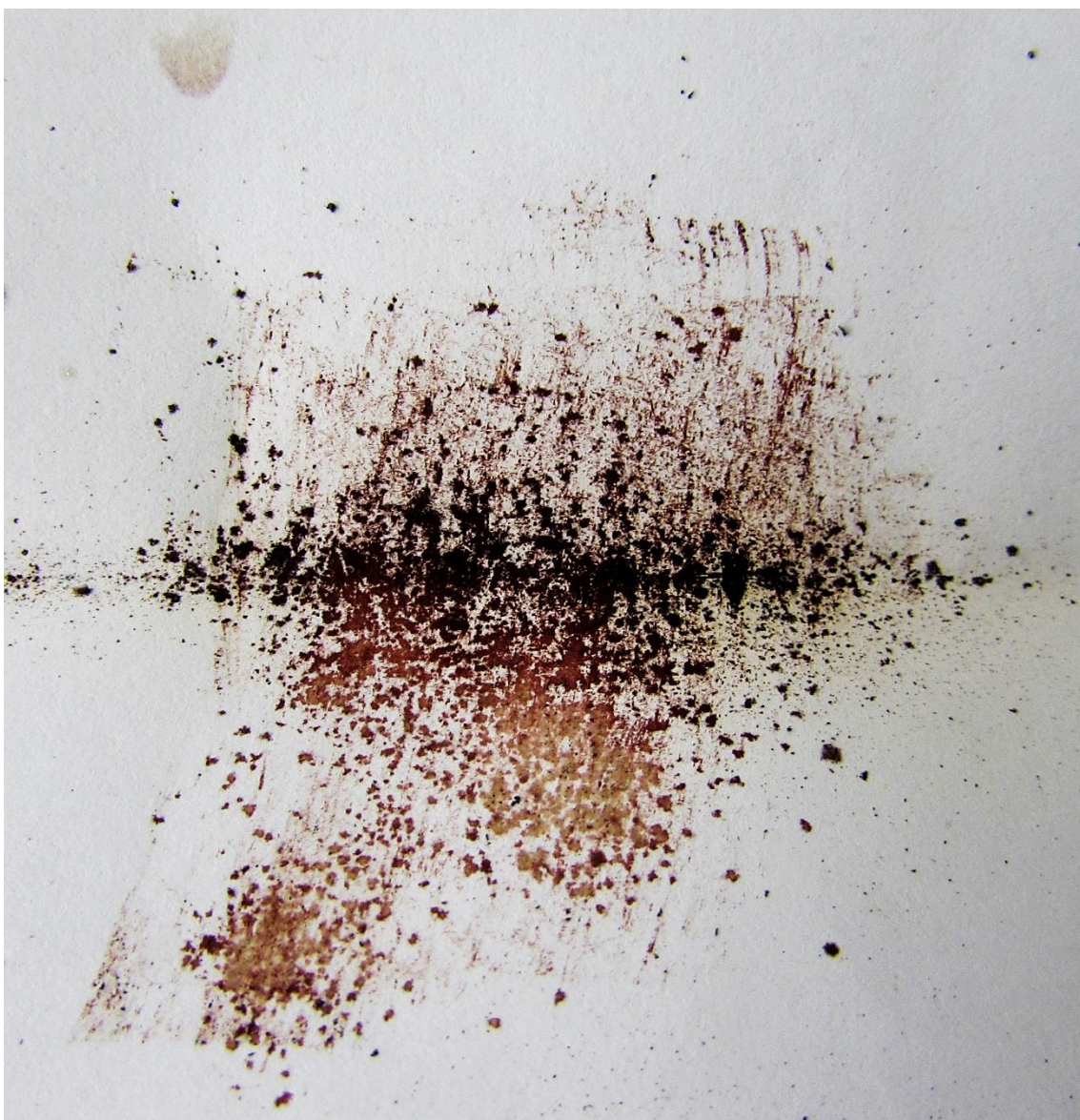
⁴⁷ Ibídem.

⁴⁸ <https://www.benchchem.com/product/b3262942> (Visitado el 28/09/2024)

⁴⁹ Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P., Wickleder, M., Zegke, M. Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI₃ 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



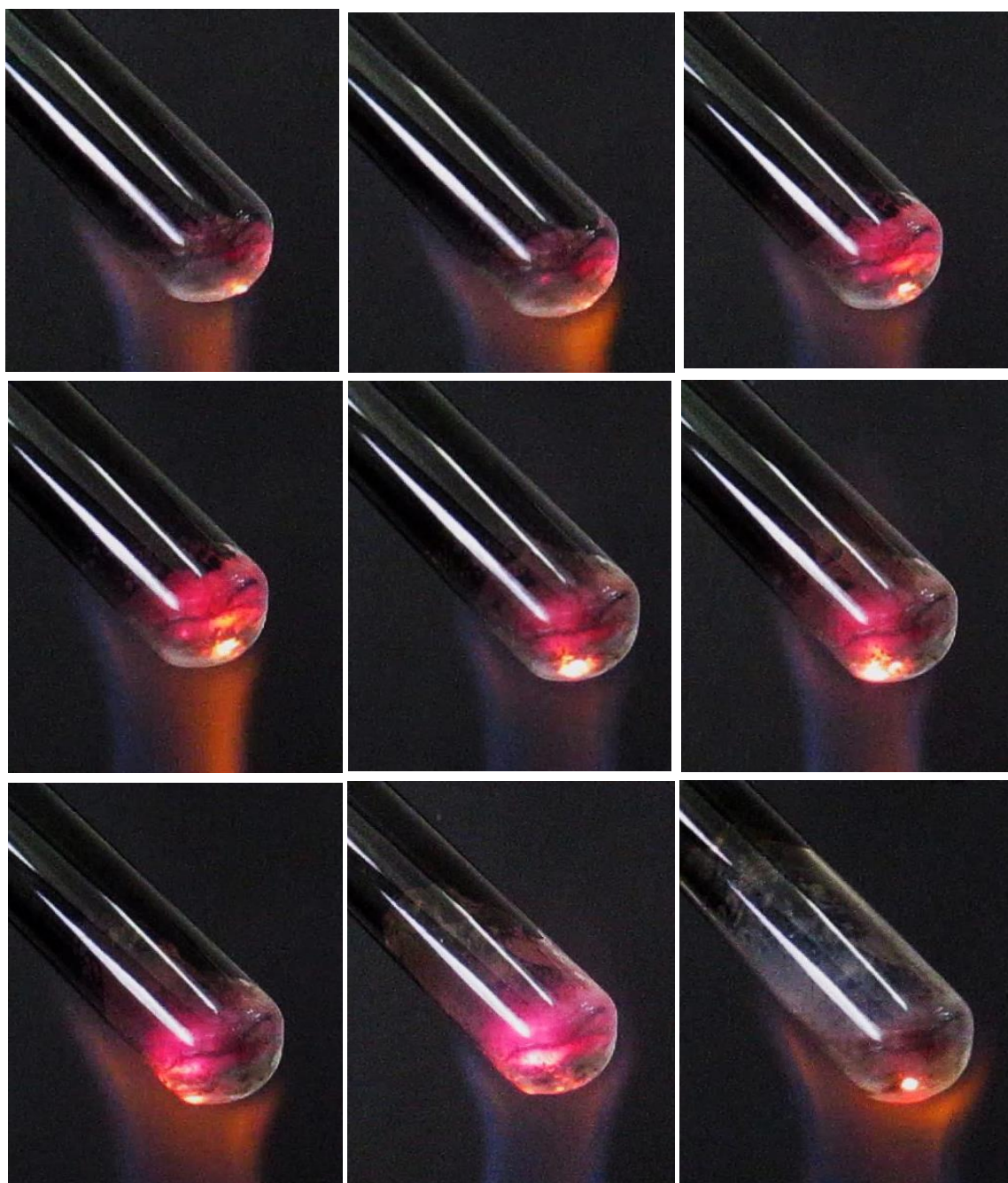
En la primera imagen de esta página, las raspaduras del disprosio parecen haberse recubierto de un polvo de color verde, pero apenas unos minutos después se van volviendo marrones hasta alcanzar el tono púrpura característico del diioduro de disprosio, como podemos ver en las siguientes imágenes. Como no apreciaba bien el color, eché las virutas del Dy en un papel y vi que el compuesto era púrpura y se había vuelto húmedo, por lo que evidentemente es higroscópico.



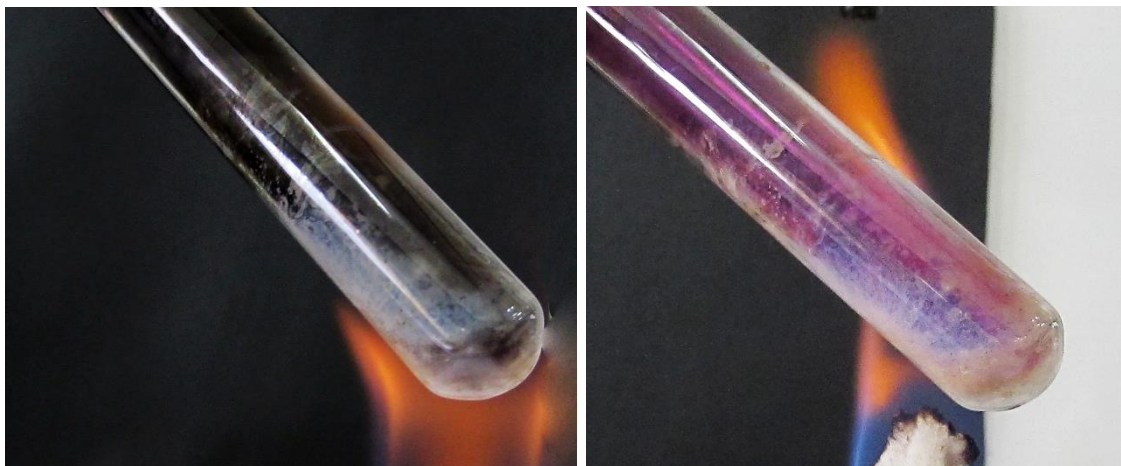
Reacción en el tubo de ensayo

La reacción entre ambos elementos es violenta⁵⁰ cuando el metal está en limaduras y la temperatura sube por encima de 200°C, por lo que se enciende de repente generando una luz rojiza, no tan brillante como en el caso de otros lantánidos. El yodo sublima rápidamente y forma un gas violeta que reacciona con el metal, formando sobre todo DyI_3 de color amarillo, aunque en algunos puntos podemos ver pequeñas cantidades de color púrpura.

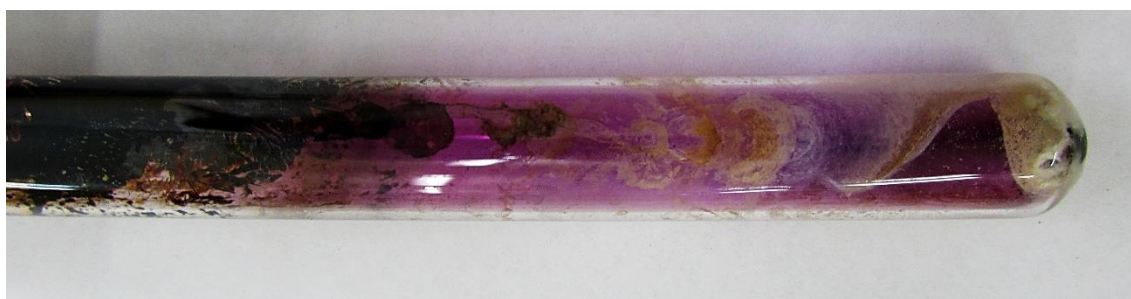
Vemos una imagen del montaje y la serie de fotografías:



⁵⁰ Patnaik, P. Op.cit. p. 290.



Los cambios en el interior del tubo de ensayo se aprecian muy bien en la siguiente serie de fotografías:

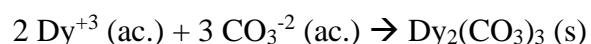




K) CARBONATO DE DISPROSIO (III)

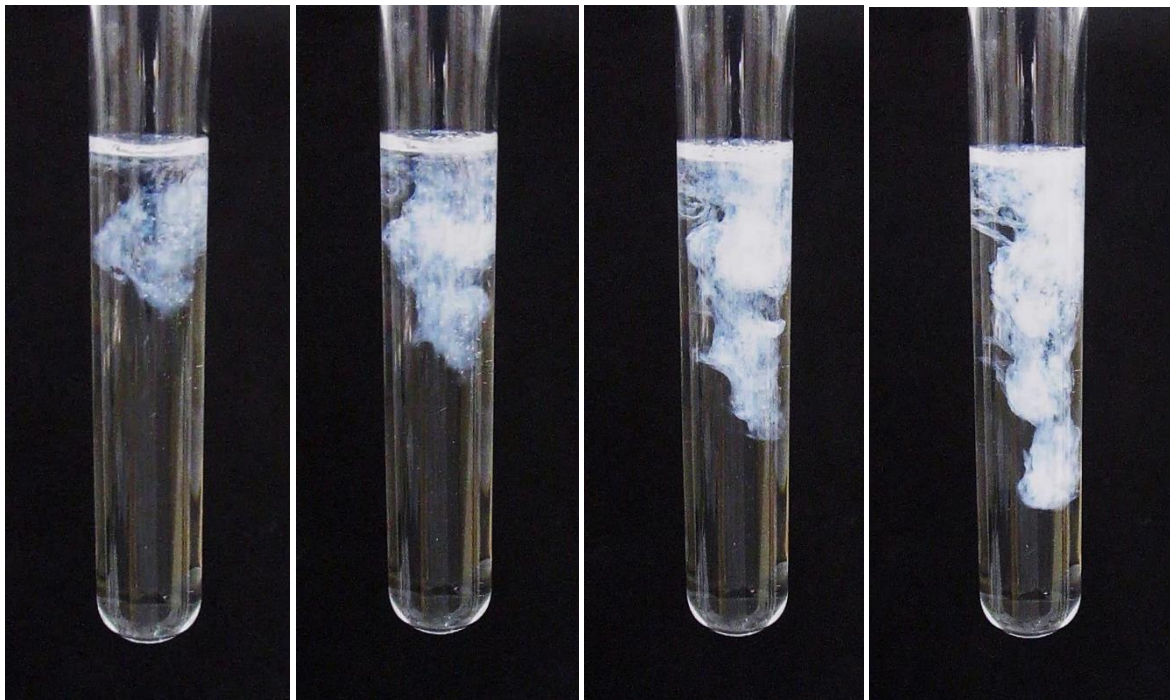
El carbonato de disprosio, como $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es un compuesto insoluble de color blanco y aspecto cristalino⁵¹. La formación del $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$ se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de Dy^{+3} sobre una disolución saturada de Na_2CO_3 en agua destilada⁵². 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 $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$, sin considerar la hidratación del metal en su esfera de coordinación, es la siguiente:



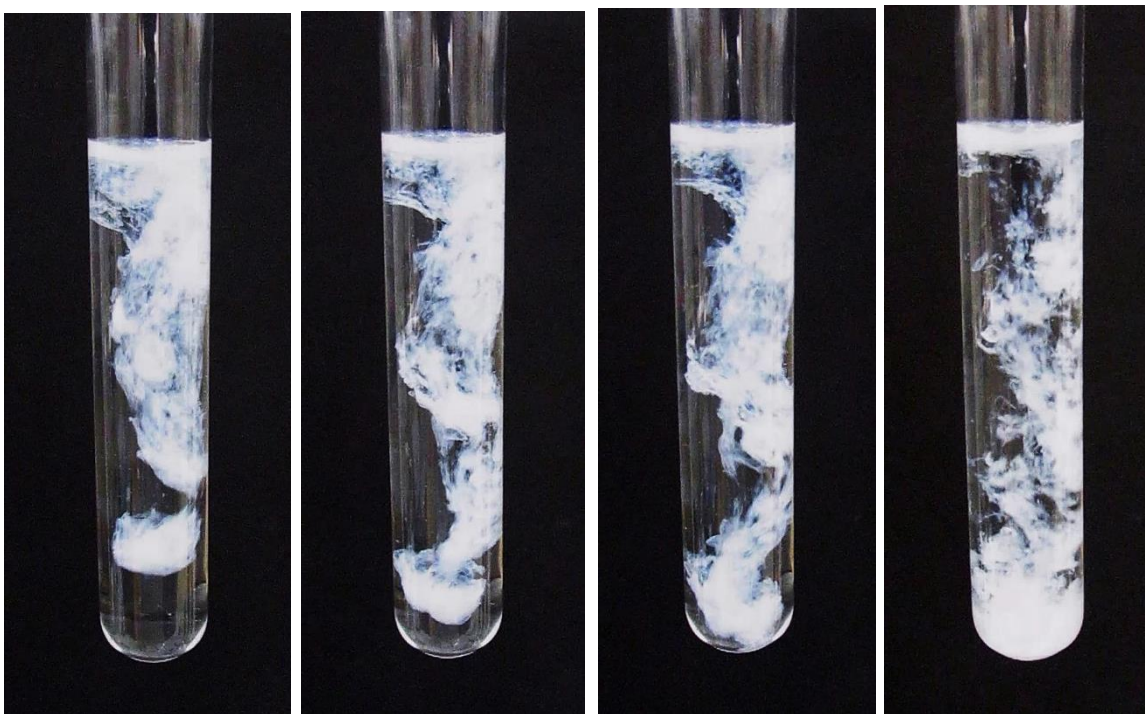
El precipitado aparece en forma de grumos densos que caen al fondo por gravedad rápidamente. En las imágenes ampliadas se puede ver el proceso con claridad, distinguiéndose algunas burbujas de CO_2 en la parte de abajo a medida que aumenta el precipitado.

En las siguientes imágenes se presenta el proceso de precipitación del $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$ hidratado al añadir unas gotas de Dy^{+3} en disolución ácida sobre una disolución de Na_2CO_3 .



⁵¹ Perry, D.L., op.cit. p. 160.

⁵² 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.



Cuando echamos unas gotas de Dy^{+3} sobre la disolución del carbonato de sodio en un vidrio de reloj, las burbujas de CO_2 producen llamativos efectos visuales.







L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE DISPROSIO (III)

El sulfuro de disprosio (III) es una sustancia de color marrón rojizo⁵³, pero que según algunos suministradores es de color negro⁵⁴. Estos colores se explican considerando la forma α -Dy₂S₃ de color marrón rojizo y la forma β -Dy₂S₃ de color negro, mientras que el sulfuro de disprosio (II), DyS, sería de color violeta o violeta rojizo⁵⁵.

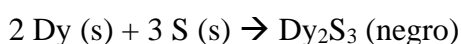
En este ensayo he utilizado una cantidad de 2.7g de disprosio y una cantidad de azufre ligeramente por encima de la estequiométrica, considerando una reacción simplificada Dy + S para dar el compuesto Dy₂S₃. He usado parte del disprosio en limaduras y otra parte compacta (tal vez demasiado), para que pueda apreciarse sobre ella el recubrimiento del sulfuro. De hecho, con este tipo de síntesis tan primitivas, sólo se aspira a obtener recubrimientos sobre el metal, de manera que puedan verse diferentes tonalidades para tratar de reconocer a uno u otro compuesto según el color. No son por tanto síntesis reales, donde se obtiene una conversión más o menos decente del producto buscado.

⁵³ Perry, D.L., op.cit. p. 162.

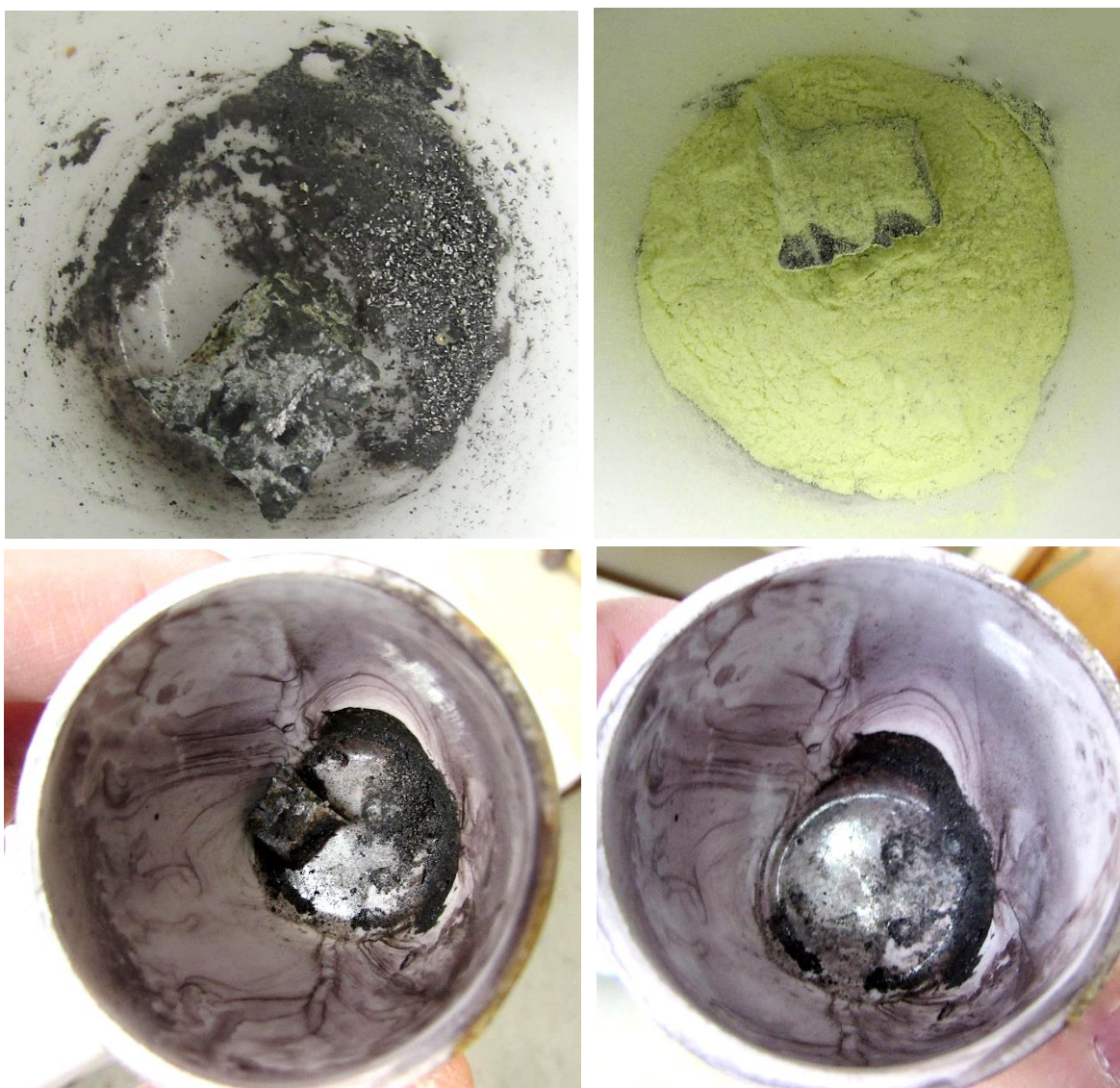
⁵⁴ <https://easchem.en.made-in-china.com/product/HOATRVBhnYWF/China-Dysprosium-Sulfide-Powder-CAS-12133-10-7-Dy2s3-3n-4n.html> (Consultado el 29/09/2024)

⁵⁵ Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. (1961). The Chemistry of Rare-Earth and Actinide Sulphides. Russian Chemical Reviews, 30, 1, pp: 28-41. p. 32

Si calentamos a la llama del mechero de alcohol una mezcla de azufre y de disprosio metálico⁵⁶ en un crisol de porcelana, se produce Dy_2S_3 de color negro o marrón oscuro mayoritariamente, aunque en las paredes se aprecia un empañamiento de color violeta que correspondería a DyS . A la hora de plantear las reacciones, se pueden encontrar semejanzas con las reacciones correspondientes al samario⁵⁷, donde hay una desproporción a la hora de formar el sulfuro del metal trivalente, en una franja superior de temperatura. En tal caso tendríamos reacciones relacionadas que explicarían la aparición de varios sulfuros de disprosio, aunque no voy a poner la cadena de reacciones, debido a que la cantidad de DyS es despreciable. A modo de reacción global podemos considerar:



Aquí vemos algunas fotografías correspondientes al proceso, con el DyS violeta:



⁵⁶ Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press. p. 90.

⁵⁷ 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.

En las imágenes se ve el color negro o marrón muy oscuro del Dy_2S_3 , aunque en algunas sí se aprecia perfectamente el color marrón rojizo del compuesto en su forma α .



El aspecto del sulfuro de disprosio (III) no es muy llamativo, pero se ve el recubrimiento sobre el metal que estaba raspado y pulido. Las raspaduras del disprosio tienen un color más oscuro, pero algunas son grisáceas, quizás por la formación de Dy_2O_2S , de color gris pálido⁵⁸ (a causa de la presencia de oxígeno en el crisol cerrado).



⁵⁸ Andreev, O.V., Ivanov, V.V., Gorshkov, A.V., Miodushevskiy, P.V., Andreev, P.O. Op.cit. p. 61.

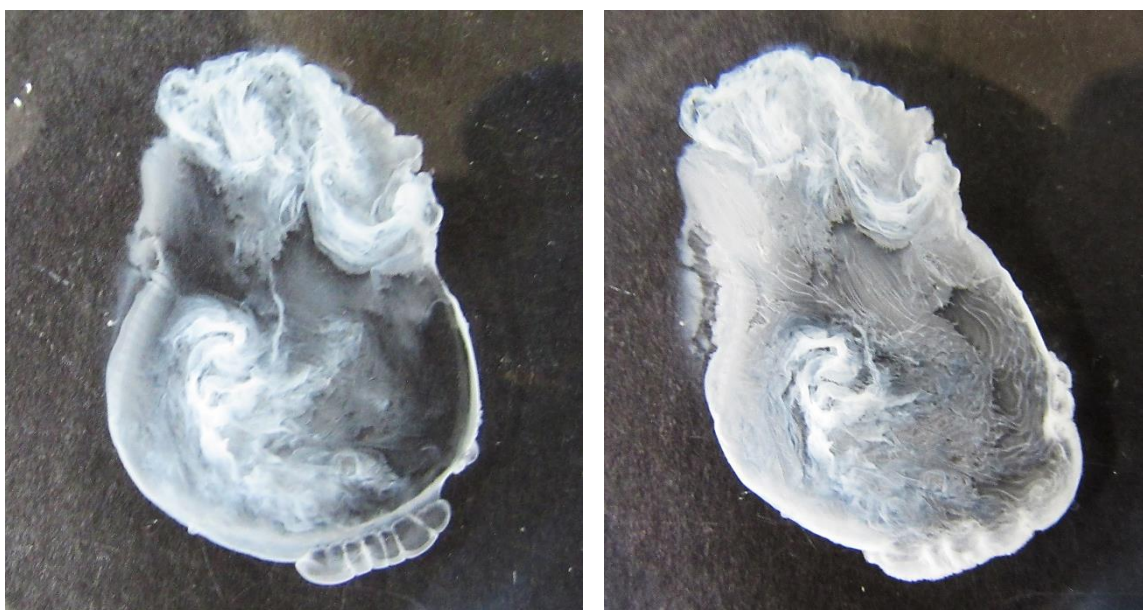
M) FOSFATO DE DISPROSIO (III)

Para precipitar el fosfato de disprosio añadiré unas gotas de disolución ácida de Dy^{+3} a una disolución concentrada de Na_3PO_4 en agua destilada, dispuesta sobre un vidrio de reloj. Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será DyPO_4 de color amarillo muy pálido⁵⁹, aunque el que he obtenido es más bien de color beige pálido. Su producto de solubilidad disminuye con la temperatura⁶⁰ y a 25°C presenta un valor⁶¹ de $10^{-24.3}$ por lo que precipitará inmediatamente, aunque dependiendo del pH haya que tener en cuenta la existencia de equilibrios complejos donde podemos encontrar especies en disolución del tipo $[\text{DyH}_2\text{PO}_4]^{+2}$, $[\text{DyHPO}_4]^{+1}$, $[\text{Dy}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$ e incluso DyPO_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 lantano⁶², no siendo muy diferente para el resto de metales.

La reacción de precipitación principal será:



Vemos algunas imágenes de la formación del fosfato de disprosio (III) obtenido al añadir unas gotas de Dy^{+3} en disolución de ácido nítrico sobre la disolución de fosfato de sodio, en un vidrio de reloj:

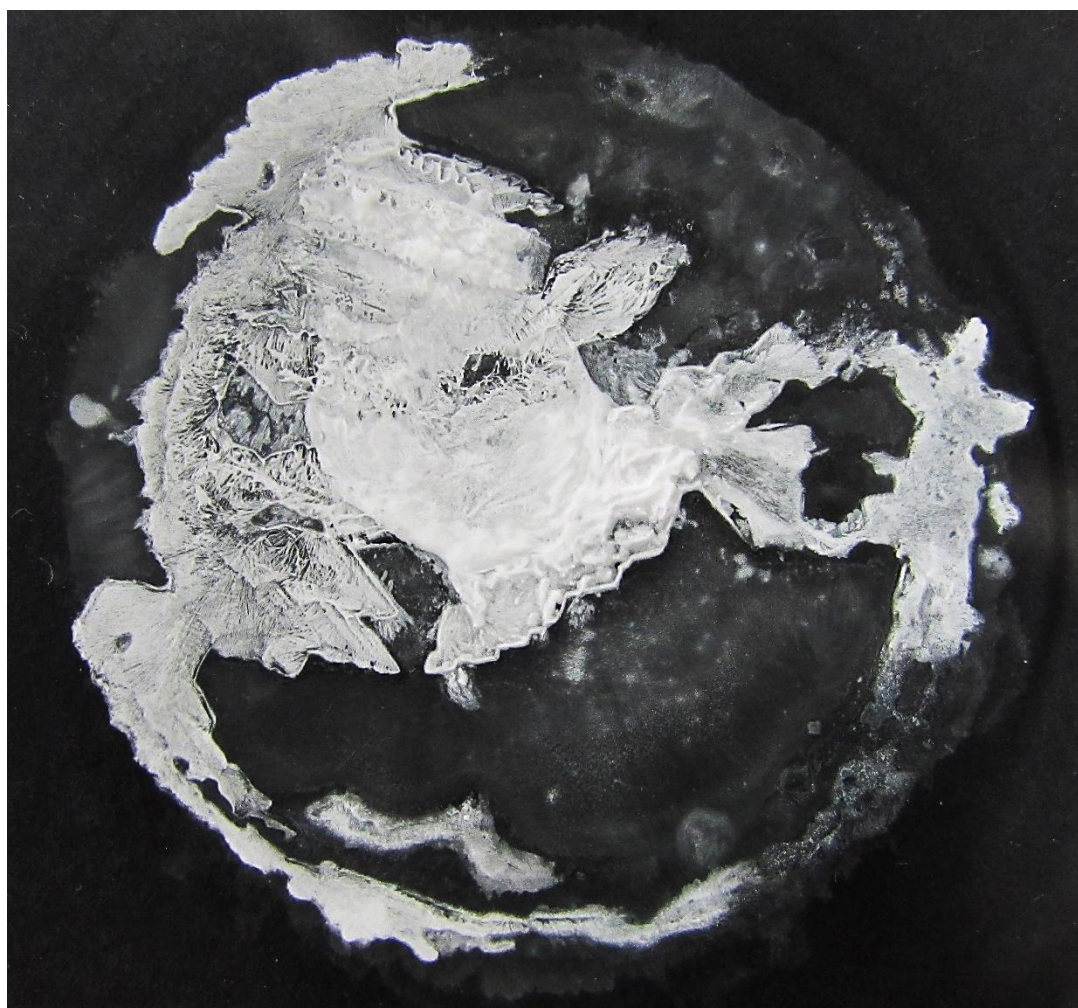


⁵⁹ Newton Friend, J. (Ed.) (1921). A Text-Book of Inorganic Chemistry. Volume IV. Londres, UK: Chas. Griffin & Co. p. 431

⁶⁰ 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.

⁶¹ 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. 44.

⁶² 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.



Ñ) LUMINISCENCIA DEL DISPROSIO (III)

El Dy^{+3} es el catión de los lantánidos con mayor luminiscencia⁶³ y eso ya se aprecia directamente en las disoluciones donde está el acuocomplejo, que emite una fluorescencia de color rosáceo o violeta bastante destacada. Casi todos los lantánidos en su estado de oxidación +3, con excepción⁶⁴ 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 esperar⁶⁵ al ver que sólo está ausente en los cationes con f^0 y f^{14} . En el caso particular del Dy^{+3} la fluorescencia es de color rosa, pero fácilmente perceptible en condiciones de oscuridad y usando luz negra, como podemos ver.

Todos los compuestos de disprosio que he obtenido, presentan una marcada fluorescencia rosada como paso a mostrar, aunque en algunos casos me ha sido difícil recoger ese efecto con la cámara. A la derecha tenemos la imagen del Dy^{+3} en medio ácido sulfúrico. El color rosado se aprecia perfectamente tanto con las luces apagadas como a plena luz del día. En las siguientes fotografías se puede ver el burbujeo del H_2 saliendo hacia arriba en forma de chorro gaseoso. En lo que respecta a la propia fluorescencia, no he apreciado un aumento de la misma en los compuestos sólidos, algo que sí es usual en el caso de otros lantánidos, sino que el máximo de fluorescencia (al menos desde lo que puedo comprobar a ojo, y eso es bastante poco preciso) se encuentra en el disprosio (III) disuelto en agua. También es llamativa en el hidróxido de disprosio (III).



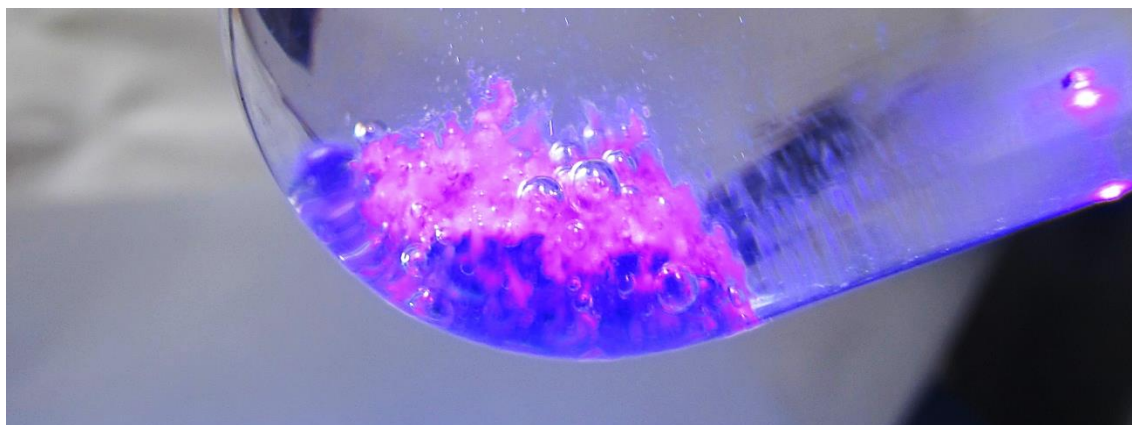
Dy^{+3} en disolución ácida

Aquí añado algunas imágenes de los compuestos del disprosio que he obtenido y que muestran fluorescencia.

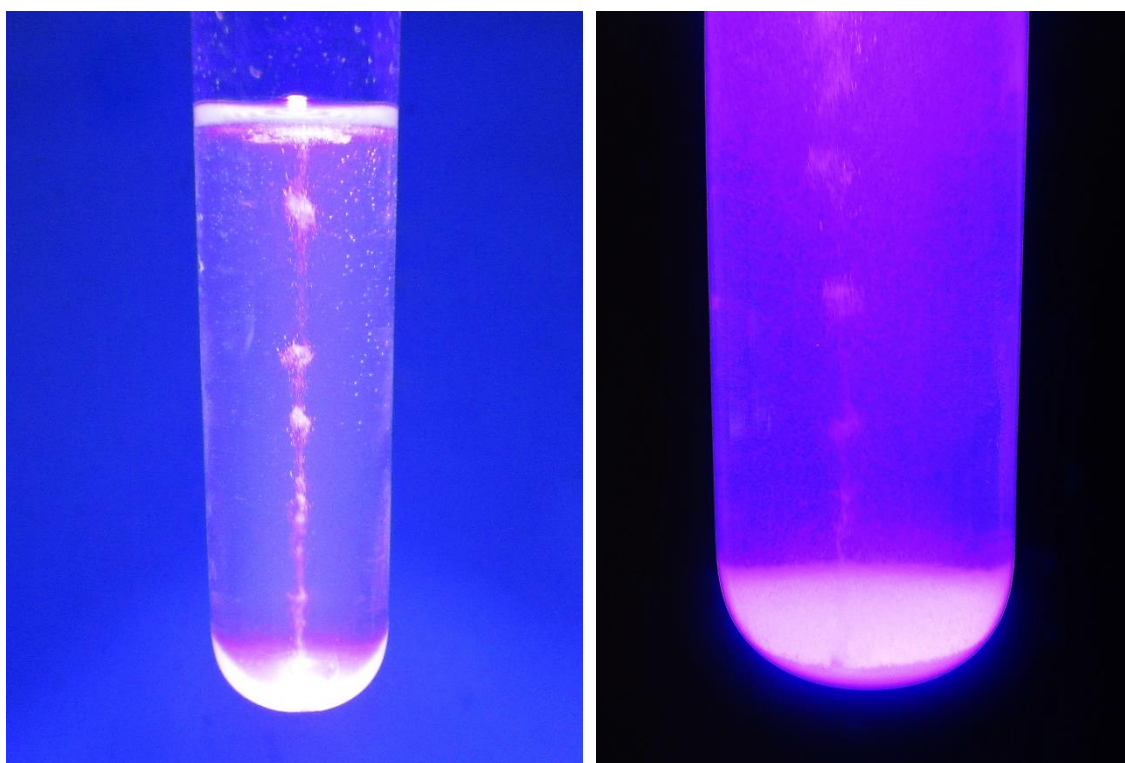
⁶³ Kofod, N., Arppe-Tabbara, R., Sørensen, T.J. (2019). Electronic Energy Levels of Dysprosium(III) ions in Solution. Assigning the Emitting State and the Intraconfigurational 4f–4f Transitions in the Vis–NIR Region and Photophysical Characterization of Dy(III) in Water, Methanol, and Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123, 13.

⁶⁴ Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). *Inorganic Chemistry*. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

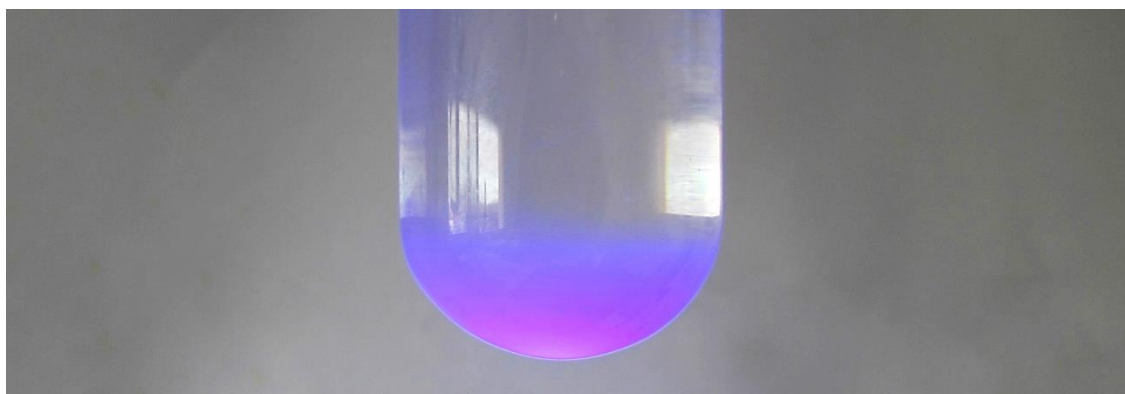
⁶⁵ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.



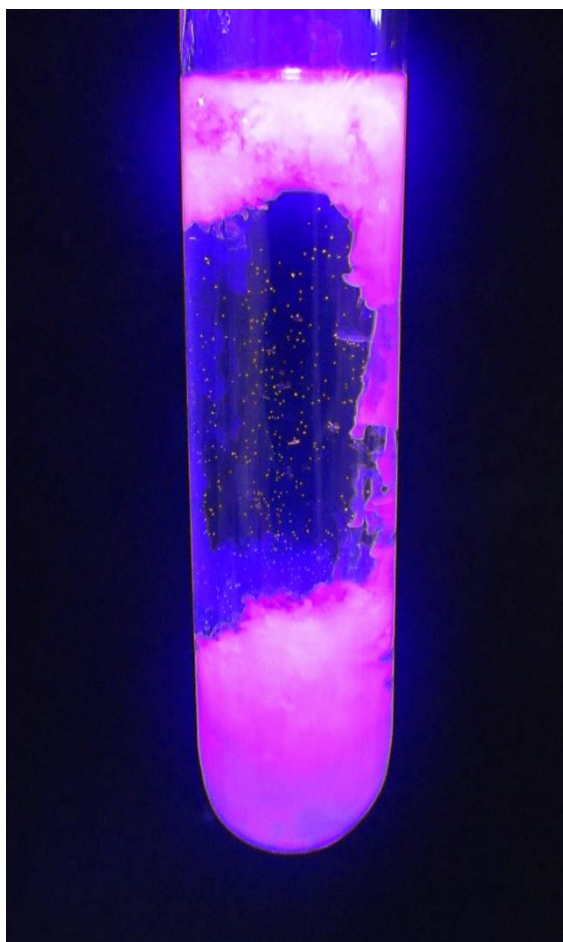
Hidróxido de disprosio por reacción entre el metal y el agua



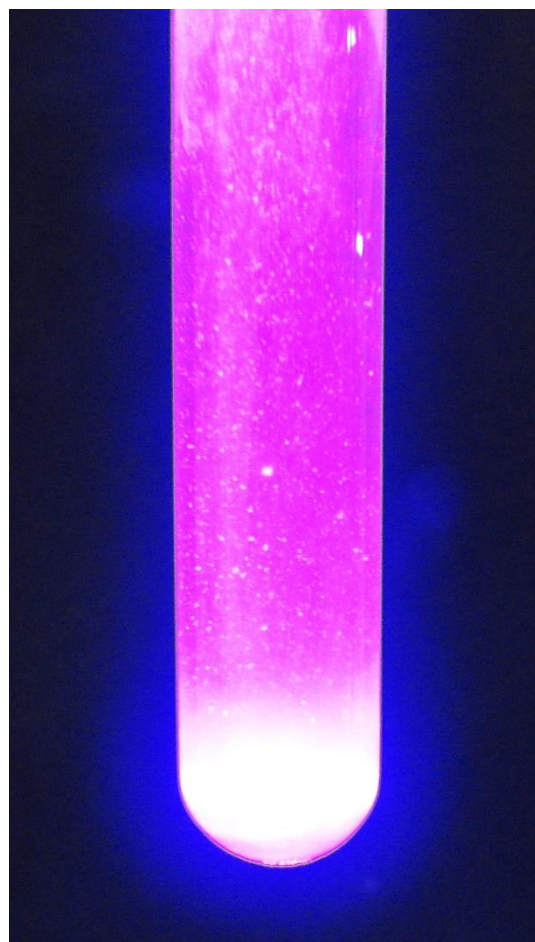
Formación del sulfato de disprosio por oxidación del metal en una disolución de ácido sulfúrico



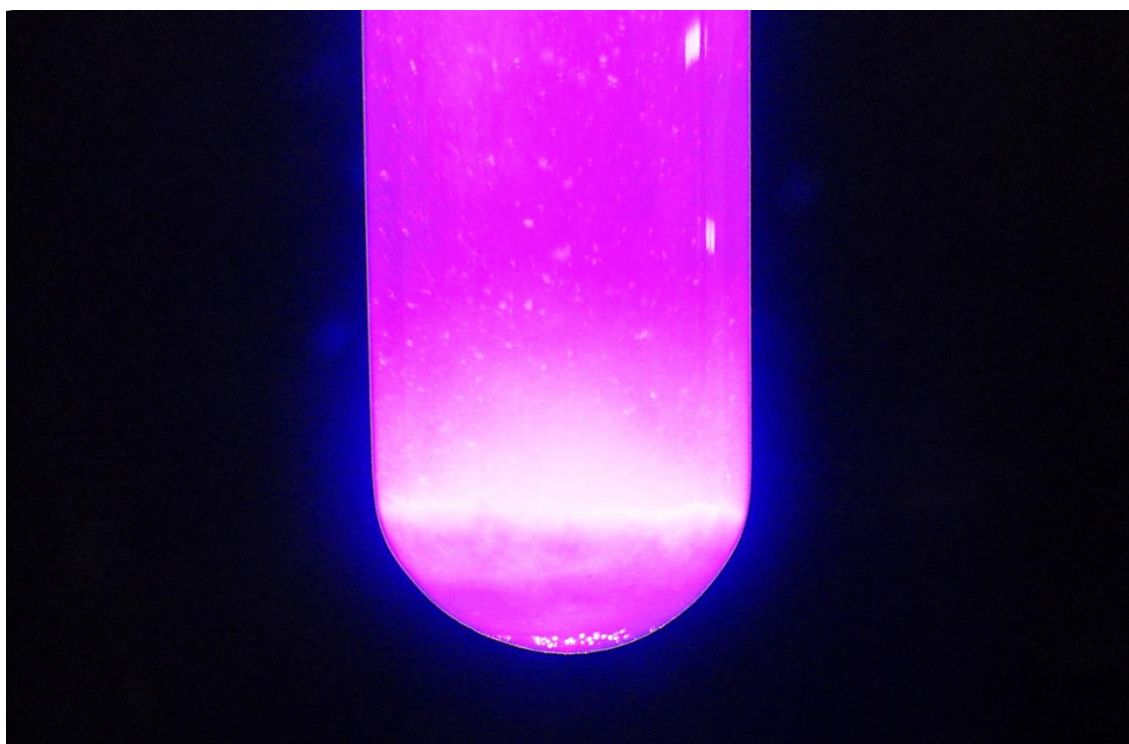
Nitrato de disprosio (III)



Hidróxido de disprosio



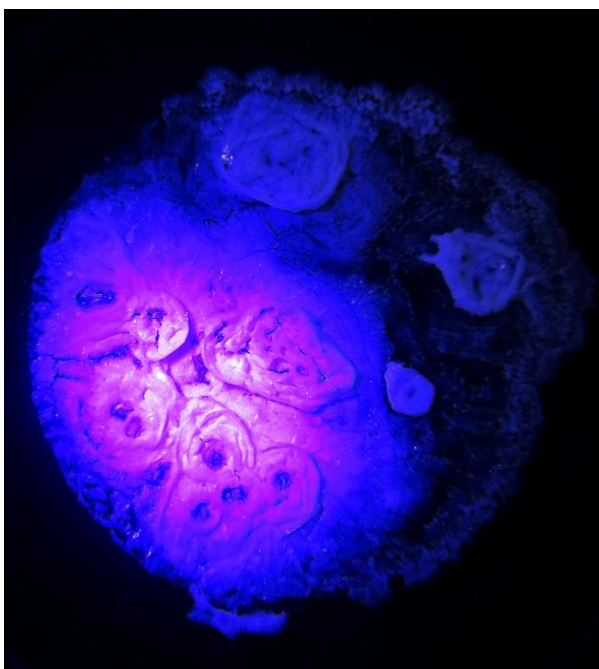
Oxalato de disprosio



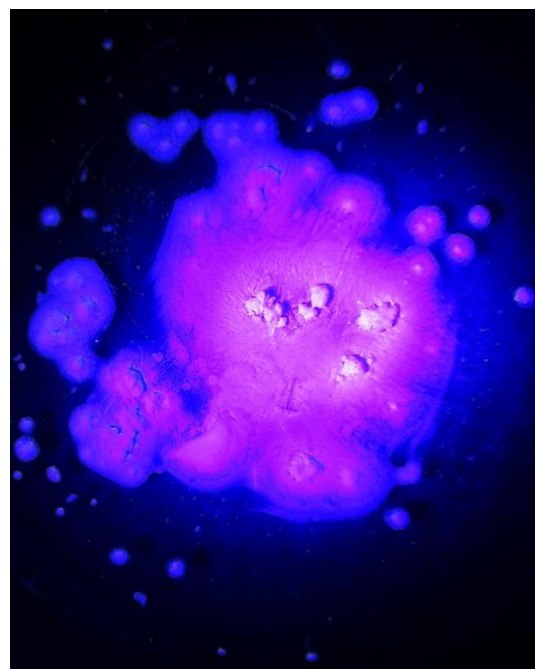
Oxalato de disprosio



Carbonato de disprosio



Hidróxido de disprosio (III)



Oxalato de disprosio (III)



Óxido de disprosio (III)

CONCLUSIONES

El disprosio, a pesar de ser ferromagnético y de su intensa fluorescencia rosada, no parece presentar grandes atractivos como metal para las prácticas de laboratorio de las Enseñanzas Medias, al menos en lo que respecta a los experimentos que he realizado. Como suele ocurrir con los lantánidos, el color pálido de sus compuestos, que son prácticamente blancos, si acaso con una sombra amarilla que se aprecia sólo según la luz con la que se ilumine y el fondo empleado, no es muy apropiado para ejemplificar reacciones químicas.

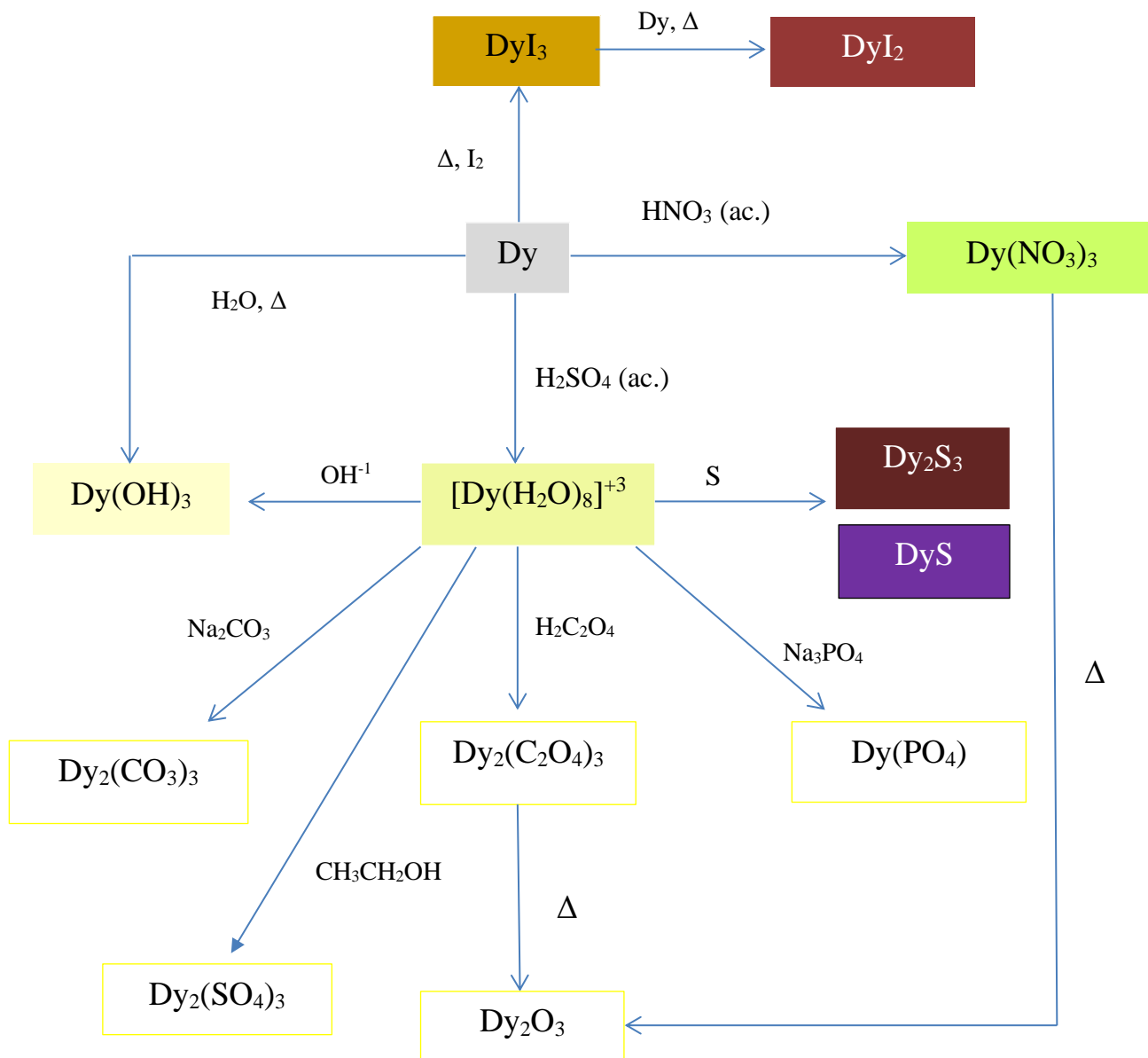
La oxidación en agua es bastante lenta, aunque calentando se visibiliza bien, y es interesante dejar el metal en el agua de una sesión para otra, de modo que se forme el hidróxido sobre su superficie. También es positivo que el Dy^{+3} en la disolución de ácido nítrico presente un color amarillo bastante intenso, aunque en la disolución de sulfúrico es bastante más pálido. Las precipitaciones del hidróxido, del oxalato, del carbonato y del fosfato, son estéticamente bonitas, pero el color de los precipitados es blanco en todo momento, por lo que sólo merece la pena realizar uno de ellos.

La cadena de reacciones más interesante es la formación del nitrato de disprosio (III), de color amarillo verdoso, por oxidación del metal en una disolución de ácido nítrico, y su posterior descomposición térmica a óxido. La disolución del metal en ácido nítrico es llamativa visualmente por la emisión de NO_2 , e igualmente ocurre con la descomposición, que emite dicho gas de color marrón anaranjado, que rinde fácilmente el óxido de disprosio (III), que es paramagnético y es atraído por un imán de neodimio. La reacción entre el disprosio y el yodo tiene un gran atractivo visual y pedagógico, aunque en este caso los colores no sean tan llamativos como en otros casos; y otro tanto se puede decir de la reacción entre el azufre y el metal, que produce un compuesto de un color poco atrayente y quizás algo confuso con respecto al color del metal.

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

De la misma manera que ocurría con el erbio, tenemos un problema obvio con los compuestos del disprosio, que hay que considerar antes de emplearlo con el alumnado, y es el hecho de que la mayor parte de los compuestos del disprosio (III) que he obtenido en este artículo, son de color blanco, con matices amarillos tan pálidos que parecen sombras fugaces. Las diferencias entre las diferentes tonalidades son escasas, y en gran medida dependen más de las condiciones en las que se han sintetizado que de las que pudiera haber entre los compuestos puros. Además, no tengo un particular interés en purificar los productos de síntesis, debido al enfoque cualitativo de la publicación. Eso hace que el alumnado (y yo mismo) tenga dificultades a la hora de seguir la progresión de las reacciones o de interesarse, cuando los compuestos buscados tienen aproximadamente la misma apariencia. Por eso, no es razonable incluir más de un compuesto de disprosio.

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



BIBLIOGRAFÍA

- 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.
- 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.
- 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.
- Hussein, G.A.M., Korban, H., Goda, B., Miyaji, K. (1997). Physicochemical characterization of the formation course of dysprosium oxide from hydrated dysprosium nitrate; thermoanalytical and microscopic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125, 1, pp:63-71.
- Kofod, N., Arppe-Tabbara, R., Sørensen, T.J. (2019). Electronic Energy Levels of Dysprosium(III) ions in Solution. Assigning the Emitting State and the

- Intraconfigurational 4f–4f Transitions in the Vis–NIR Region and Photophysical Characterization of Dy(III) in Water, Methanol, and Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123, 13.
- Moeller, T. (1975). *The Chemistry of the Lanthanides*. Oxford, UK: Pergamon Press.
 - Newton Friend, J. (Ed.) (1921). *A Text-Book of Inorganic Chemistry*. Volume IV. Londres, UK: Chas. Griffin & Co.
 - Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición PDF.
 - Perry, D.L. (2011). *Handbook of Inorganic Compounds*. Boca Raton, EEUU: CRC Press.
 - Pyles, K.C. (1970). *Studies of Rares Earth Acid Oxalates*. Masters Theses. 4022 <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>.
 - Samsonov, G.V., Radzikovskaya, S.V. (1961). *The Chemistry of Rare-Earth and Actinide Sulphides*. *Russian Chemical Reviews*, 30, 1, pp: 28-41.
 - Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). *Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates*. *Russian Chemical Reviews*, 50, 7, pp: 630-635.
 - 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.
 - Stephen, H., Stephen, T. (1962). *Binary Systems: Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 1. Part 1*. Oxford, UK: Pergamon Press.
 - Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P., Wickleder, M., Zegke, M. *Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI3 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
 - 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:

Para el disprosio metálico:

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

Para el DyI₂:

<https://www.benchchem.com/product/b3262942>

Para Dy₂S₃:

<https://easchem.en.made-in-china.com/product/HOATRVBhnYWF/China-Dysprosium-Sulfide-Powder-CAS-12133-10-7-Dy2s3-3n-4n.html>

Para el H₂SO₄:

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