

USO DEL ÓXIDO Y DEL HIDRÓXIDO DE HOLMIO, 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 holmio 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 Ho^{+3} y se descompone térmicamente el nitrato hasta obtener el óxido de holmio. Además se sintetizan un posible sulfuro de holmio a partir del catión Ho^{+3} y el cloruro de holmio a partir del óxido del metal.

Palabras clave: Óxido de holmio; Hidróxido de holmio; Carbonato de holmio; Oxalato de holmio; Sulfuro de holmio; Sulfato de holmio; Cloruro de holmio.

ABSTRACT

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

Key words: Holmium oxide; Holmium hydroxide; Holmium carbonate; Holmium oxalate; Holmium sulfide; Holmium sulfate; Holmium chloride.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Este artículo, como ocurrirá con el resto de los que escriba sobre la química de los lantánidos, sigue paso a paso la secuencia de experimentación llevada a cabo para el erbio. En este caso, es el holmio el elemento con el que voy a trabajar y tiene una abundancia en la corteza de 1.3mg/Kg, que representa más o menos la mitad de la que tiene el erbio² y en este sentido, más abundante que el cadmio con 0.15mg/Kg, el oro con 0.004mg/Kg, la plata con 0.075mg/Kg o el yodo con 0.45mg/Kg, por poner ejemplos conocidos³. Es decir, unas 17 veces más abundante que la plata y 325 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.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

² Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press, p. 1425.

³ Haynes, W.M. (2016–2017). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press, p. 14-17.

Al margen de la abundancia de los lantánidos, hay que resaltar una baja toxicidad⁴, de manera que los compuestos del holmio 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 (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 considerar⁵.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

En este trabajo comenzaré exponiendo un trozo metálico de holmio a agua fría, caliente y bajo llama, 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. A partir de la disolución de holmio en el ácido sulfúrico, donde encontramos el catión Ho^{+3} de color amarillo, de donde se consiguen por desecación el $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$ y el $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$. Posteriormente obtendré por precipitación el carbonato, el hidróxido, el oxalato y finalmente el fosfato correspondiente, tras la adición en exceso de Na_2CO_3 , NaOH y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y Na_3PO_4 . En estos procesos se obtienen respectivamente $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Ho}(\text{OH})_3$, $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ y HoPO_4 que son de una tonalidad amarilla pálida. Para obtener el Ho_2O_3 descompondré el $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ por un lado y el $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ por otro, de modo que se aprecien las ventajas de uno u otro método, en particular la fácil descomposición del nitrato de holmio que cursa con emisión de NO_2 de color marrón, algo que resulta pedagógico para visualizar lo que está sucediendo. A partir de la disolución ácida del Ho^{+3} obtendré, trabajando en la campana, lo que asumo que es Ho_2S_3 , inestable y de color verde oscuro o grisáceo. Como ya sucedía con el erbio, tampoco merece la pena llevar a cabo todos estos ensayos en el laboratorio con el alumnado, dada la semejanza de colores y aspecto de estos compuestos, pero el precipitado de oxalato de holmio se produce de forma instantánea y es un compuesto muy definido, bastante diferente al carbonato y al hidróxido, mucho más gelatinosos y con gran cantidad de agua atrapada, que tarda mucho en evaporarse si no queremos filtrar el precipitado a través de un Büchner. Igualmente prestaré atención a la fluorescencia de los compuestos del holmio, que es bastante llamativa y de un color rosa manifiesto tanto a la luz del día como a oscuras, bajo la luz negra.

De todas las reacciones, la que me ha parecido más interesante desde el punto de vista químico y académico es la obtención del cloruro de holmio (III) anhidro, por la combinación de conceptos químicos y por la complejidad (para un laboratorio de bachillerato) del montaje.

⁴ 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.

⁵ 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 ya comenté en el artículo sobre el erbio, he decidido ampliar un poco los compuestos que quiero obtener dado que es un metal poco conocido por el alumnado, a pesar de que suelo ceñirme a óxidos, hidróxidos y acuocomplejos. La valencia habitual del holmio en todos estos compuestos es +3, que es la única valencia estable del metal, por lo que no es necesario remarcar su estado de oxidación. No obstante, es habitual que se escriba en el sistema de formulación Stock, por ejemplo óxido de holmio (III), en los suministros de empresas tan importantes como Sigma-Aldrich⁶. Entre los lantánidos, la información acerca del holmio y de sus compuestos, es poco habitual, siendo habitual tratarlos a todos en conjunto al tener unas características físico-químicas muy parecidas.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) EL METAL HOLMIO

El holmio es un metal de color gris plata y aunque es estable al aire seco, en condiciones de humedad se recubre de una pátina de un color que va del ocre al dorado correspondiente a la formación de Ho_2O_3 de color amarillento⁷. Por ello en el trozo de holmio que he adquirido se pueden apreciar reflejos dorados que corresponden a recubrimientos o pátinas del óxido de holmio (III).



Sin embargo esos reflejos apenas se ven cuando la luz incide de otra forma, como podemos ver en las siguientes imágenes, donde el trocito de metal exhibe un todo gris claro inequívoco. Por otra parte, hay que confiar en la afirmación del vendedor, que da un grado de pureza del 99.99%, un valor siempre llamativo teniendo en cuenta la dificultad tradicional de separar estos compuesto, superada hoy día.

⁶https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/229679?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=20849242071&utm_content=157420605315&gclid=CjwKCAjwvzmzBhA2EiwAtHVrb-wSg1U7ePvamLk9DoCStZN60ImKWLq7CH_V718AxlkoAgUZ7qvg0xoCmCkQAvD_BwE (Recuperado el 28/06/2024)

⁷ <https://en.institut-seltene-erden.de/724-2/> Consultado el 10/06/2024.



El metal es resistente y aunque es fino (1g en total) no se puede doblar. Se ha obtenido por el proceso de destilación, por lo que tiene un aspecto dendrítico⁸, como si se hubiera depositado en fibras. Según el texto de Patnaik es un metal blando, pero compacto y con una densidad de 8.78 g/cm^3 , superior a la del hierro pero muy inferior a la de los metales nobles⁹.

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 holmio con el agua se produce la típica reacción de oxidación del metal, con formación de H_2 gaseoso, que se desprende en burbujas. En el caso del holmio esta reacción directa con agua a temperatura ambiente de 20°C apenas dio reacción. Sobre la superficie del metal se formaron algunas burbujas, que eran un indicio de reacción, pero la velocidad de la misma era lenta. Cuando repetí el proceso con agua destilada caliente, a unos 80°C , la reacción se hizo mucho más obvia, pero en ningún caso de la forma tan espectacular que se produjo con el erbio, donde se formó rápidamente una capa de hidróxido rosado sobrenadante. Aquí en cambio el burbujeo es ostensible, pero el hidróxido se queda abajo, sin formar grumos, más parecido a un polvo con cierto grado de cristalinidad que a un compuesto gelatinoso. Es probable que la cohesión del holmio adquirido cause esta diferencia en la reacción, una diferencia que no esperaba, pues el erbio que utilicé venía en trozos compactos pero con una textura granulada.

⁸ <https://zegmetal.com/rare-earths/holmium-powder/> Consultado el 10/06/2024.

⁹ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 338.

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 lantánidos¹⁰.

La reacción en medio neutro es la siguiente¹¹:



El potencial rédox¹² del holmio es $\epsilon(\text{Ho}^{+3}/\text{Ho}) = -2.33\text{V}$, por lo que es inestable en el agua y reduce el H^{+1} a H_2 gaseoso, formando el hidróxido correspondiente, que se va depositando en el fondo del tubo de ensayo con un color blanco que apenas resulta perceptible a no ser que sacudamos las aguas madres, visualizándose entonces en forma de pequeños grumos que no tardan en caer por gravedad.

A la temperatura ambiente de unos 20°C, vemos que apenas se forman algunas burbujas de hidrógeno. A pesar de que esperé bastante tiempo, no se produjo ningún cambio ostensible en la superficie del metal. Posteriormente calenté agua destilada hasta llevarla a ebullición y sumergí el holmio metálico en el agua cuando la temperatura oscilaba entre los 90°C al principio y los 80°C, cuando apliqué la llama directamente al tubo de ensayo.

En la imagen de la izquierda se puede ver el metal apenas con unas cuantas burbujas a la temperatura ambiente mientras que en la imagen de la derecha se aprecia ya, a la temperatura de 80°C, cómo aparece el hidróxido de holmio (III) en forma de plumitas blancas sobre la superficie brillante del metal. A pesar de ello el proceso es lento y no aporta nada nuevo respecto al mismo proceso de oxidación que vimos para el erbio.



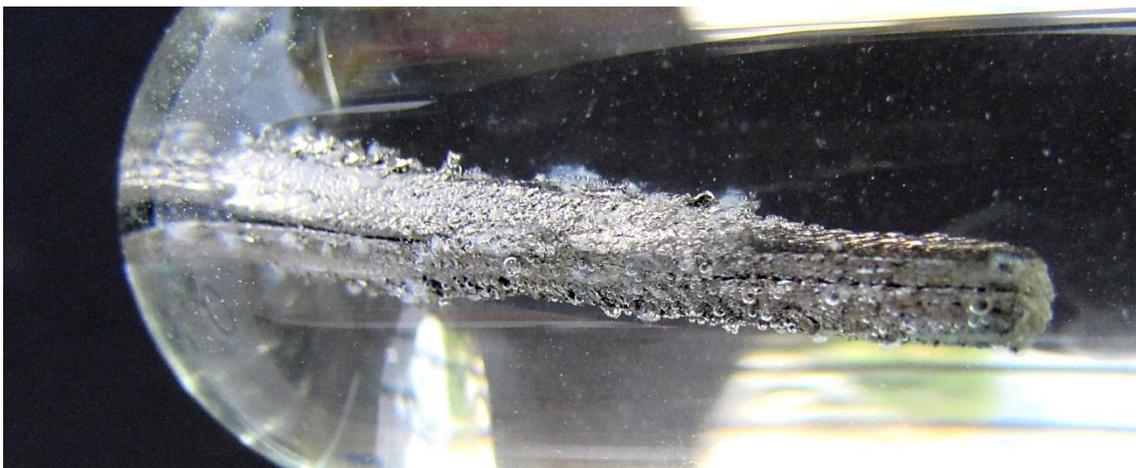
No obstante siempre merece apreciar el detalle de la superficie del metal cubierta de burbujas de gas hidrógeno y el Ho(OH)_3 de color blanco apareciendo lentamente sobre esa misma superficie.

¹⁰ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. P. 1190.

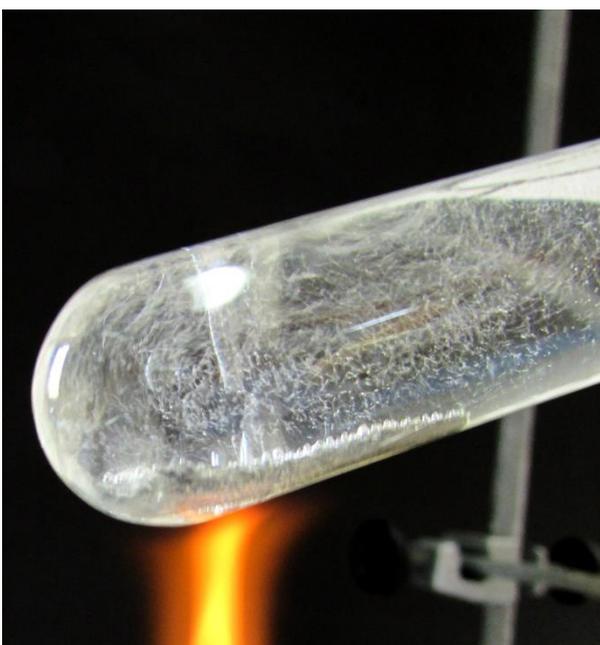
¹¹ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Universidad de Sheffield): (Consultado el 22/06/2024).

[WebElements Periodic Table » Holmium » reactions of elements \(shef.ac.uk\)](http://WebElements.PeriodicTable.com/Holmium/reactions-of-elements/shef.ac.uk)

¹² Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.



El burbujeo se incrementa sobremanera cuando se calienta directamente a la llama el metal sumergido en el agua y el medio se va llenando de pequeños grumos de $\text{Ho}(\text{OH})_3$ que precipitan rápidamente, subiendo sólo por momentos a causa de las corrientes de convección o de los movimientos del propio tubo.



Como ya he dicho anteriormente, el contraste es muy grande respecto al mismo proceso que se produce en el erbio, y dado a que el potencial del par rédox de ambos metales es prácticamente el mismo, sólo se explica tamaño diferencia en los resultados por el grado diferente de agregación de los metales, que depende de cómo se han obtenido. En la siguiente página se puede comparar la gran diferencia existente en la formación del $\text{Er}(\text{OH})_3$ y la del $\text{Ho}(\text{OH})_3$ considerando que en el caso del erbio ni siquiera tuvo que calentar el tubo a la llama. Este sentido, parece obvio que para lograr un resultado más llamativo visualmente, conviene que el metal no venga tan compacto, como es el caso del holmio que he empleado. Esta textura dendrítica de la muestra de

holmio es habitual en los procesos de destilación del metal, que permiten un mayor grado de pureza, mientras que la del erbio que utilicé, más granulada, parece proceder de un proceso de reducción¹³.

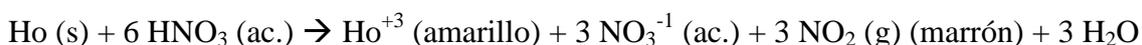
En estas imágenes se aprecian perfectamente las diferencias referidas:



C) DISOLUCIÓN DEL HOLMIO EN ÁCIDO NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

El holmio se oxida rápidamente en disolución acuosa de ácido nítrico al 30%. El burbujeo se produce de forma instantánea, mientras que lentamente se va apreciando el color anaranjado del NO₂. En disolución queda el holmio como Ho⁺³ que tiene un color amarillo pálido que es más obvio en el acuocomplejo¹⁴ que en las sales en las que participa¹⁵.

La reacción química de oxidación del holmio en ácido nítrico es:



El color del Ho⁺³ es particularmente evidente en la disolución con HNO₃ mientras que al emplear una disolución de H₂SO₄ el color amarillo es muy más pálido. De cualquier forma es fundamental poner un fondo blanco para apreciar bien el color, porque si utilizamos un fondo negro (cosa que suelo hacer para que las texturas de los compuestos blancos se aprecien) el color se ve blanco, al menos yo no soy capaz de apreciar el tono amarillento. La disolución queda límpida, sin ningún residuo en el fondo que nos haga pensar en la presencia de impurezas. El Ho(NO₃)₃ puede disolverse en agua hasta un porcentaje del 63.8% a 25°C, por lo que podemos considerarlo perfectamente soluble¹⁶. El color de la disolución resultante se debe al acuocomplejo

¹³ <https://zegmetal.com/rare-earths/holmium-powder/> Consultado el 11/06/2024.

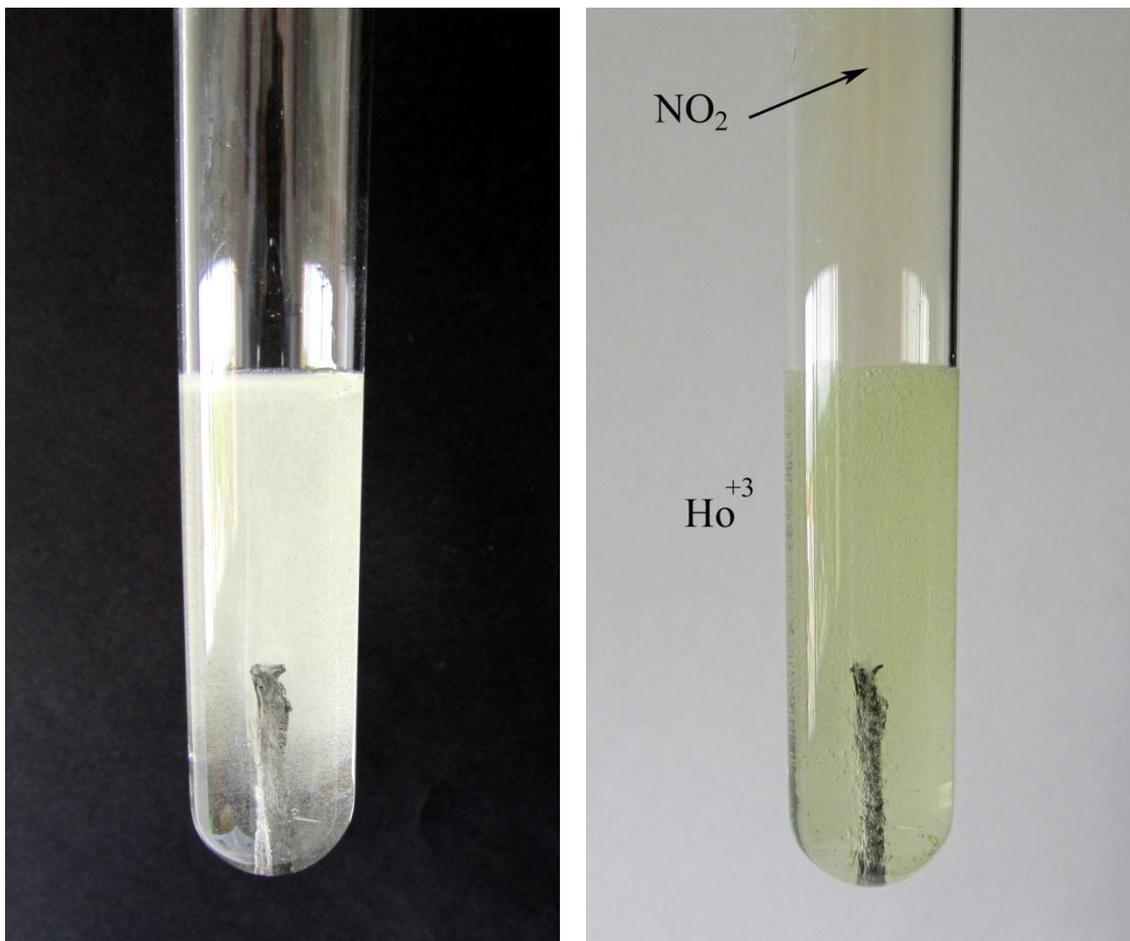
¹⁴ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

¹⁵ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. op.cit.p. 1443.

¹⁶ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 5-169

correspondiente del holmio que, como ocurre con los lantánidos desde el disprosio al lutecio¹⁷ es de tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ y permite incluir hasta ocho moléculas de agua, por lo que tenemos $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color amarillento.

En las imágenes se puede seguir la reacción. Es interesante ver cómo varía el color a medida que progresa la reacción, se usa el flash de la cámara o simplemente se cambia el color de la cartulina de fondo.

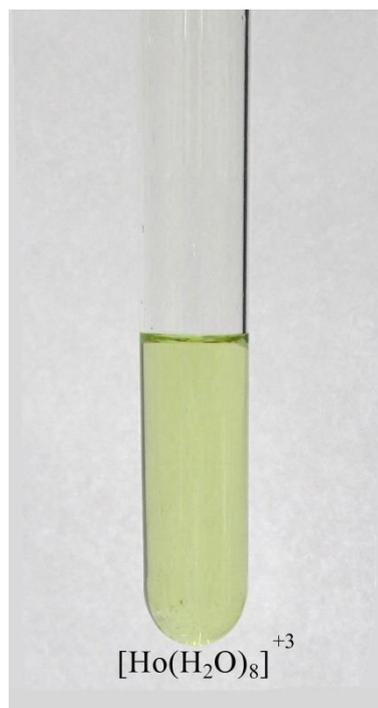


Para que el color pardo anaranjado del NO_2 que se libera en el seno de las aguas madres no interfiera con el del holmio (III) hay que esperar a que pase un tiempo y el gas vaya saliendo lentamente de la disolución. Conviene llevar a cabo la reacción en la campana de extracción, dado el carácter irritante del dióxido de nitrógeno. Curiosamente, no he apreciado una aparición de NO_2 tan abundante como en otros casos semejantes, por lo que podría haberse llevado paralelamente la reacción de oxidación alternativa, con formación de NO (incoloro), que se produce cuando la concentración de HNO_3 es diluida¹⁸, aunque no soy consciente de haber diluido en exceso la disolución.

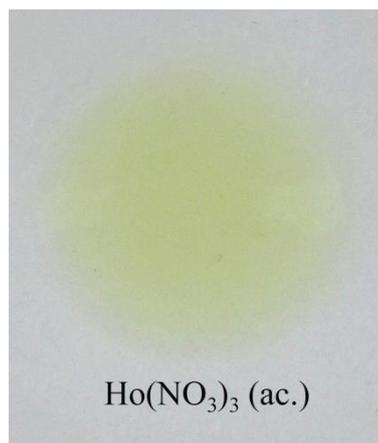
¹⁷ Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 2, pp: 129-145.

¹⁸ Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., *Química Básica*, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, pp. 411-412.

No obstante, en lo que respecta al holmio, el resultado de la oxidación es el mismo, la formación del catión trivalente Ho^{+3} . En la imagen de la derecha se puede ver el color definitivo que queda tras esperar un par de horas a que el NO_2 formado abandonase por completo la disolución. El color del $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ es indudablemente amarillo pálido y a medida que se concentra, para posteriormente obtener el $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ pentahidratado¹⁹, se hace cada vez más conspicuo. He notado en esta disolución del nitrato de holmio (no en la del sulfato) que dependiendo del ángulo de la luz puede parecer rosácea cuando está más concentrada. No estoy relacionándolo con el llamativo proceso por el que el Ho_2O_3 se aprecia rosa al ser iluminado por una luz tricromática, mientras que al sol se muestra amarillo. De hecho aquí da la sensación de ser al revés.



A medida que se deja evaporar el agua de la disolución de Ho^{+3} el color amarillo se advierte de una forma más obvia, aunque su palidez también se incrementa. La tonalidad anterior, que tiene visos cetrinos cambia entonces, dejándonos disoluciones con el color esperado para el Ho^{+3} , tal y como puede apreciarse en la fotografía de la derecha. A medida que se vaya evaporando el agua quedarán los cristales del $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



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 holmio y el óxido.

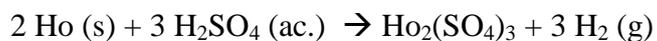
D) DISOLUCIÓN DEL HOLMIO EN H_2SO_4

La disolución del holmio metálico en ácido sulfúrico diluido a una concentración de un 30% en volumen se lleva a cabo sin ningún problema. De hecho, el trozo de metal se disolvió tan rápido que no tuve tiempo de sacarlo para reservar un poco para más adelante. El color de la disolución es un poco más pálido pero es posible que se haya disuelto aquí menos metal, aunque a mi juicio he repartido el gramo de holmio de forma equitativa para ambos ácidos (aunque reconozco que lo he hecho a ojo). En este caso y a diferencia de lo que ocurría con el erbio, el sulfato de holmio (III) se solubiliza por

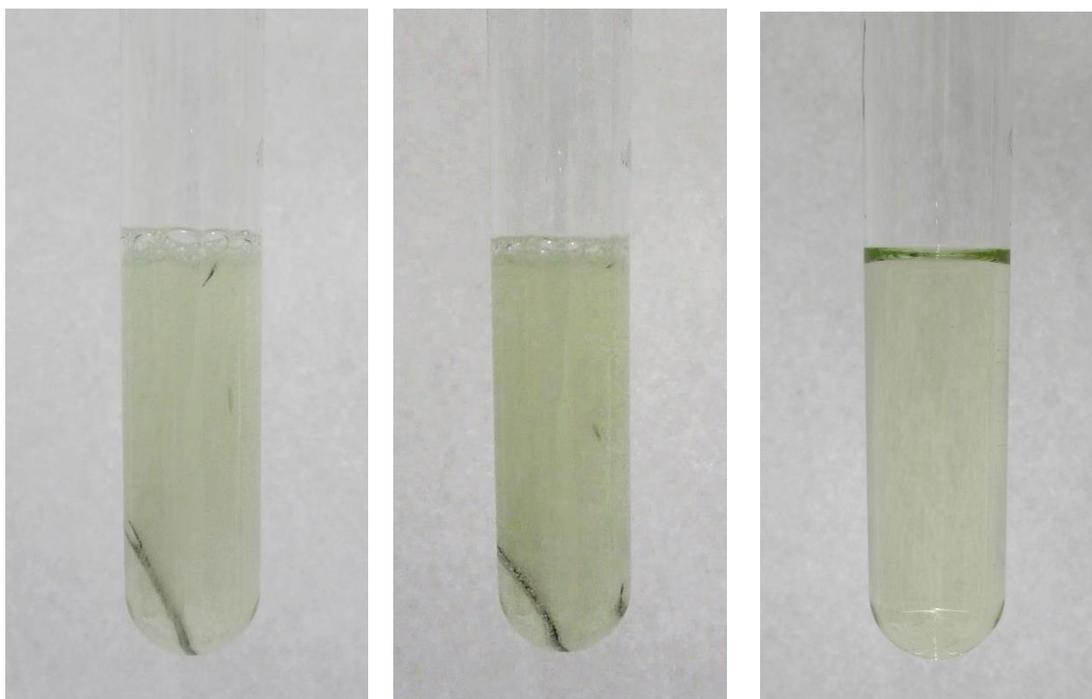
¹⁹ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 197.

completo y no se aprecia precipitado alguno en el fondo del tubo. Al igual que ocurría con el HNO_3 se produce gran cantidad de burbujas de H_2 lo que visualiza la reacción.

La reacción que se produce es²⁰:



Aquí podemos ver imágenes del proceso:



Comparando el color con el obtenido aquí con el que vimos en la disolución con el nítrico, se aprecia una mayor palidez en este segundo caso. El $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en disolución se puede hacer precipitar aprovechando que tiene una solubilidad decreciente a medida que aumenta la temperatura²¹, pasando de 8.18g/100g H_2O a la temperatura de 20°C, a 4.52g/100g H_2O a la temperatura de 40°. Por ello una alternativa factible para obtener el sulfato 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. No obstante, en mi caso, he preferido apartar una fracción de la disolución y dejar que se evapore parte del líquido en un vidrio de reloj, porque voy a usar la mayor parte de la misma para formar los precipitados con los aniones carbonato, oxalato y sulfuro, así como el hidróxido a partir del cual obtendré el óxido.

Como indiqué en el caso del erbio, no hay que olvidar la posible aparición de un equilibrio complejo entre el $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ precipitado y el Ho^{+3} que pueda quedar libre 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

²⁰ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.

²¹ Perry, D.L. Op.cit. p. 198.

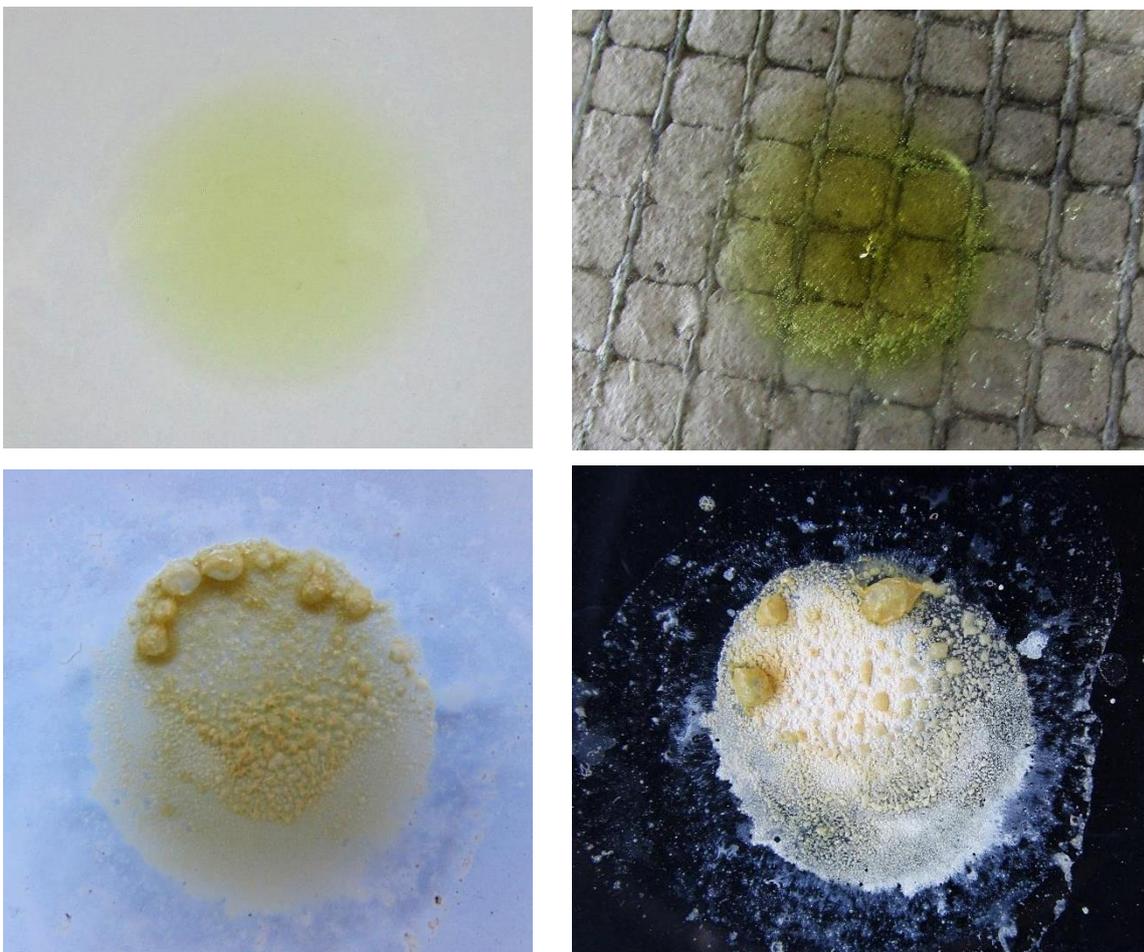
sulfato²², lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de H_2SO_4 .

E) NITRATO Y SULFATO DE HOLMIO

Como las disoluciones de partida para obtener las sales $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ están formadas por el resultado de oxidar el metal puro en sendas disoluciones ácidas de HNO_3 en agua destilada y en H_2SO_4 también en agua destilada, podemos llevarlas a sequedad y obtener las sales puras sin que se produzcan productos derivados indeseables.

De esta manera la formación del $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ hidratado se puede ver por la formación de un sólido de color anaranjado e higroscópico, que se hubiera podido cristalizar. Al llevar a sequedad en cambio su aspecto es algo purulento, pero el color naranja es inequívoco²³. Al calentar no se observa ningún desprendimiento de gases.

Vemos unas imágenes del proceso de formación del nitrato:



²² Das, G. et al. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. *J. Chem. Thermodynamics*, 131, pp: 49-79, p. 63.

²³ Perry, D.L. Op.cit. p. 197.

En otra prueba tenemos imágenes análogas tras seguir el mismo proceso:



Para obtener el sulfato volveré a hacer lo mismo. En todos estos procesos de cristalización estoy obviando una cuestión fundamental, dado que es 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 Ho^{+3} , $[\text{Ho}(\text{SO}_4)]^{+1}$ e incluso aniones como $[\text{Ho}(\text{SO}_4)_2]^{-1}$ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$ esto es irrelevante, sí habría que considerarlo cuando tenemos la intención de precipitar sales insolubles o hidróxidos de los lantánidos²⁴. 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.

²⁴ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

En el proceso análogo para el sulfato de holmio (III) se aprecia cómo se produce un denso humo blanco procedente del vidrio de reloj. Al calentar la disolución de ácido sulfúrico, se produce la evaporación paulatina del mismo, que cursa con descomposición parcial²⁵ a partir de 340°C a SO₃ (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas²⁶). Cualquiera de estos compuestos H₂SO₄, SO₂ y SO₃ es extraordinariamente higroscópico por lo que forma densas nubes blancas al agrupar el vapor de agua del aire, así como el que directamente se obtiene a partir de la evaporación del medio de disolución. Es una experiencia muy llamativa para el alumnado, aunque haya que realizarla necesariamente en la vitrina.



El sulfato de holmio obtenido finalmente tiene una higroscopicidad mucho mayor que la del nitrato anterior (que también es higroscópico), hasta tal punto que minutos después de haber llevado a sequedad, volvía a disolverse al retener agua de la atmósfera.

El color del Ho₂(SO₄)₃ varía dependiendo de la fuente textual que se use. He encontrado referencias que describen su color desde el blanco²⁷, pasando por el amarillo pálido²⁸, amarillo²⁹, hasta un color amarillo miel³⁰. Probablemente esta variedad a la hora de definir el color se deba a la falta de una estandarización a la hora de describir este tipo de compuestos. De hecho basta cambiar el color del fondo sobre el que se mira el producto para que la percepción del color varíe radicalmente. Para apreciar el tono amarillo conviene poner un fondo blanco, dado que si empleamos uno oscuro, el color se aprecia básicamente blanco. Al margen de ello, es de gran interés lo rápido que se hidrata, al ser altamente higroscópico, hasta el punto de ser deliquescente, pasando de un color amarillo pálido a una disolución sin color en apenas una hora. Después de absorber humedad hasta disolverse por completo volvió a calentar, perdiendo entonces la estructura de cierta cristalinidad que tenía, y quedando una masa informe de aspecto purulento y un poco más pálida.

Aquí vemos algunas de las imágenes del proceso:

²⁵ https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0362&p_lang=en

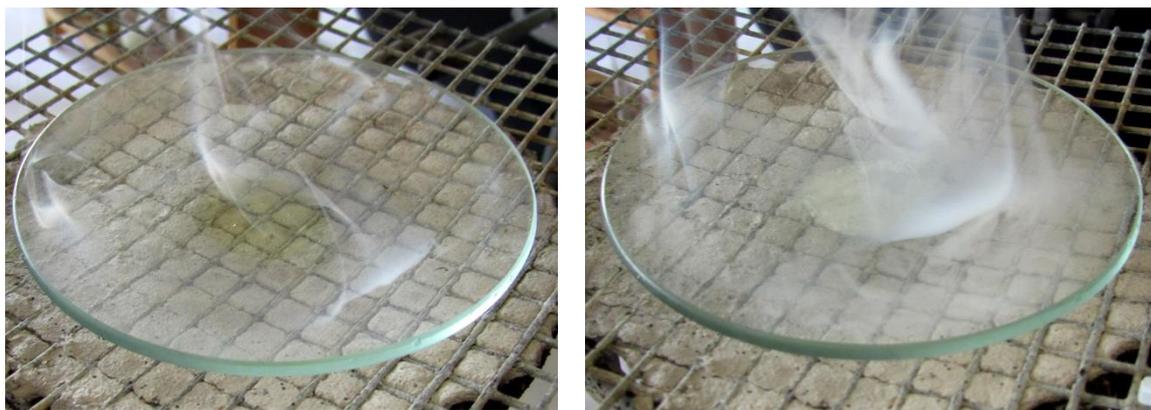
²⁶ Barbarossa, V., Brutti, S., Diamanti, M., Sau, S., De Maria, G. (2006). Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur-iodine cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 7, pp: 883-890.

²⁷ Por lo general, las páginas de empresas que venden el compuesto lo describen de color blanco: <https://prochemonline.com/product/holmiumsulfate-1992-1/> Visitada el 13/06/2024.

²⁸ <https://heegermaterials.com/holmium/893-holmium-sulfate.html>. Visitada el 13/06/2024.

²⁹ <https://www.ottokemi.com/product/coa.aspx?c=H+1810>

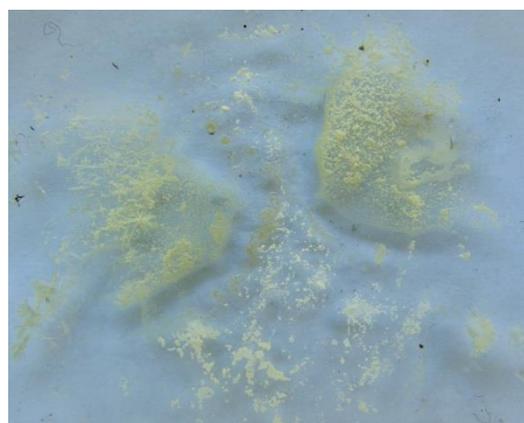
³⁰ Macintire, J. E. (Ed.) (1992). *Dictionary of Inorganic Compounds*. Vol. 3. Londres, UK: Chapman & Hall. p. 3841.



En la imagen de abajo vemos que el $\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ presenta un tono amarillo muy pálido, que se acomoda bien con la información de los manuales y de las referencias. Se empieza a ver el brillo húmedo a medida que va absorbiendo agua de la atmósfera.

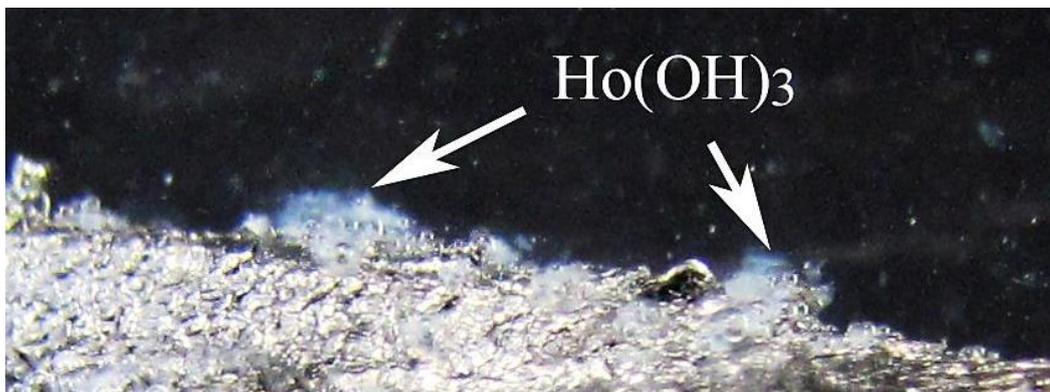


Tras volver a colocar el vidrio de reloj sobre la rejilla de amianto para eliminar el agua absorbida por deliquesencia vemos que los cristales de $\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ han desaparecido y el compuesto se ha desestructurado. También merece la pena resaltar la variación de colores que aparecen en el compuesto, probablemente por diferencias en el grado de humedad o en el tamaño de partícula.



F) ACIDEZ DEL ACUOCOMPLEJO DE HOLMIO

A modo de calco directo del artículo del erbio, hay que considerar que el catión Ho^{+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. Basta recordar esas formaciones que recuerdan a plumitas que se formaban al someter el metal a la acción del agua destilada caliente.



La explicación de esta acidez se tiene precisamente 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 radio³¹. Esa es la razón por la que el Ho^{+3} acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido³² a un pH prácticamente neutro:



Particularmente la reacción de formación cuantitativa del $\text{Ho}(\text{OH})_3$ se produce a partir de $\text{pH}=7$, uno de los más bajos para los metales lantánidos³³. De esta manera primero se produce la reacción rédox entre el agua y el metal, formándose Ho^{+3} como acuocomplejo $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color amarillo. 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 holmio el resultado final de la hidrólisis es el $\text{Ho}(\text{OH})_3$ de color amarillo muy pálido, color que no se aprecia en las imágenes y que, de hecho, sólo es visible cuando el hidróxido de holmio se acumula en el fondo del tubo de ensayo, y sólo cuando se pone un fondo de color blanco.

³¹ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p. 1193.

³² Cotton, F.A., op.cit. p. 1193.

³³ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE HOLMIO

a) Con NaOH en tubo de ensayo

Para obtener el hidróxido de holmio (III) utilizaré la disolución ácida del ácido sulfúrico, con el catión $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color amarillo, y la añadiré gota a gota a una disolución concentrada de NaOH en agua destilada. Como los hidróxidos de los lantánidos no son anfóteros tal y como he reseñado en el apartado anterior, no se redissuelven a pH alto, y no hay peligro al trabajar con disoluciones de basicidad alta. Al caer la gota con el Ho^{+3} se forma rápidamente una niebla de aspecto gelatinoso que se va acumulando en la parte inferior. 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 holmio, partiendo de un medio ácido sigue la reacción habitual:



En general, la mayor parte de las descripciones del $\text{Ho}(\text{OH})_3$ por parte de vendedores³⁴ indican que es de color amarillo claro, pero otros lo describen también como una sustancia de color blanco³⁵. Es de aspecto gelatinoso cuando comienza a precipitar, pero se puede cristalizar sin problemas, como puede apreciarse en el ensayo sobre vidrio de reloj. No es meramente un óxido hidratado³⁶, tal y como ocurre con los lantánidos en general, como ya remarqué en el artículo del erbio.

Aquí podemos ver algunas imágenes del precipitado $\text{Ho}(\text{OH})_3$ que se forma al añadir gotas de Ho^{+3} en medio ácido sobre una disolución básica de sosa. Es digno de remarcar el efecto del fondo en el cambio de apreciación del color del precipitado.



³⁴ A modo de ejemplo: <https://www.benchchem.com/product/b077478> (Visitado el 13/06/2024)

³⁵ <https://www.smolecule.com/products/s1504523> (Visitado el 13/06/2024)

³⁶ Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.



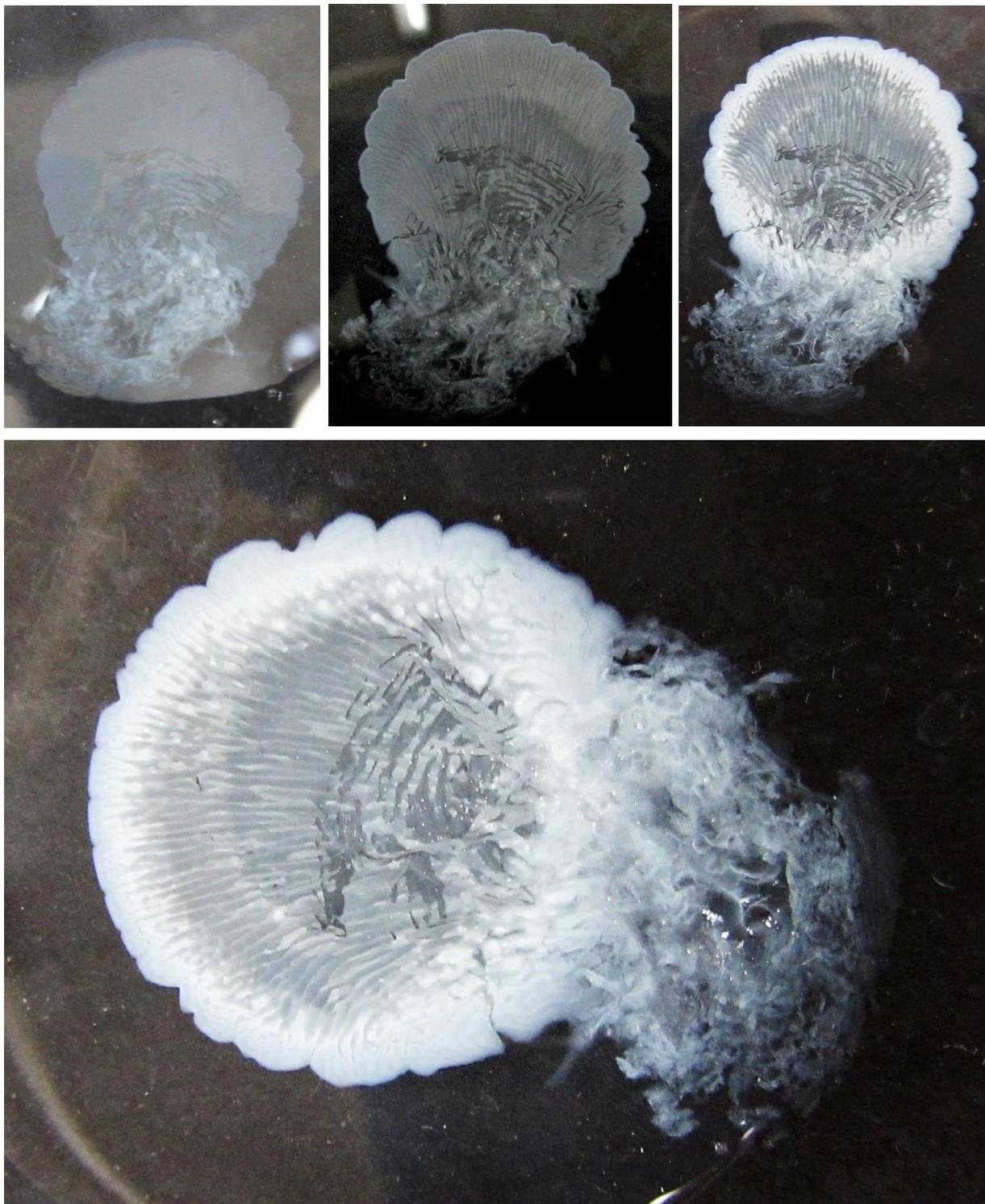
b) Con NaOH en vidrio de reloj

En esta opción que me gusta tanto usar, echo unas bolitas de sosa en un poco de la disolución ácida del Ho^{+3} de manera que el hidróxido se forma poco a poco, a medida que se va disolviendo el NaOH. En este caso, el $\text{Ho}(\text{OH})_3$ tiene un aspecto cristalino y va extendiéndose desde las bolitas de sosa hacia afuera. En ninguna de estas imágenes se aprecia el menor atisbo de color amarillo, pero no he probado a ponerle un fondo blanco.

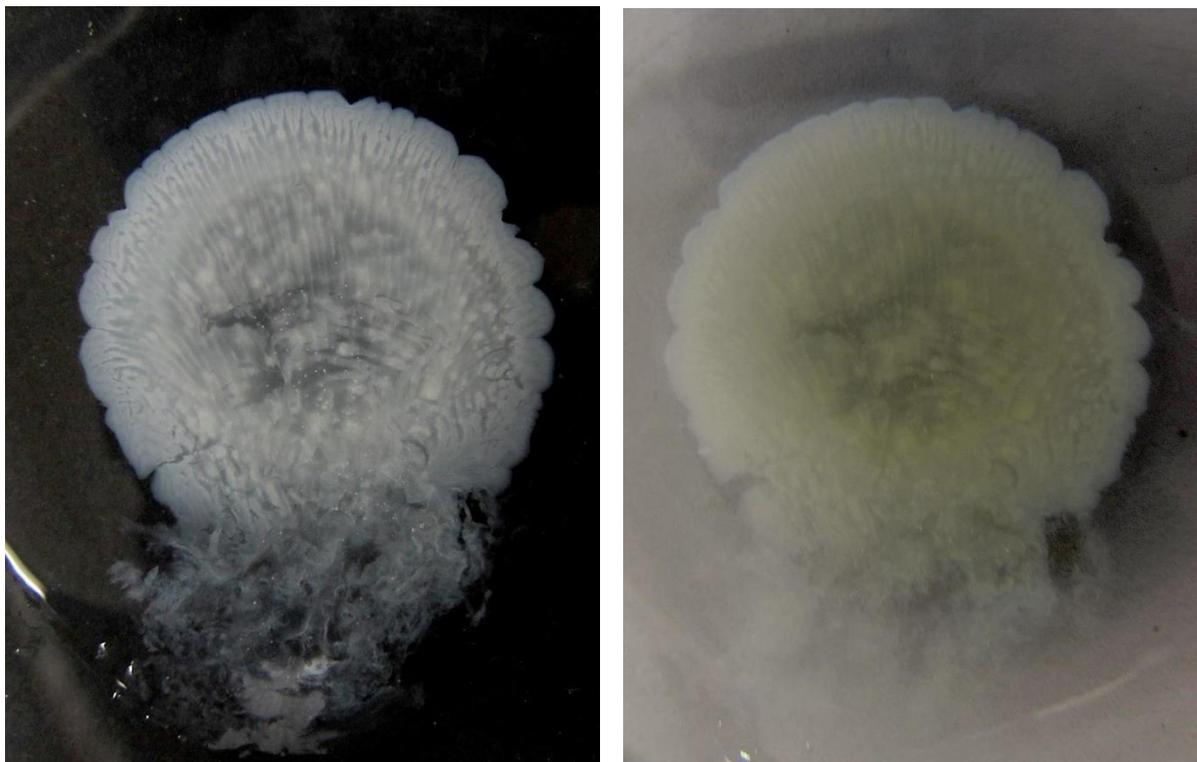


b) Con NH_3 (ac.)

En este caso sobre un poco de disolución de amoníaco se añaden unas gotas de la disolución ácida de Ho^{+3} , formándose un precipitado denso y gelatinoso correspondiente al hidróxido de holmio (III) de gran belleza, como podemos ver en la siguiente serie de fotografías.

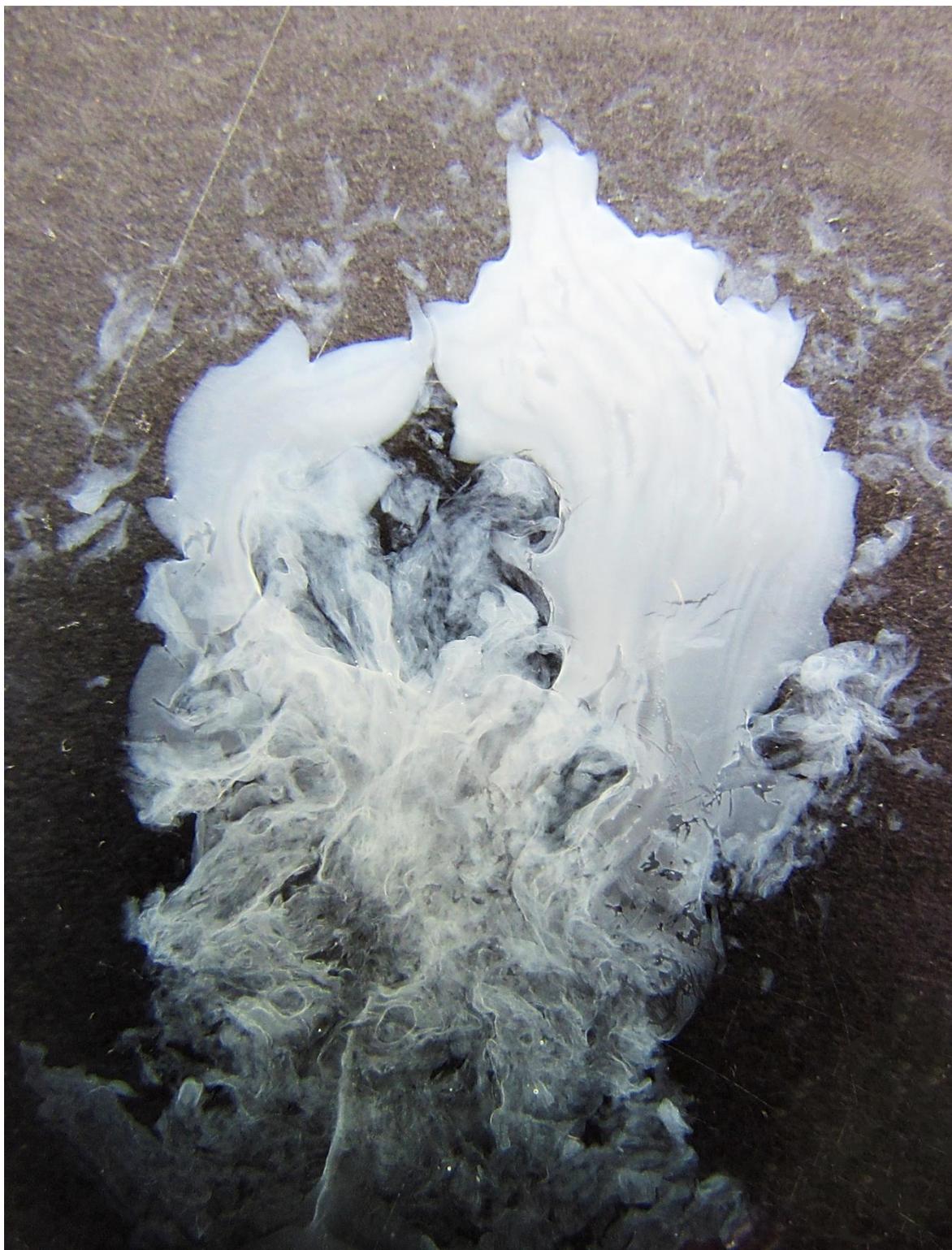


El cambio de fondo negro por fondo blanco muestra lo engañoso que resultan los colores en estos compuestos:



En otro ensayo análogo el resultado es caóticamente diferente:



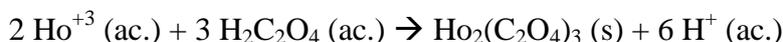




Reconozco que es innecesario poner tantas fotografías, pero cuando el resultado es tan bonito resulta difícil no hacerlo, sobre todo cuando yo considero que la Química se puede convertir fácilmente en una rama más del Arte si tenemos la intención de construir este tipo de espectáculos, al margen de la necesidad de ir elaborando poco a poco un repositorio de imágenes de compuestos químicos que, como vengo diciendo desde hace tiempo en estos artículos, es necesario y factible hoy día.

H) OXALATO DE HOLMIO

La precipitación del Ho^{+3} al ser añadido en una disolución concentrada de ácido oxálico es un método de separación cuantitativa propio de los lantánidos³⁷. En este caso he añadido alícuotas de la disolución del holmio sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. Siguiendo el artículo del erbio, vemos que el oxalato de holmio, al igual que ocurre con el resto de lantánidos, precipita de forma muy rápida formando un precipitado denso y definido que puede filtrarse y obtenerse con un aspecto cristalino. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos³⁸, y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de holmio (III). La precipitación de los oxalatos es rápida y homogénea, de modo al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el Ho^{+3} (he usado para ello la disolución realizada con el ácido sulfúrico) sobre la disolución de oxálico, se observa la aparición de una niebla blanca muy evidente. Eso se debe a la insolubilidad del oxalato de holmio (III), cuya K_{ps} ³⁹ debe estar interpolando en torno a $5 \cdot 10^{-31}$, siguiendo los datos del artículo de Chung Dong-Yong, que da valores de K_{ps} de $2 \cdot 10^{-31}$ para el oxalato de disprosio (III) y de $9 \cdot 10^{-31}$ para el oxalato de erbio (III). De esta manera tenemos una precipitación cuantitativa del holmio. 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 Ho^{+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 como⁴⁰:



En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones⁴¹, con el oxalato $[\text{C}_2\text{O}_4]^{-2}$ y el $[\text{HC}_2\text{O}_4]^{-1}$. Además, el $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 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. Perry⁴² se da la forma $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pero hay discrepancias respecto al número de moléculas de agua⁴³ y simplemente, en muchos textos, aparece simplemente como $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, algo común a los oxalatos de los lantánidos⁴⁴.

³⁷ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

³⁸ Ibídem, p. 1192.

³⁹ 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.

⁴⁰ Ibídem. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

⁴¹ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

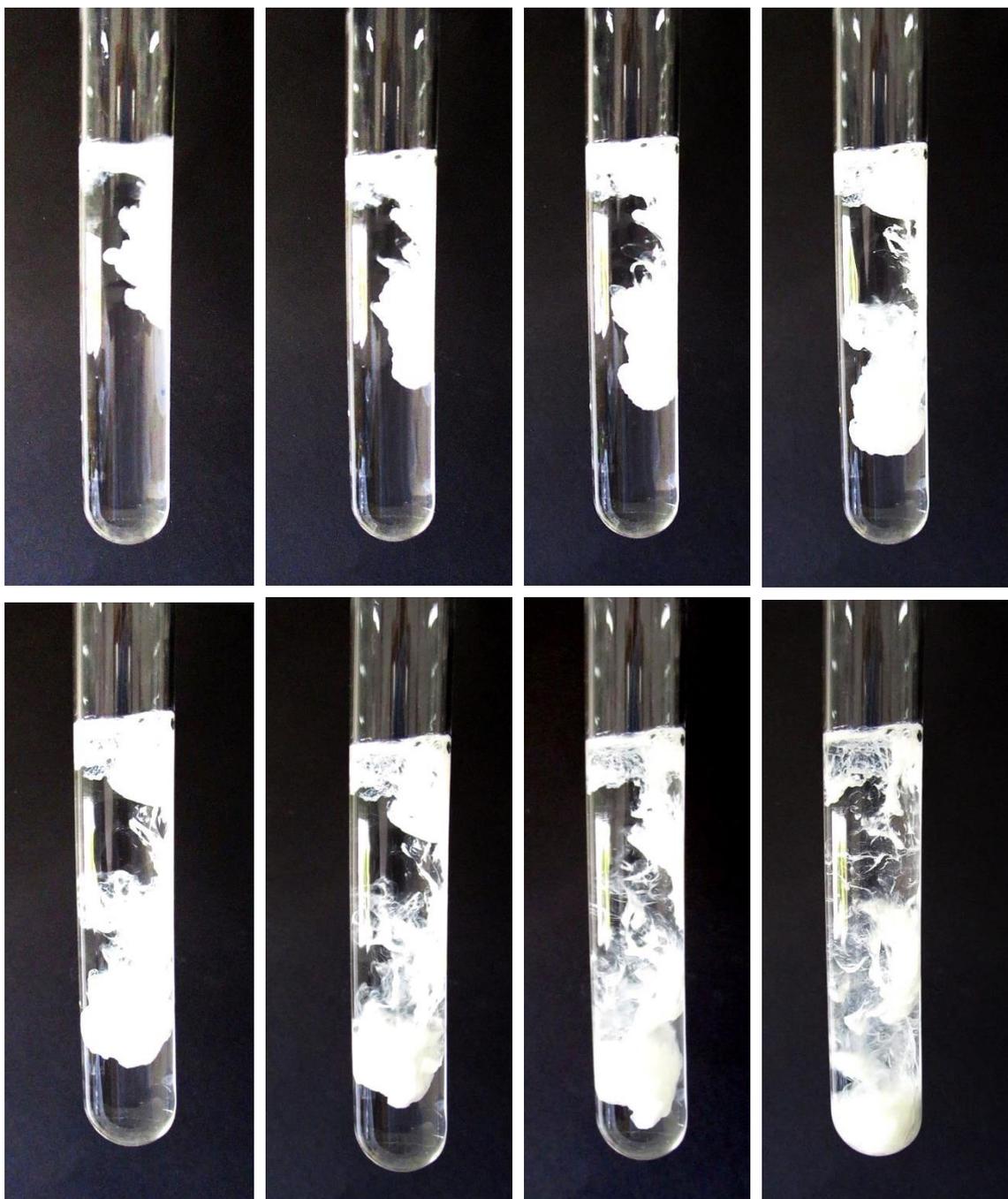
⁴² Perry, D.L. (2011). *Handbook of Inorganic Compounds*. Boca Raton, EEUU: CRC Press p. 198.

⁴³ Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.

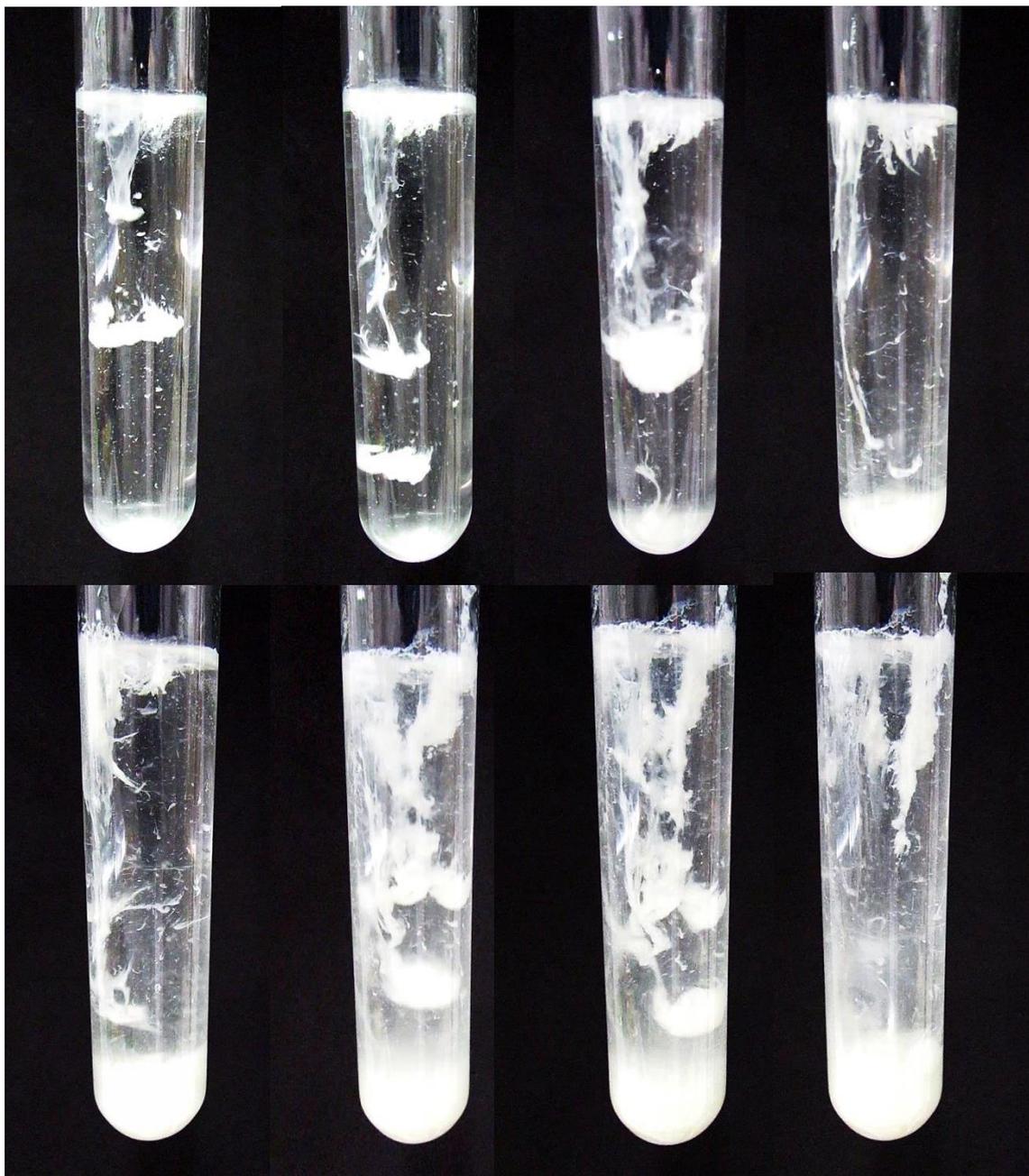
⁴⁴ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

En color del oxalato de holmio (III) es descrito en el libro de Dale L. Perry como “*off-white*”, es decir, entre blanco amarillento y blanco grisáceo. Durante su formación no se aprecia con nitidez el tono amarillo pálido del compuesto⁴⁵ pero una vez que se filtra y se seca, el compuesto presenta una tonalidad amarilla evidente.

En las siguientes imágenes se presenta el proceso de precipitación del $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ hidratado y en la siguiente página otra serie de una prueba análoga.



⁴⁵ Perry, D.L., op.cit. p. 198. (Para el decahidrato).



Una vez que el oxalato de holmio (III) ha precipitado y ha madurado por completo se ve que tiene cierta cristalinidad. Quizás lo más sorprendente sea el cambio de color que se aprecia cuando se cambia el fondo de blanco a negro. Entonces se ve que el tono es amarillo crema, coincidiendo con la descripción que aparece en la bibliografía. En la página siguiente vemos el resultado una vez filtrado y seco.





I) OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE HOLMIO

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 holmio por descomposición térmica del oxalato. El $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se deshidrata al ser calentado al aire perdiendo primero el agua hasta quedarse como $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y finalmente perder también ambas moléculas⁴⁶. La deshidratación del oxalato de holmio comienza a partir de 40°C y se completa a los 230°C cuando, según parece, pierde las dos moléculas de agua y comienza a descomponerse simultáneamente, sin que haya registro de un oxalato anhidro⁴⁷. No obstante en la tesis de K. C. Pyles se indica que a los 400°C se tiene el oxalato anhidro para el holmio.⁴⁸ A partir de los 420°C hasta los 790°C hay un proceso de descomposición que acaba generando el Ho_2O_3 sin que parezca haber intermedios habituales en otros lantánidos⁴⁹. En el proceso de descomposición del oxalato que he llevado a cabo, utilizando para ello una llama de butano, se aprecia cómo el color amarillo del oxalato se va oscureciendo a medida que

⁴⁶ 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.

⁴⁷ *Ibídem*, p. 631.

⁴⁸ Pyles, K.C. (1970). *Studies of Rares Earth Acid Oxalates*. Masters Theses. 4022. p. 30. <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

⁴⁹ *Ibídem*, p. 22.

van apareciendo partículas de carbón procedentes de la descomposición del oxalato. Estas partículas quedan en la masa del Ho_2O_3 , lo que hace que el color acabe siendo marrón oscuro en vez del tono amarillo claro esperado⁵⁰. No obstante, a la temperatura de la llama de butano, yo hubiera esperado que el carbón se quemara (pues la descomposición es al aire, no bajo atmósfera inerte) dado que estamos por encima del rango de 460°C - 680°C , a partir del cual el carbón hubiera pasado a formar CO_2 al aire⁵¹. Una opción poco probable sería la posibilidad de que el carbón que se produce, por la descomposición del oxalato, facilitara la reducción del Ho^{+3} a holmio metálico, que quedaría como polvo negro oscureciendo el Ho_2O_3 que debería tener un tono amarillo pálido. De hecho, pasando un imán de neodimio bajo el producto, muchas partículas oscuras se mueven arrastradas (no así con un imán normal), lo que podría indicar la presencia de polvo de holmio, que es paramagnético y susceptible de ser atraído por este tipo de imanes de alta intensidad. Aunque esto ocurre también con el Ho_2O_3 amarillo pálido, como he comprobado, que también es paramagnético. En este sentido, hay precedentes de interés, como la reducción que se produce en el molibdeno que pasa de Mo^{+6} a Mo^{+5} al descomponerse térmicamente su oxalato e incluso en el europio, que pasaría de Eu^{+3} a Eu^{+2} en condiciones muy concretas⁵². Sin embargo, todas estas reducciones van como mucho a un estado de oxidación menor, no al elemento metálico. En cualquier caso, no es fácil explicar por qué se ha ennegrecido el compuesto al descomponerse a Ho_2O_3 .

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 análoga⁵³. Destaca la producción de monóxido y de dióxido de carbono según la reacción correspondiente, por lo que es importante llevar a cabo la experiencia en la campana de extracción y evitar así la exposición al CO (g) por pequeña que sea la emisión. Es interesante comparar esta cadena con la dada por V. A. Sharov⁵⁴.



⁵⁰ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. pp. 632-633.

⁵¹ *Ibidem*, p. 633.

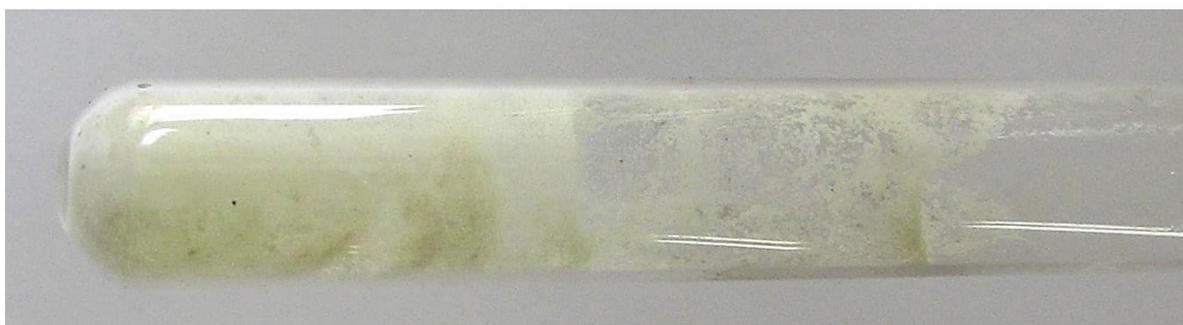
⁵² Gopalakrishnan, J., Viswanathan, B., Srinivasan, V. (1970). Preparation and thermal decomposition of some oxomolybdenum(VI) oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32, pp: 2565-2568.

⁵³ 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.

⁵⁴ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. p. 633.

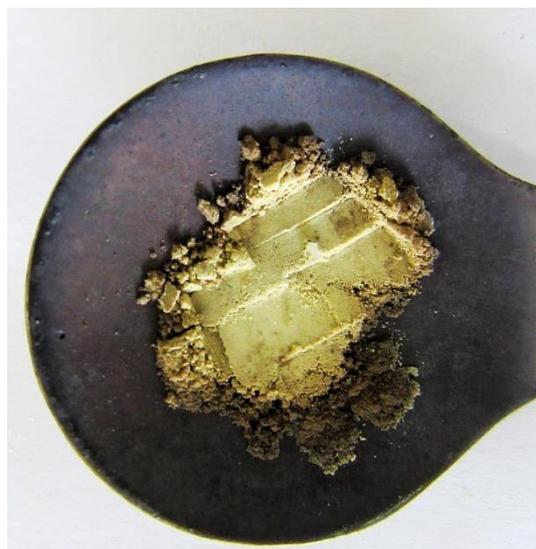
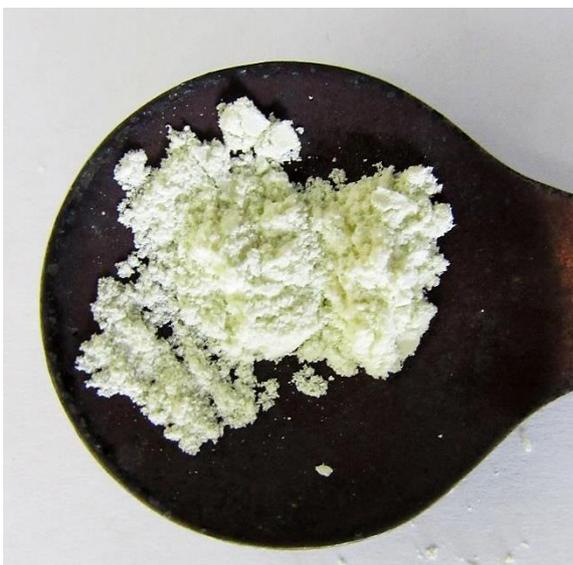
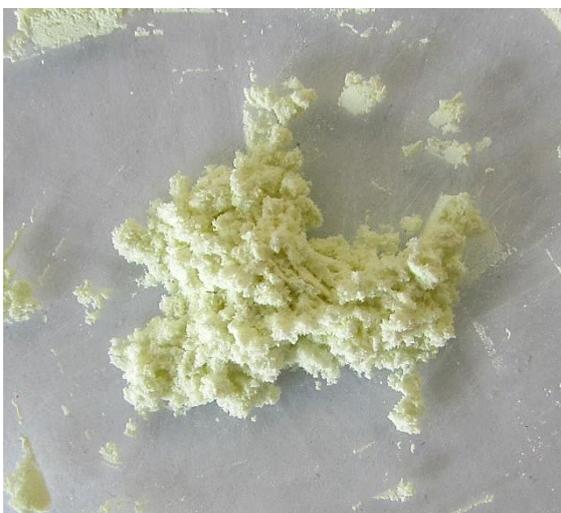
Estas reacciones pueden solaparse dado que, aunque se producen a diferentes temperaturas sucesivamente, dichas temperaturas son las óptimas, por lo que las reacciones son viables antes y después de dicha temperatura de referencia.

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, antes de exponer el producto directamente a la llama de butano.



En todo este calentamiento no he apreciado ningún cambio sustancial de color como se puede ver en las dos imágenes con fondos blanco y negro. Sin embargo, al calentar por medio de la llama de butano el polvo del compuesto, que debe ser básicamente una mezcla de oxalato de holmio, que todavía no se ha descompuesto, y de óxido de holmio, se ennegrece poco a poco, aumentando primero el color amarillo y volviéndose finalmente de un color marrón que a medida que se calienta se torna más y más oscuro, como podemos ver en las siguientes imágenes.

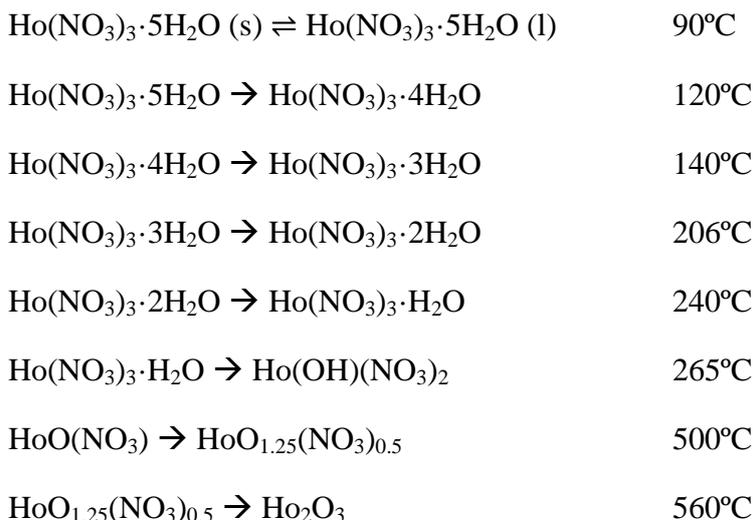
En las imágenes de abajo podemos apreciar el color amarillo crema de la mezcla del H_2O_2 formado y del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (que no se haya descompuesto).



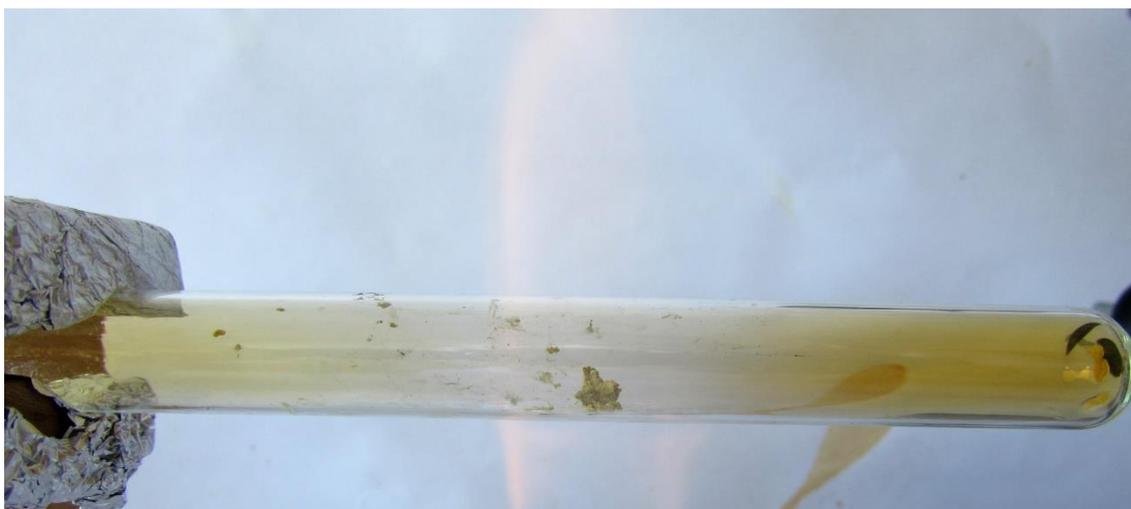
Por descomposición del nitrato de holmio (III)

Una forma de evitar el ennegrecimiento consiste en descomponer el nitrato de holmio (III) llevando el nitrato a la temperatura de 560°C⁵⁵. El proceso supone la deshidratación progresiva del nitrato hasta 240°C, la formación del HoO(NO₃) a la temperatura de 368°C, la formación a la temperatura de 500°C del compuesto no estequiométrico Ho(O)_{1.25}(NO₃)_{0.5} y la formación del Ho₂O₃ a partir de los 560°C. En la descomposición del nitrato se emiten NO, NO₂ y N₂O₅ que escapan al ser gaseosas⁵⁶.

La cadena de reacciones propuesta por B. A. Balboul es la siguiente:



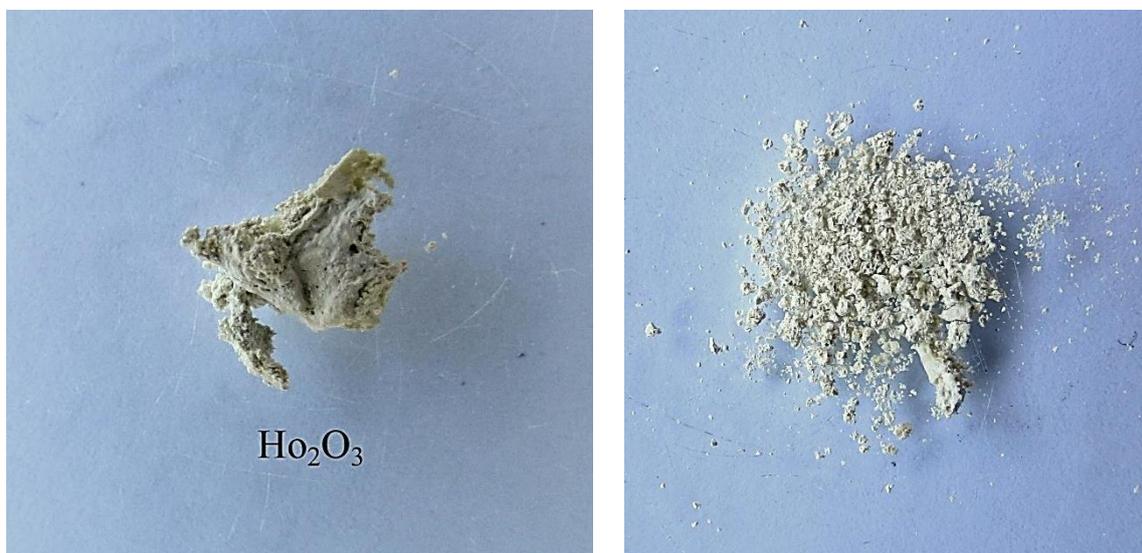
Podemos ver en el laboratorio el proceso de descomposición del nitrato Ho(NO₃)₃·5H₂O, obtenido previamente, donde se ve muy bien la formación del NO₂ de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana.



⁵⁵ Balboul, B.A. (2000). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. Thermoanalytical studies. Powder Technology, 107, 1-2, pp: 168-174.

⁵⁶ Para las posibles reacciones, ver el artículo de B. A. Balboul.

De este modo, tras calentar hasta que el óxido de nitrógeno NO_2 dejó de ser evidente, obtenemos el óxido de holmio (III) con el color esperado. Este compuesto purulento de color beige claro a la luz del día no se disuelve en agua, tal y como he comprobado, por lo que podemos estar seguros de haber obtenido el Ho_2O_3 y no una mezcla, dado que el nitrato de holmio (III) es muy soluble⁵⁷.



J) CAMBIO DE COLOR DEL ÓXIDO DE HOLMIO (III) CON LA LUZ

La particularidad más famosa de los compuestos de holmio, al menos aquella que se refiere sistemáticamente en prácticamente todas las fuentes de información de Internet que hablan sobre el metal, es aquella por la que el color del compuesto varía ostensiblemente cuando lo observamos a la luz del sol o a la luz de una lámpara tricromática. La descripción del color bajo la luz de los fluorescentes varía de unos a otros, y mientras unos dicen que el color es rosa oscuro⁵⁸, contrastándolo precisamente con el rosa claro del óxido de erbio (III), mientras que para otros es rosa⁵⁹, prácticamente indiferenciable del color del óxido de erbio.

Este «alocroísmo» que depende de la fuente luminosa es llamativo en el óxido de holmio, pero el color final varía mucho dependiendo del tipo concreto de fuente empleada. Por ello, a la luz de los fluorescentes del laboratorio, yo no he apreciado el color rosa, pero sí una intensificación amarilla del color que difiere sustancialmente del color que presenta a la luz del sol. En este sentido el Ho_2O_3 pasa de un color beige claro al sol, a un color amarillo intenso a la luz artificial de los fluorescentes del laboratorio. Con toda seguridad, tal y como afirman las fuentes consultadas, si se emplea una fuente tricromática, el color apreciado sea rosa.

⁵⁷ Moeller, T. (1975). The Chemistry of the Lanthanides. Oxford, UK: Pergamon Press, p. 94.

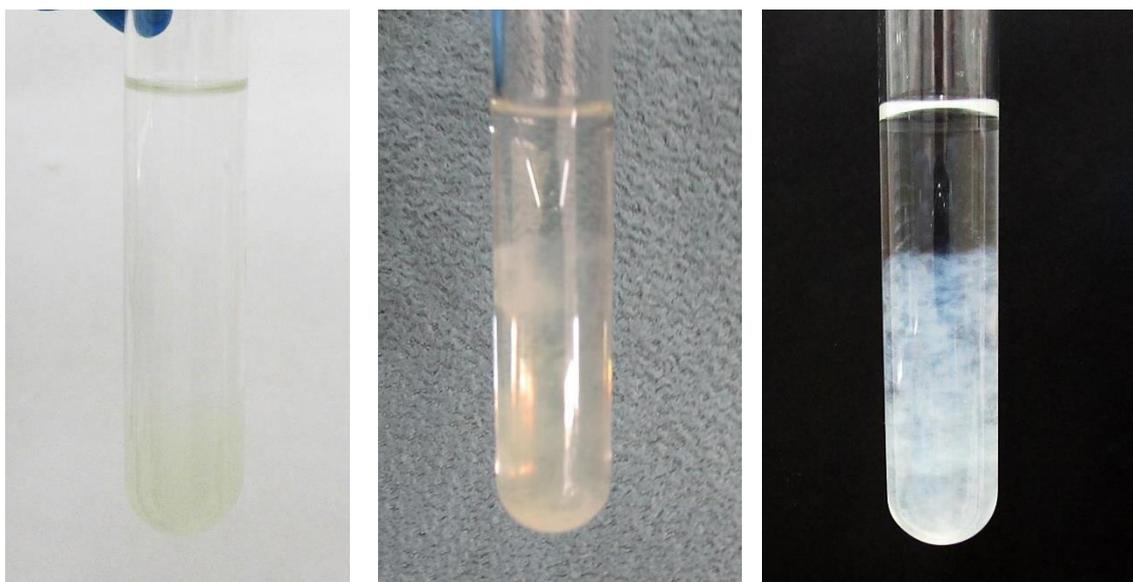
⁵⁸ Aegerter, M.A., Leventis, N., Steiner III, S. A. (2023). Handbook of Aerogels. Charn, Suiza: Springer. p. 1666.

⁵⁹ Voncken, J.H.L. (2016). The rare Earth Elements. An Introduction. Charn, Suiza: Springer. p. 102.

La explicación del cambio de color se basa en la gran accesibilidad para las transiciones de los electrones f que presentan los lantánidos (con dichos electrones, claro), lo que implica variaciones importantes del color percibido dependiendo de la fuente de color, ya sea por una reflexión selectiva o por una absorción diferencial. Está claro que los espectros de la luz solar y los espectros de las lámparas LED o de los fluorescentes tradicionales son muy diferentes, por lo que los colores de estos compuestos pueden variar sustancialmente. Copio textualmente la explicación que dan Xiangyu Li, Yanmin Wang y Zhidong Pan en su artículo⁶⁰:

Pigment with 'allochroic effect' means that the reversible color transformation can be achieved under the light source conditions with different spectral power distributions (i.e., sunlight, standard light source D65, A, F2, F11, etc.). The mechanism of color change is based on the abundant energy level transition of rare earth ions (i.e., Nd^{3+} and Ho^{3+} ions) in a visible light range, resulting in the selective reflection and absorption at different wavelengths of visible light and the relative spectral power distribution difference between illuminant sources, and the compound structure of the pigment remains unchanged in the color change process.

Al margen de ello, el tipo de luz es fundamental y en el análisis del color, hay que tener muy en cuenta la luz reflejada por el fondo que se utiliza, dado que puede afectar mucho al color que vemos. Un caso que me pareció muy sorprendente fue el que observé al poner de forma casual un fondo gris tras el tubo de ensayo donde precipitaba el $Ho(OH)_3$ que en todas las fotografías presentaba un color amarillo pálido a la luz de los fluorescentes y sobre fondo blanco. El color era básicamente rosa. Sin embargo, bajo la misma iluminación y con fondo negro, el color del precipitado era blanco.



⁶⁰ Li, X., Wang, Y., Pan, Z. (2019). Synthesis and color properties of neodymium-doped holmium molybdate pigments with allochroic effect. *Ceramics International*, 45, 17, Part A, pp: 21596-21607.

Por tanto para comparar el cambio de color entre dos condiciones de iluminación diferentes, hay que dejar el compuesto sin variar el fondo, algo que por otra parte es una obviedad, pero que yo mismo cambio el fondo a conveniencia cuando quiero apreciar bien las texturas.

Vemos aquí algunas parejas de diferentes óxidos de holmio (III) que he preparado a través de vías distintas. En algunas de las imágenes que he visto en Internet el fondo era idéntico en las dos fotografías, por lo que supongo que habrán usado un patrón de colores para corregir las imágenes dado que por usar fuentes de luz diferentes no pueden ser iguales.

a) Imágenes de Ho_2O_3 obtenido por descomposición térmica de $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ en dos ensayos diferentes. A la izquierda tenemos el compuesto de color beige bajo la luz del sol, mientras que a la derecha tenemos el mismo compuesto, de color amarillo, bajo la luz de los fluorescentes del laboratorio.



b) Imágenes de Ho_2O_3 obtenido por descomposición térmica de $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$. A la izquierda el compuesto de color beige bajo la luz del sol y a la derecha el mismo compuesto, de color amarillo, bajo la luz de los fluorescentes del laboratorio.



c) Imágenes de Ho_2O_3 obtenido por descomposición térmica de $\text{Ho}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. A la izquierda, de color «tierra», bajo la luz del sol y a la derecha, de color ocre, bajo la luz de los fluorescentes del laboratorio.



En todos los casos que he contrastado, el efecto de la luz es evidente en vivo, pero al contrario de lo que suele suceder con los colores de estos compuestos, es más perceptible a través de la cámara. Esto quizás reste algo de interés a la hora de verlo, pero su importancia pedagógica sigue ahí. Por otra parte, vemos que el efecto es más intenso en el Ho_2O_3 obtenido por descomposición del nitrato, probablemente porque los otros contengan contaminantes, restos de carbono en el caso del óxido procedente del oxalato y carbonato de holmio, que no se ha descompuesto, en el otro.

K) OBTENCIÓN DEL CLORURO DE HOLMIO

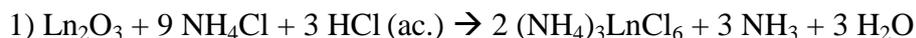
El cloruro de holmio es un ejemplo de los haluros de este metal. Se describe como polvo de color beige, higroscópico y soluble en agua, aunque cuando es cristalino aparece de color amarillo brillante⁶¹. La síntesis más habitual de estos compuestos lantánidos es la ruta del «cloruro de amonio»⁶² que tiene la ventaja de ser común para los lantánidos y permite obtener cloruros anhidros, dado que el NH_4Cl y el Ho_2O_3 carecen de agua. Un problema que he encontrado a la hora de llevar a cabo la reacción es el bajo punto de sublimación⁶³ del NH_4Cl , sobre unos 338°C y que obliga a que la primera parte de la reacción se lleve a cabo a menor temperatura. En cambio la temperatura de fusión⁶⁴ del Ho_2O_3 es de 2415°C permite calentar sin ningún problema la mezcla de reacción.

La primera fase de reacción consiste en la formación de un pentacloroholmiato de amonio, aunque en la bibliografía también aparece la formación de un hexacloroholmiato de amonio a temperatura inferior a la temperatura de sublimación del cloruro de amonio. La segunda fase en cambio se lleva a cabo a mayor temperatura de manera que el compuesto se descompone dejando el HoCl_3 en el fondo del recipiente dado que su temperatura de fusión es de 718°C . Aquí vemos las reacciones:

Las reacciones son las siguientes, con exceso de cloruro de amonio⁶⁵:



Una variante que no necesita controlar tanto la temperatura y que es el método que voy a emplear aquí, recurre a hacer reaccionar el óxido con ácido clorhídrico para formar el haluro hidratado, y posteriormente deshidratar por calentamiento con NH_4Cl en exceso⁶⁶ acompañando el proceso con la presencia de $\text{HCl}(\text{g})$ como agente deshidratante. Las reacciones de esta ruta para cualquier lantánido serían⁶⁷:



Para llevar a cabo esta reacción he partido de 0.5g de Ho_2O_3 y de 0.6g de NH_4Cl , para la primera de las reacciones, con el HCl necesario para lograr la disolución de los dos compuestos. Tras obtener por desecación el $(\text{NH}_4)_3\text{HoCl}_6$ de color amarillo intenso,

⁶¹ Perry, D.L., op.cit. p. 197.

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

⁶³ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25517#section=Boiling-Point>

⁶⁴ Perry, D.L., op.cit. p. 198.

⁶⁵ Meyer, G. op.cit. p. 146.

⁶⁶ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 749.

⁶⁷ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 26.

he añadido NH_4Cl en exceso y calentado sin cuidado a la temperatura de la llama del mechero de alcohol, dejando que una corriente de gas de cloruro de hidrógeno circule sobre la mezcla, a la vez que se hace vacío mientras se calienta, para arrastrar cualquier resto de agua, así como el cloruro de amonio sublimado, durante un tiempo de una hora escasa.

Para obtener HCl (g) he mezclado un poco de NaCl con H_2SO_4 concentrado, según la reacción⁶⁸:



La idea de colocar un kitasato intermedio entre el tubo donde se produce el HCl gaseoso y el tubo donde quiero obtener el HoCl_3 anhidro busca impedir que la espuma ácida que se genera en el tubo donde está la sal y el ácido sulfúrico no acabe en el tubo del cloruro de holmio, dado que hay un sistema de succión que puede arrastrarla. De hecho, en un primer ensayo sin la trampa intermedia, la espuma entró en el tubo rápidamente y arruinó todo el experimento, por lo que tuve que volver a hacer más óxido de holmio (III).

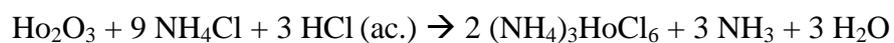
Un esquema del montaje es el siguiente:



⁶⁸ Siguiendo las prácticas de Química de la universidad de Granada:

[https://www.ugr.es/~laboratoriodequimica/practicas_II/6_7_practica.htm#:~:text=El%20cloruro%20de%20hidr%C3%B3geno%20HCl,\(H2SO4\).&text=El%20HCl%20es%20un%20gas,es%20conocida%20como%20C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico.](https://www.ugr.es/~laboratoriodequimica/practicas_II/6_7_practica.htm#:~:text=El%20cloruro%20de%20hidr%C3%B3geno%20HCl,(H2SO4).&text=El%20HCl%20es%20un%20gas,es%20conocida%20como%20C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico.)

Vemos unas cuantas imágenes del proceso, comenzando con las de preparación del $(\text{NH}_4)_3\text{HoCl}_6$ a partir de Ho_2O_3 disuelto en HCl concentrado y NH_4Cl estequiométrico según:



a) Dilución del Ho_2O_3 en HCl concentrado:



b) Adición, disolución de la cantidad estequiométrica de NH_4Cl y sequedad por calentamiento en vidrio de reloj:



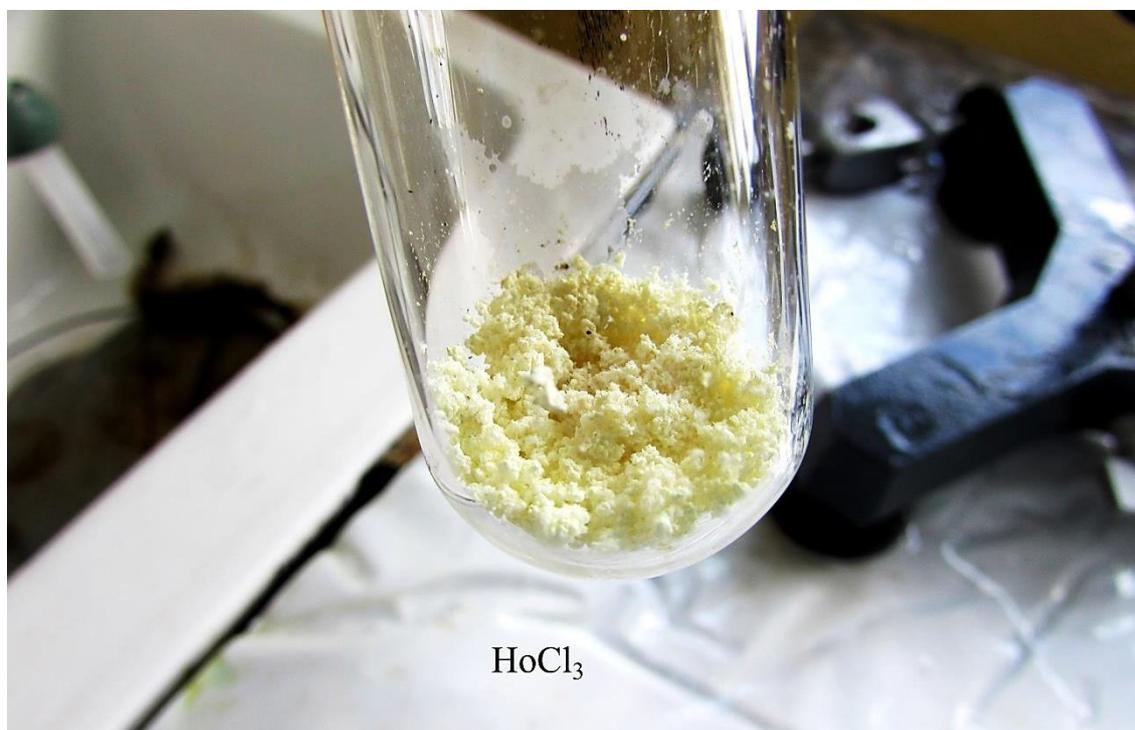
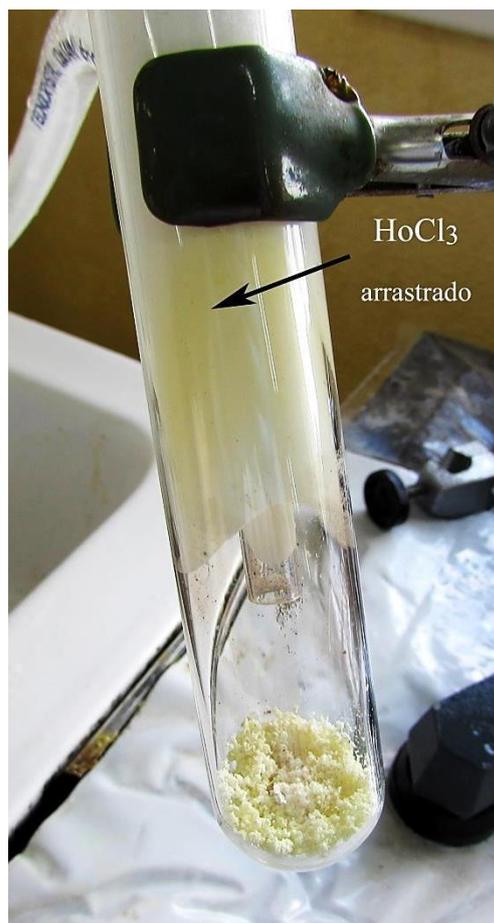
c) Mezcla del $(\text{NH}_4)_3\text{HoCl}_6$ con exceso de NH_4Cl :



Aquí se ve el bonito color amarillo brillante del $(\text{NH}_4)_3\text{HoCl}_6$:



Al calentar la mezcla de $(\text{NH}_4)_3\text{HoCl}_6$ con exceso de NH_4Cl bajo corriente de HCl y succión a vacío por medio de un Venturi, se va deshidratando y obteniéndose el HoCl_3 . El desarrollo del experimento es muy bonito como experiencia de cátedra ya que se ve muy bien la sublimación del NH_4Cl , que se deposita parcialmente sobre las paredes de la parte superior del tubo, al mismo tiempo que se ve el gas HCl formando una nube de condensación al salir del tubo que está por encima del HoCl_3 y que es absorbida por la succión. A la media hora de estar calentando se aprecia un color amarillento sobre el cloruro de amonio depositado, que era blanco, consecuencia del arrastre⁶⁹ de parte del HoCl_3 que queda en el recubrimiento salino, tal y como se ve en la imagen. El color del compuesto es de un beige claro que según la luz adquiere sombras rosadas. Es un compuesto luminiscente, como es habitual en el holmio.

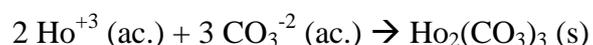


⁶⁹ Martincic, M., Frontera, C., Pach, E., Ballesteros, B., Tobias, G. (2016). Synthesis of dry SmCl_3 from Sm_2O_3 revisited. Implications for the encapsulation of samarium compounds into carbon nanotubes. *Polyhedron*, 116, pp: 116-121, p. 117.

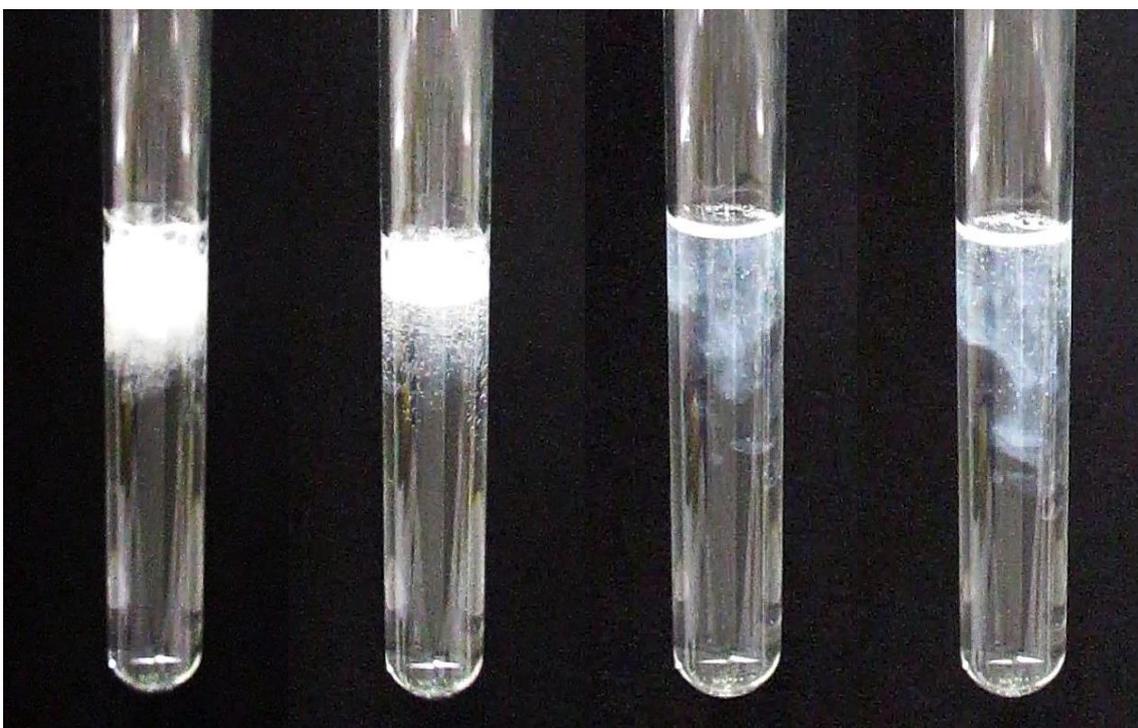
L) CARBONATO DE HOLMIO

El carbonato de holmio es un compuesto insoluble de color blanco⁷⁰. La formación del $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$ se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de Ho^{+3} sobre una disolución saturada de Na_2CO_3 en agua destilada⁷¹. 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. El producto de la reacción de precipitación es $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 estable⁷². Es lo mismo que ocurre con el carbonato de erbio (III).

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



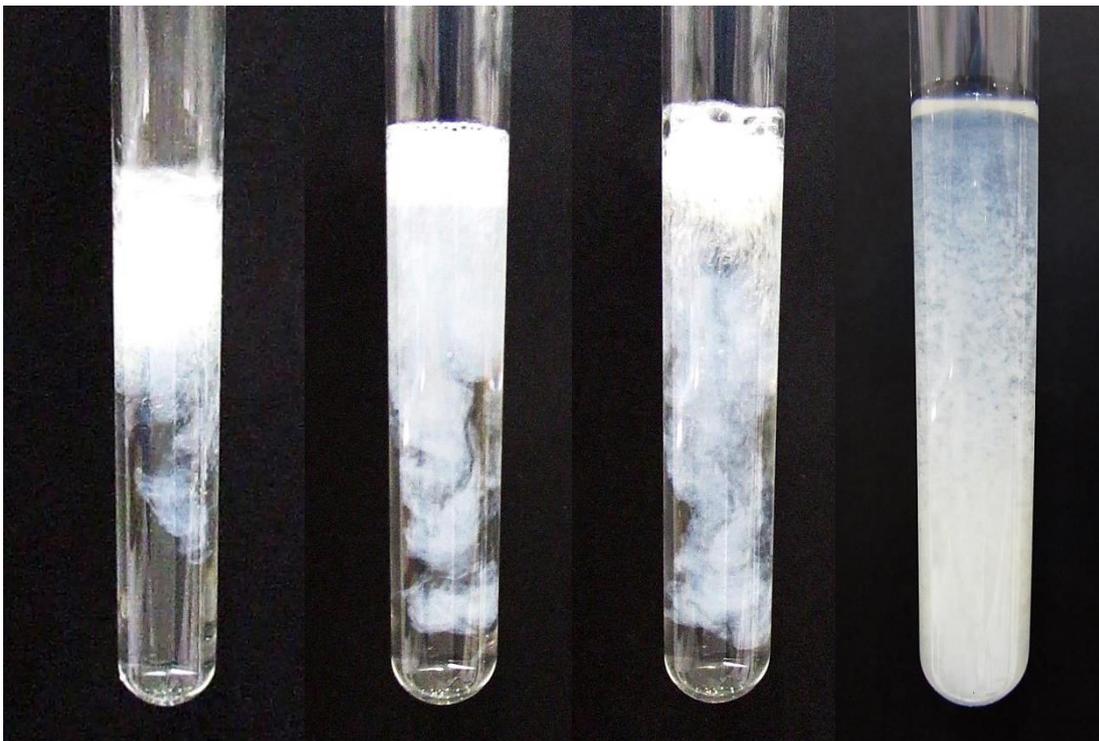
El precipitado recuerda al correspondiente carbonato de erbio, y aparece en forma de grumos. Estos grumos caen al fondo por gravedad rápidamente. En las imágenes ampliadas se puede ver el proceso con claridad, distinguiéndose algunas burbujas de CO_2 en la parte de abajo a medida que aumenta el precipitado.



⁷⁰ Perry, D.L., op.cit. p. 197.

⁷¹ Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. Asian Journal of Chemistry, 19, 3, pp: 1883-1887.

⁷² 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.



Tras separar por simple decantación y sin filtrar nos queda el $\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$.



M) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE HOLMIO (III)

Una cuestión singular respecto al Ho_2S_3 es que, dependiendo de dónde se busque información respecto al color, tenemos diferentes posibilidades. El libro de Dale L. Perry, que suele ser una referencia útil al respecto, no indica nada, pero en el de Jane E. Macyntire, nos indica que es un polvo cristalino de color amarillo anaranjado o amarillo verdoso⁷³. En algunas páginas de venta del producto lo describen como polvo negro⁷⁴, lo que resulta desconcertante, a no ser que se interprete como verde oscuro. De cualquier forma, como suele suceder con los 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 Ho^{+3} .

Al poner una escama de Na_2S sobre un poco de disolución ácida de Ho^{+3} procedente de la disolución del metal con ácido sulfúrico 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 en parte forma un precipitado que va cambiando de color a medida que pasa el tiempo, transformándose en una sustancia de color amarillenta, para pasar a verde y finalmente a una sustancia de color verde oscuro, prácticamente negro. Por encima de la escama del sulfuro de sodio se forma paulatinamente una sustancia blanca que se va volviendo rosa con el tiempo. La mera sucesión de colores evidencia que hay más de un compuesto y probablemente tengamos sulfuros de holmio 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 Ho_2S_3 es insoluble, parcialmente soluble⁷⁵ o directamente soluble, lo que no ayuda mucho. Sin embargo el Ho_2S_3 es insoluble en agua⁷⁶ y gracias a ello puede verse precipitar alrededor de la escama de Na_2S a medida 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 holmio no estequiométricos, aunque las condiciones de síntesis sean muy diferentes⁷⁷ a la aquí referida (son síntesis reales que buscan tener el sulfuro de holmio como producto final estable).

⁷³ Macintire, J. E. (Ed.). Op.cit. p. 3481.

⁷⁴ Por ejemplo: https://www.made-in-china.com/video-channel/easchem_KdLtpiJHbUWO_Holmium-Sulfide-Powder-with-CAS-No-12162-59-3-and-Ho2s3-3n-4n.html Consultada el 16/06/2024.

O esta otra, que a pesar de escribir que el compuesto es negro, pone una foto de un compuesto amarillo anaranjado: <https://cgmaterial.com/products/holmium-sulfide-powder-ho2s3-cas-no-12162-59-3> Consultada el 16/06/2024.

⁷⁵ <https://www.samaterials.com/holmium/2652-holmium-sulfide-powder.html> Consultada el 16/06/2024

⁷⁶ Bünzli, J.C.. (2013). "Lanthanides". En Kirk-Othmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, (pp. 1-43). Nueva York, Estados Unidos: Wiley Blackwell. p. 11.

⁷⁷ 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.

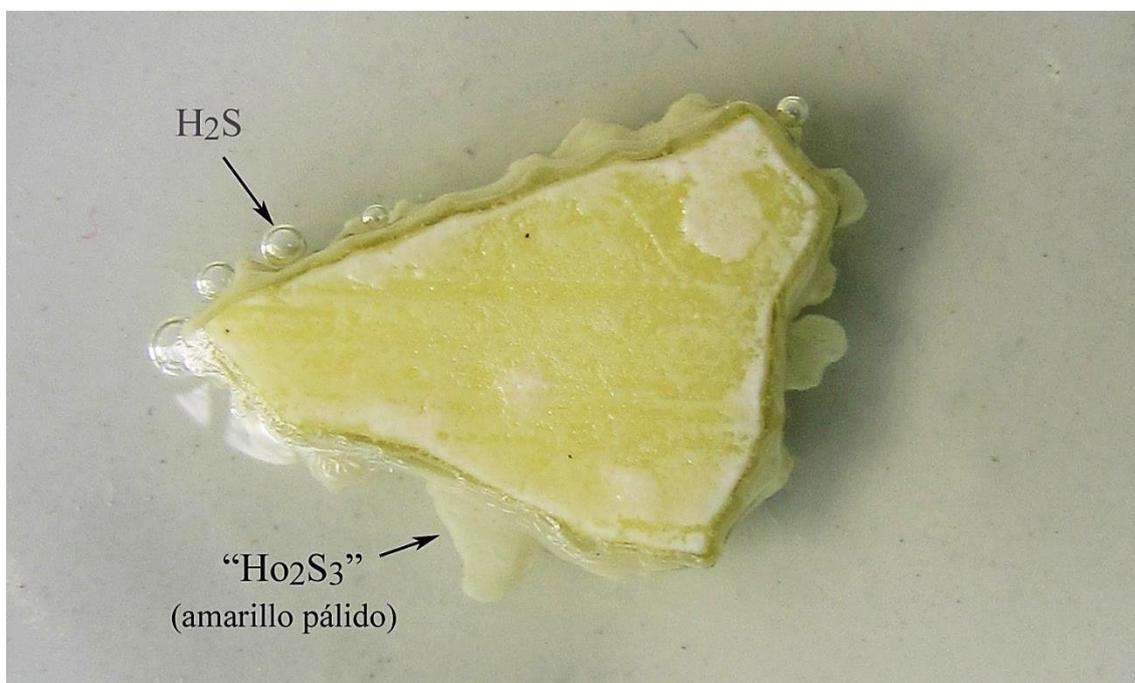
De cualquier forma, al llevar a cabo el experimento, se aprecia la formación de un precipitado de color amarillento que se va volviendo verde y finalmente negro. He comprobado que a lo largo de todo el proceso el pH permanece ácido. Es probable que el “ Ho_2S_3 ” formado se descomponga en el ácido que 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 Ho^{+3} en forma de hidróxido. Si por el contrario, la cantidad de ácido es suficiente para mantener un pH ácido a pesar de la formación del H_2S , el Ho^{+3} permanecería en disolución y, en caso de precipitar con el paso del tiempo, lo haría en forma de $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$ junto con Na_2SO_4 , el primero de color amarillento y el segundo blanco. Por ello, la formación de un compuesto amarillo-verdoso, o negro, es indicativo de la precipitación de un sulfuro de holmio.

La síntesis descriptiva propuesta tampoco es extraña, ya que una forma habitual de preparar los sulfuros de los lantánidos consiste en someter el catión trivalente al H_2S (g) para formar el sulfuro estequiométrico correspondiente⁷⁸.

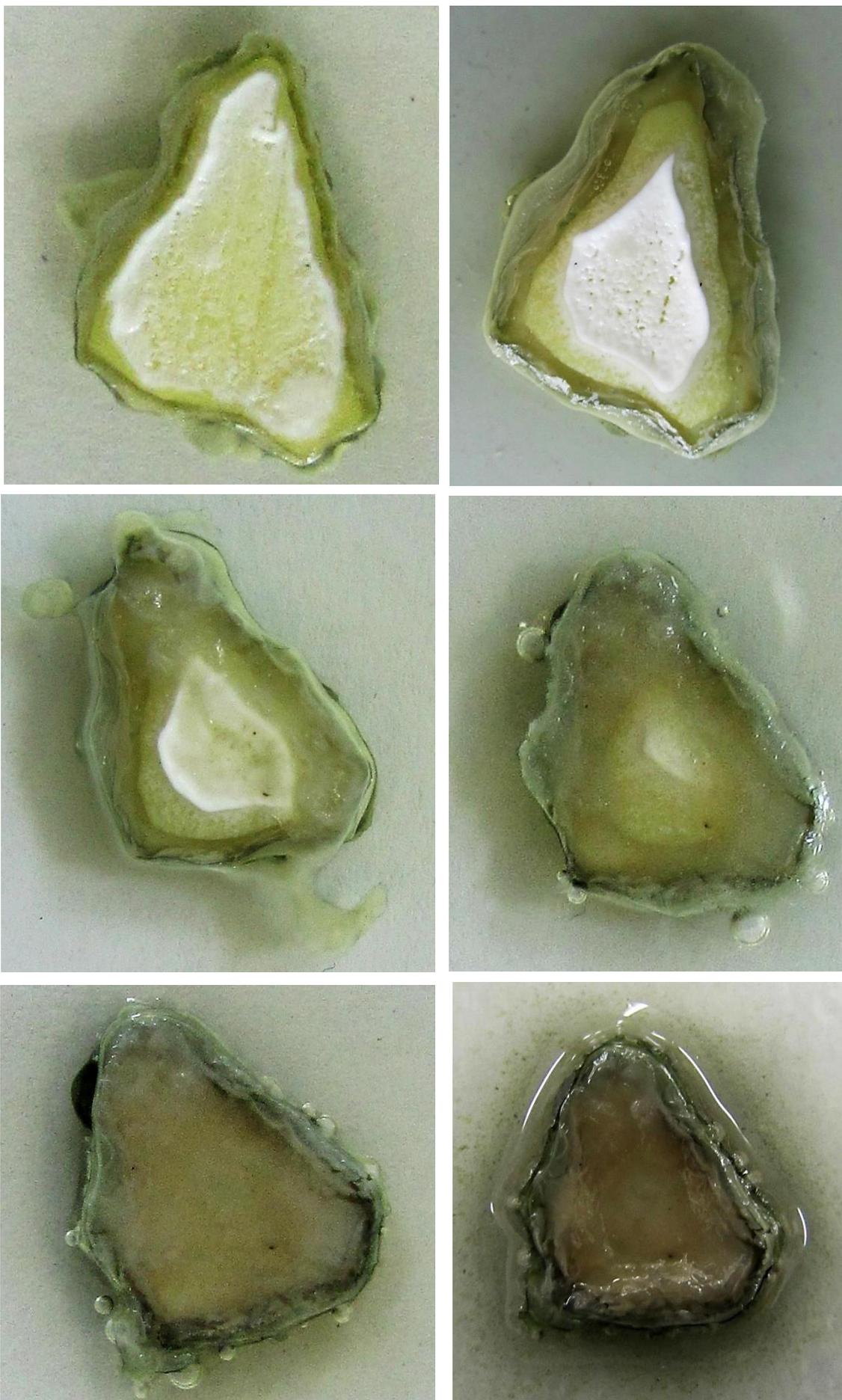
La reacción de precipitación del Ho_2S_3 sería supuestamente:

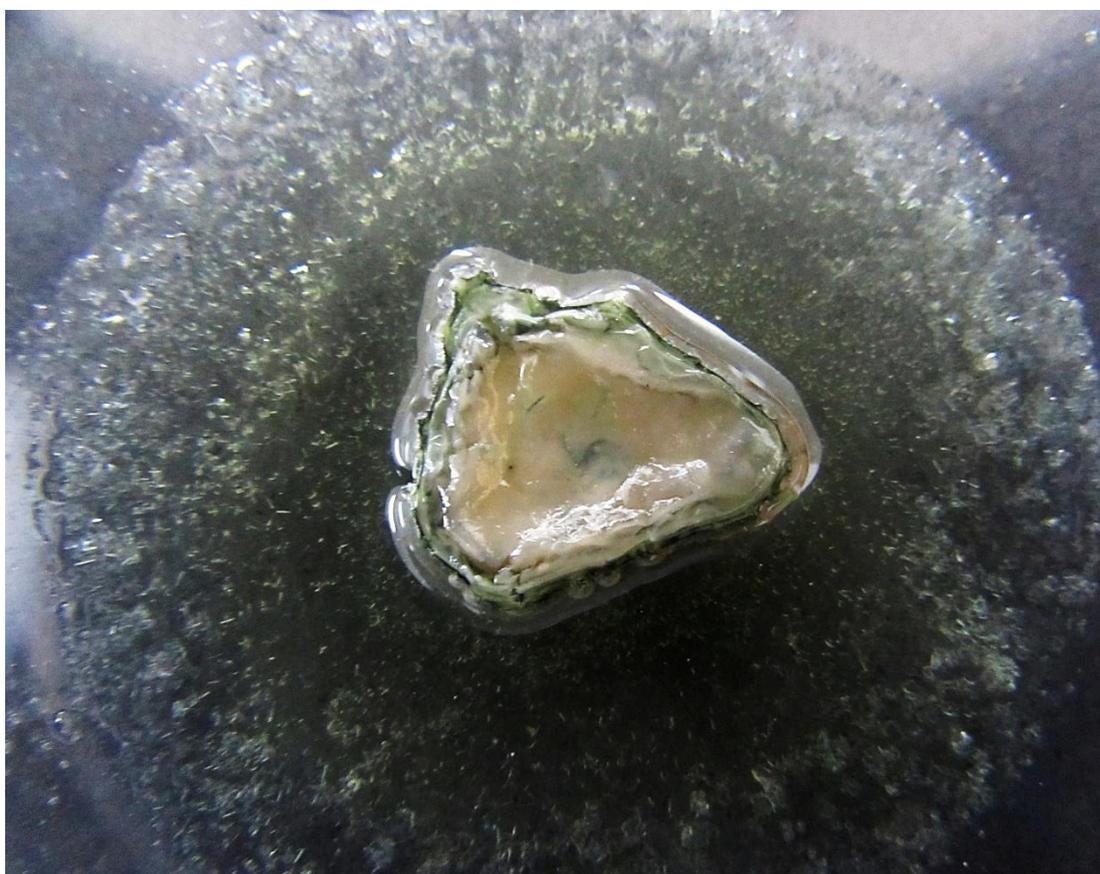


Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del “ Ho_2S_3 ” donde sobre la disolución de holmio en ácido sulfúrico he puesto una escama de sulfuro de sodio para ver qué cambios se producen alrededor de la misma.



⁷⁸ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.





Esta vía de formación fugaz del sulfuro de holmio (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente⁷⁹, pero nos permite hacernos una idea del color.

N) FOSFATO DE HOLMIO

Para precipitar el fosfato de holmio (III) basta añadir un poco de fosfato de sodio sólido a una disolución ácida de Ho^{+3} . Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será HoPO_4 de color amarillo pálido⁸⁰. Su producto de solubilidad⁸¹ tiene un valor de $K_{ps} = 10^{-24.2}$ 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 $[\text{HoH}_2\text{PO}_4]^{+2}$, $[\text{HoHPO}_4]^{+1}$, $[\text{Ho}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$ e incluso HoPO_4 sin precipitar. De cualquier forma, al añadir una cantidad de Na_3PO_4 directamente sobre un poco de disolución ácida de Ho^{+3} (procedente de la disolución en ácido sulfúrico), el HoPO_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 lantano⁸², no siendo muy diferente para el resto de metales y en concreto para el fosfato de holmio⁸³.

La reacción de precipitación principal será:



Aunque podría coprecipitar una pequeña cantidad de $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ podemos despreciarla dado que el compuesto formado presenta una fluorescencia significativa, mientras que el $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ carece de ella⁸⁴ como de hecho he comprobado realizando la misma experiencia empleando Na_2HPO_4 como agente precipitante, en vez de Na_3PO_4 , y que produce un precipitado blanco⁸⁵ que no presenta luminiscencia alguna. Sin embargo, a medida que pasan las horas, la luminiscencia del precipitado de HoPO_4 va desapareciendo, de modo que días más tarde no fluoresce, y curiosamente, el precipitado de $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$, que era blanco al principio, ha ido amarilleando hasta hacerse prácticamente idéntico al fosfato de holmio (III). Es probable que haya habido un

⁷⁹ Moeller, T. Op.cit. p. 92

⁸⁰ <https://easchem.en.made-in-china.com/product/LOTtnhzEuUch/China-Holmium-Phosphate-Crystal-Powder-CAS-No-14298-39-6-Hopo4-3n-4n-5n.html> Consultado el 23/06/2024.

⁸¹ 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. 46.

⁸² 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.

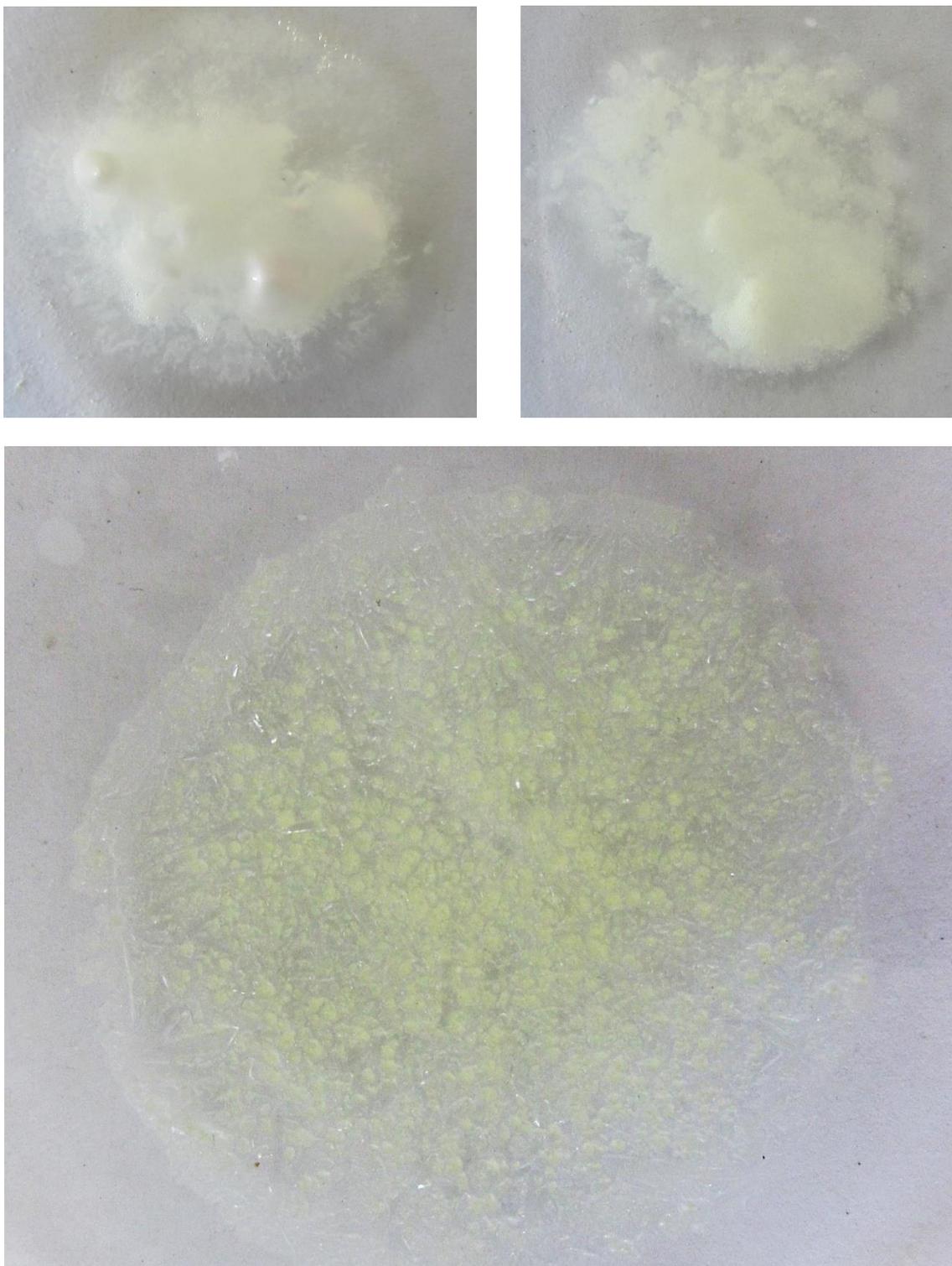
⁸³ Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO_4 , HoPO_4 , TmPO_4 , and LuPO_4 xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250 °C. Chemical Geology, 567, 120072.

⁸⁴ Arelli, S.G., Kumar, A., Dhoble, S.J. (2020). Characterization Of Luminescence Of Holmium With Phosphate Compounds. Proceedings of the Second International Conference on Emerging Trends in Science & Technologies For Engineering Systems (ICETSE-2019).

⁸⁵ No he encontrado el color del $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ en ninguna fuente referenciable.

intercambio de aniones y se hayan formado precipitados correspondientes a otros aniones en equilibrio. De esta manera, lo que al principio eran HoPO_4 y $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ por separado, se han ido contaminando por intercambio de aniones, lo que justificaría en un caso el descenso de la luminiscencia y en el otro la aparición de un color amarillo.

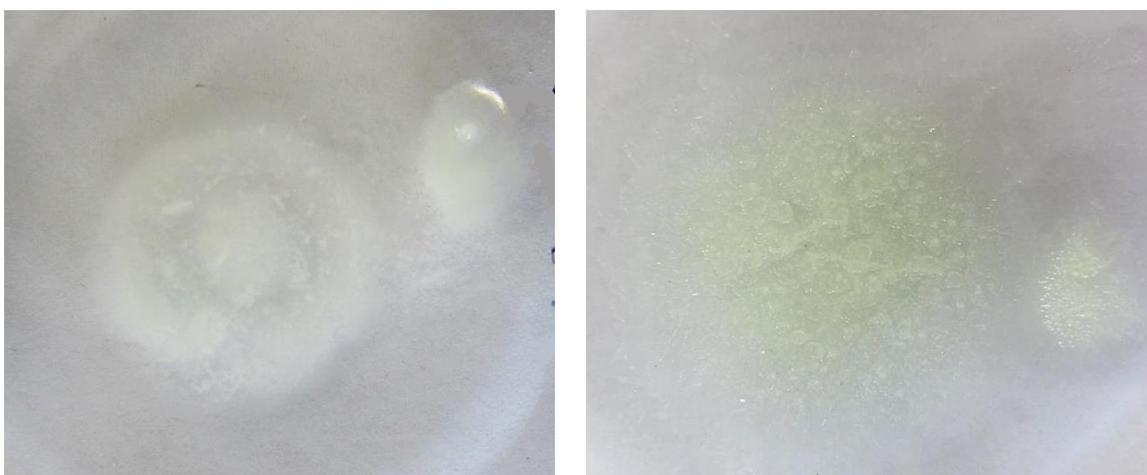
Vemos algunas imágenes de la formación del fosfato de holmio (III) obtenido al añadir fosfato de sodio sólido sobre una disolución ácida de Ho^{+3} en un vidrio de reloj:



El color amarillo va apareciendo lentamente a medida que se va disolviendo el fosfato de sodio y se va formando el fosfato de holmio (III). La sal formada es fluorescente de la misma forma que el resto de compuestos de Ho^{+3} .

La formación de $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ se puede intentar de la misma forma, añadiendo fosfato ácido de sodio en forma sólida sobre la disolución ácida del Ho^{+3} . Al igual que antes se forma un precipitado blanco rápidamente alrededor del Na_2HPO_4 que tarda días en amarillear y que no flourece nunca.

La reacción simplificada sería:



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, en ambas experiencias (con el fosfato y con el fosfato ácido) el pH de la disolución fue ácido, de manera que las especies estables del ácido fosfórico en equilibrio⁸⁶ son las especies protonadas H_3PO_4 y $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ formadas a partir del PO_4^{-3} y del HPO_4^{-2} , por lo que se espera que el precipitado del ensayo del HoPO_4 contenga también una cierta cantidad de $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ y de $\text{Ho}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, mientras que el precipitado del ensayo de $\text{Ho}_2(\text{HPO}_4)_3$ contendría un poco de $\text{Ho}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. El mejor seguimiento que podemos hacer de estos procesos de intercambio, y de la formación de distintos precipitados, en los laboratorios de enseñanzas básicas, es a través de las fluctuaciones de la fluorescencia, que existe en el HoPO_4 y no en el resto. Además, dicha fluorescencia varía con las concentraciones de las especies⁸⁷, lo que complica todavía más hacer un seguimiento más o menos aproximado de lo que sucede.

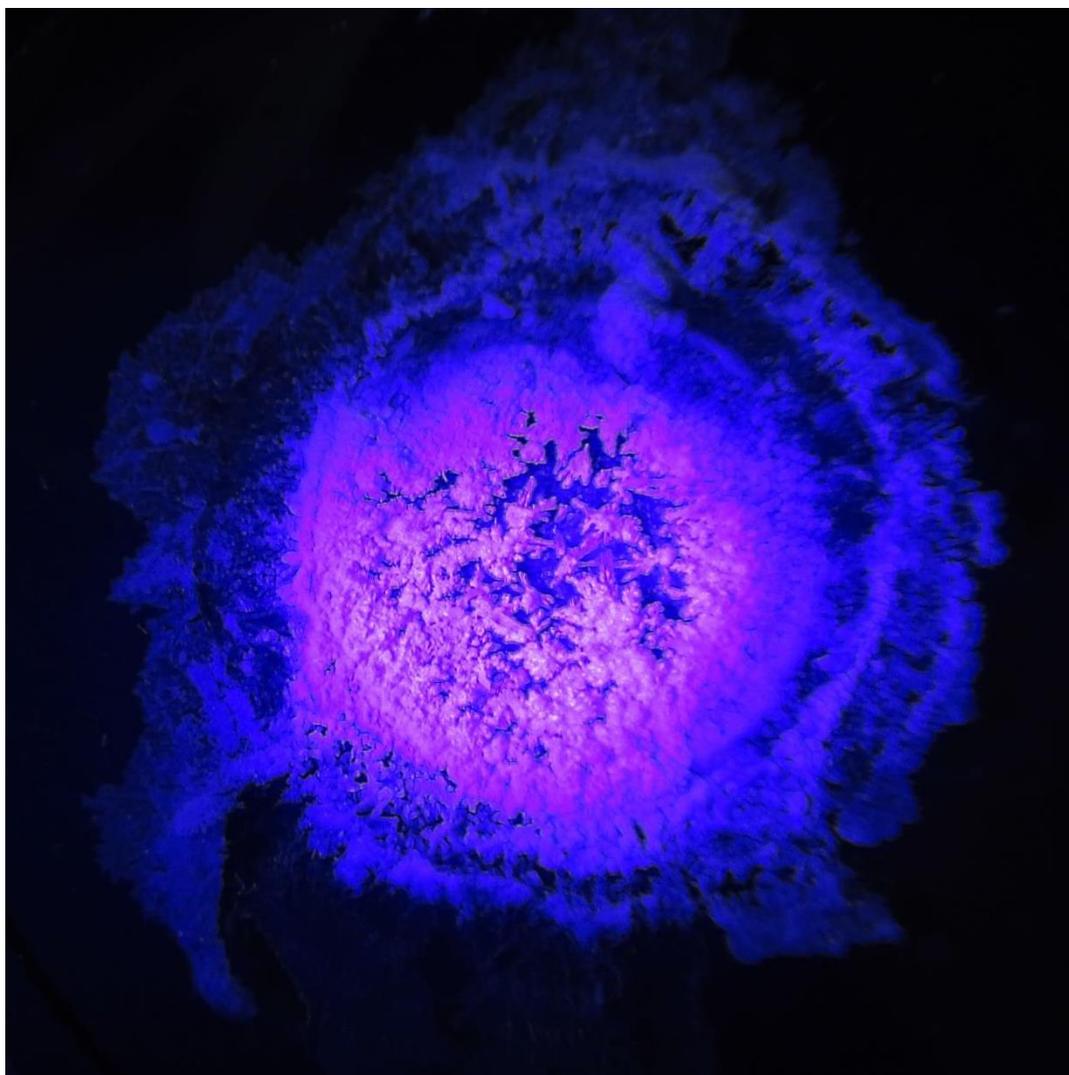
⁸⁶ Han, K. Op.cit. p. 2.

⁸⁷ Sahoo, J. et al. (2020). Mechanistic Insight of Sensing Hydrogen Phosphate in Aqueous Medium by Using Lanthanide(III)-Based Luminescent Probes. *Nanomaterials*, 11, 53.

Ñ) LUMINISCENCIA DEL HOLMIO (III)

En este apartado mantengo el texto del artículo correspondiente al erbio por ser perfectamente válido. Casi todos los lantánidos en su estado de oxidación +3, con excepción⁸⁸ 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 esperar⁸⁹ al ver que sólo está ausente en los cationes con f^0 y f^{14} . En el caso particular del Ho^{+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 holmio que he realizado, con excepción del sulfuro, presentan una marcada fluorescencia rosada como ahora muestro aquí.



Hidróxido de holmio (III)

⁸⁸ Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

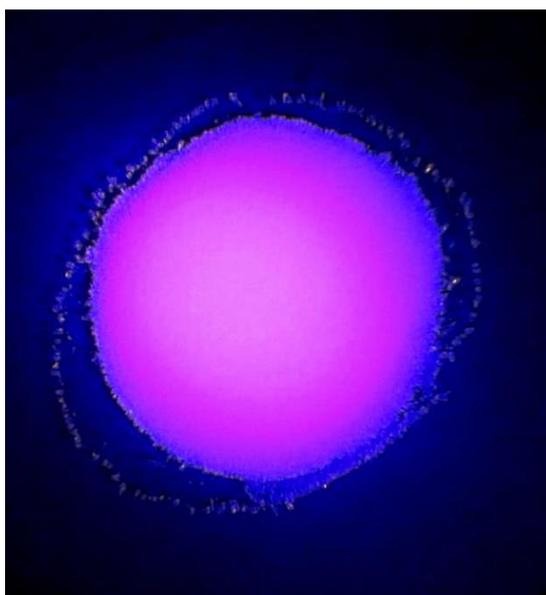
⁸⁹ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.



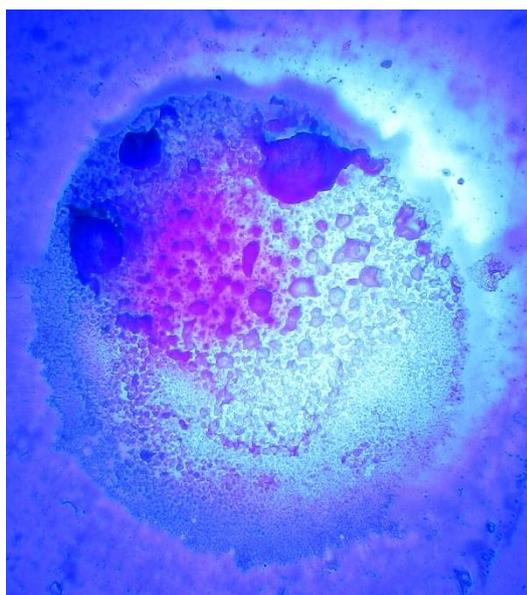
Hidróxido de holmio (III)



Oxalato de holmio (III)

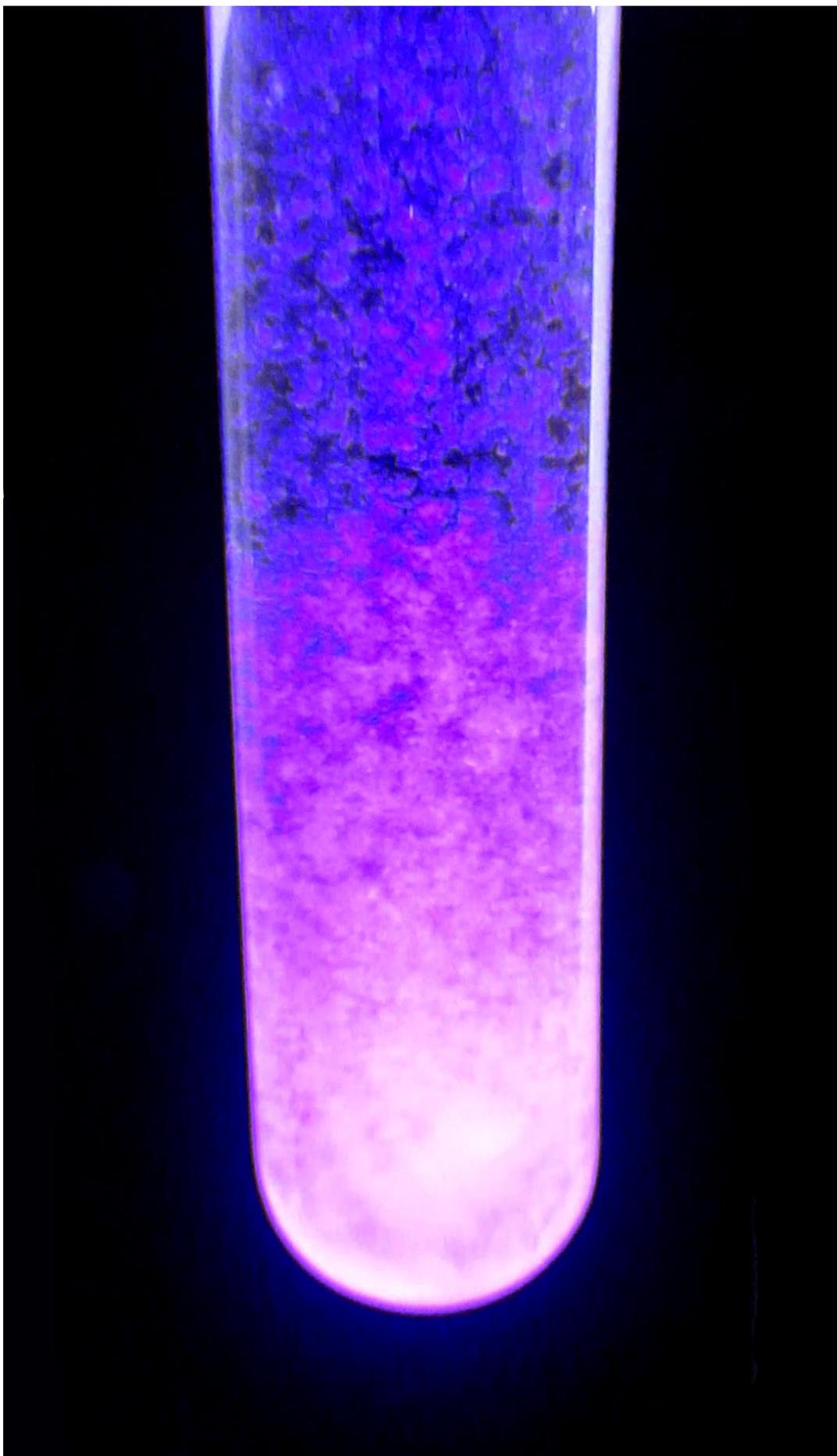


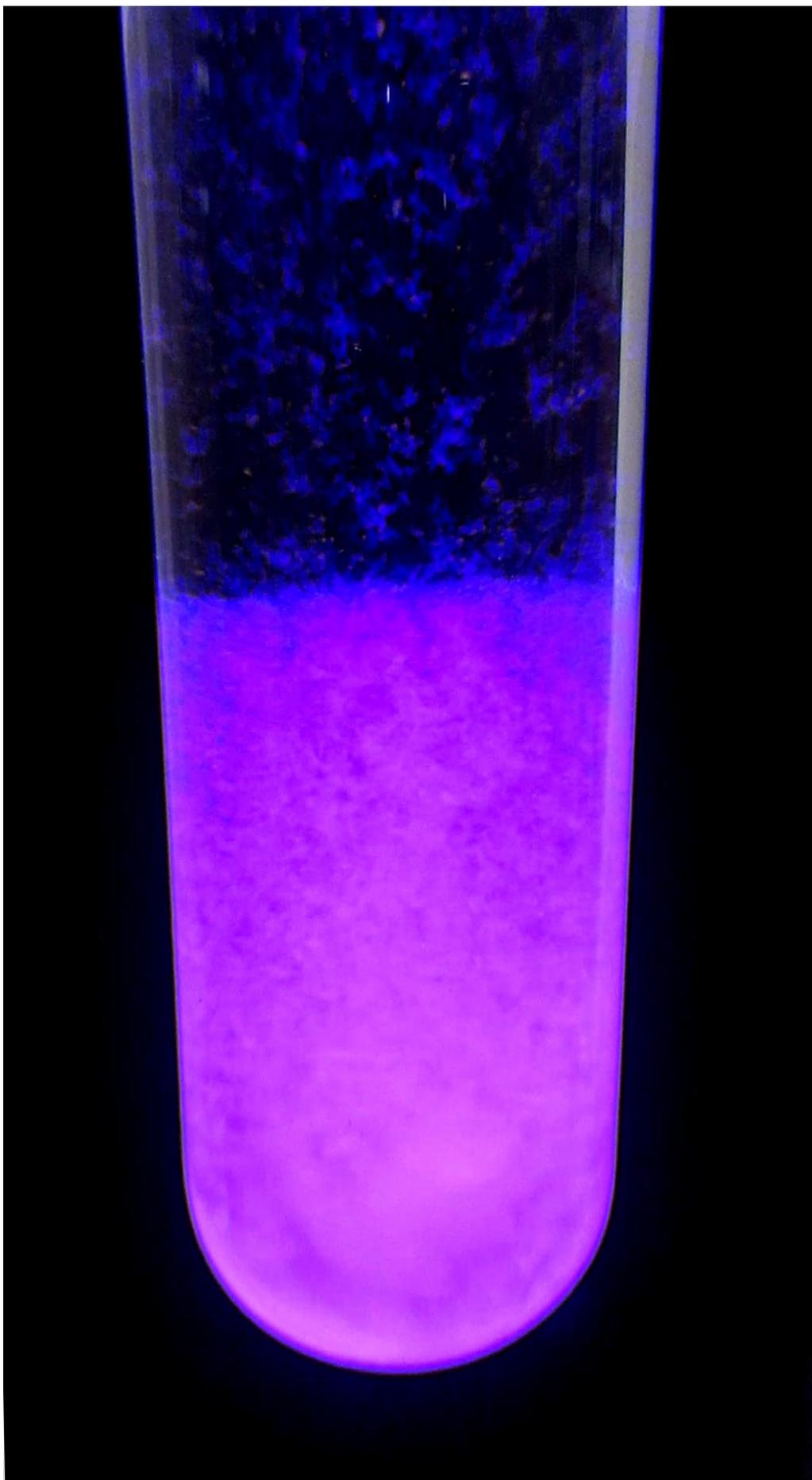
Oxalato de holmio (III)



Nitrato de holmio (III)

En las dos páginas siguientes he incluido dos fotografías correspondientes a la precipitación del carbonato de holmio (III). En ellas se ve muy bien la naturaleza grumosa del precipitado que, a medida que se compacta en el fondo, ofrece una fluorescencia mucho más uniforme. Hay que considerar que, dependiendo de la distancia de la cámara al tubo así como del ángulo en el que incide la luz negra (todas las imágenes se han hecho la luz negra iluminando desde arriba), el color y la luminosidad de la imagen en cámara cambian mucho. He elegido aquellas que me han parecido más cercanas a lo que yo veía.





CONCLUSIONES

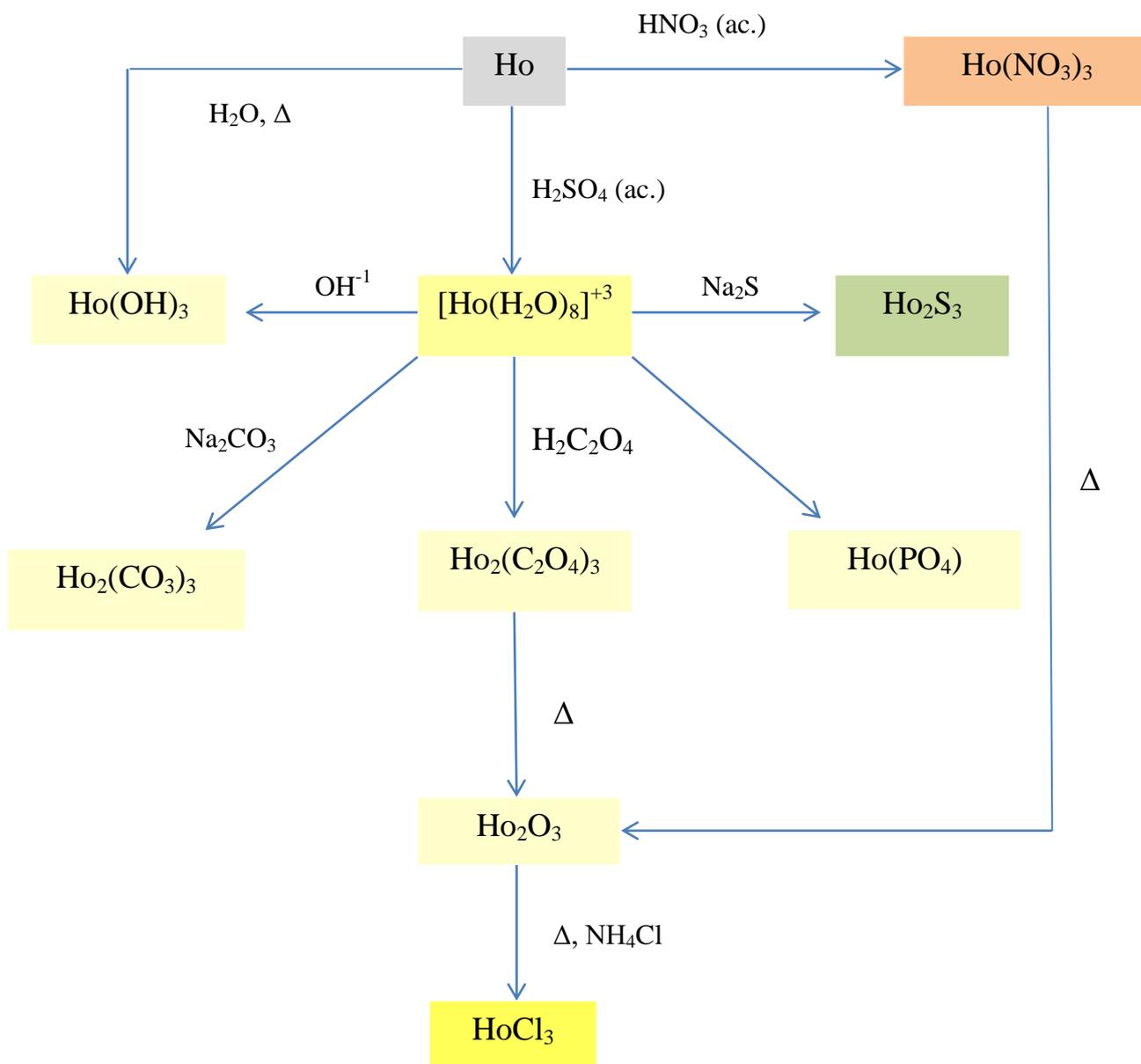
El holmio es un metal poco atractivo para trabajar con él en las Enseñanzas Medias. El color amarillo pálido de sus compuestos, muchas veces entre beige o blancuzco, no es particularmente llamativo, y muchas de sus reacciones pueden ser sustituidas directamente por las del erbio, cuyo color rosa quizás lo haga diferente y menos habitual. Al margen de ello, obviamente, tiene el interés de ser un metal poco familiar, incluso para la mayoría de químicos quienes, para trabajar con el holmio, se hayan tenido que buscar una excusa, como es mi caso.

Probablemente una reacción interesante es la disolución del holmio en ácido nítrico y la posterior obtención del nitrato de holmio (III), y tan sólo, porque es el compuesto del holmio que tiene un tono anaranjado más remarcable. Sin embargo, el interés de la reacción anterior estaría en el NO_2 y no en el metal, pues la reacción es general. A partir de la descomposición del nitrato, se obtiene a una temperatura bastante asequible el óxido de holmio (III) que es el compuesto más destacable por sus cambios de color según haya uno u otro tipo de luz. No hay que señalar que es esta cualidad tan llamativa de los compuestos del holmio, con el cambio de color del amarillo-beige al rosa/amarillo, y que se aprecia mejor en el óxido de holmio (III), la experiencia estrella para un Bachillerato, pero se requiere una luz tricromática específica y no cualquier luz fluorescente (en nuestro caso, en vez del color rosa hemos visto el paso del color beige al amarillo intenso). De ahí que sólo tiene sentido incluir el holmio en las prácticas si vamos a sintetizar el óxido y vamos a remarcar esta dualidad de color, tratando de explicar al alumnado, dentro de los límites del nivel al que trabajamos, la razón por la que sucede. Y finalmente, a partir de este Ho_2O_3 de color amarillo pálido, se puede tratar de conseguir el cloruro de holmio, siguiendo un esquema parecido al que traté en el caso del erbio, aunque sin la belleza de los compuestos del erbio, cuyo tono rosado era muy evidente in vivo. No obstante, creo que es la práctica más interesante que he llevado a cabo en este artículo, aunque sea extensible a muchos otros lantánidos y no sea específica del holmio.

Igualmente y según los estudios llevados a cabo hasta el momento, una ventaja que presenta del holmio 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 holmio, que hay que considerar antes de emplearlo con el alumnado, y es el hecho de que la mayor parte de los compuestos del holmio (III) que he obtenido en este artículo, son de un color amarillo pálido o beige muy pálido. 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 que encuentre interés

cuando los compuestos buscados tienen aproximadamente la misma apariencia. Por eso, no es razonable incluir más de un compuesto de holmio.

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



BIBLIOGRAFÍA

- Aegerter, M.A., Leventis, N., Steiner III, S. A. (2023). Handbook of Aerogels. Charn, Suiza: Springer.
- Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. ACS Omega, 7, 14, pp:12288-12295.
- Arelli, S.G., Kumar, A., Dhoble, S.J. (2020). Characterization Of Luminescence Of Holmium With Phosphate Compounds. Proceedings of the Second International Conference on Emerging Trends in Science & Technologies For Engineering Systems (ICETSE-2019).
- Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968
- Balboul, B.A. (2000). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. Thermoanalytical studies. Powder Technology, 107, 1-2, pp: 168-174.
- 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.
- Bünzli, J.C.. (2013). "Lanthanides". En Kirk-Othmer (Ed.), Encyclopedia of Chemical Technology, (pp. 1-43). Nueva York, Estados Unidos: Wiley Blackwell.
- 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.
- Gopalakrishnan, J., Viswanathan, B., Srinivasan, V. (1970). Preparation and thermal decomposition of some oxomolybdenum(VI) oxalates. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32, pp: 2565-2568.

- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). *Chemistry of the Elements*. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon 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.
- Li, X., Wang, Y., Pan, Z. (2019). Synthesis and color properties of neodymium-doped holmium molybdate pigments with allochroic effect. *Ceramics International*, 45, 17, Part A, pp: 21596-21607.
- Macintire, J. E. (Ed.) (1992). *Dictionary of Inorganic Compounds*. Vol. 3. Londres, UK: Chapman & Hall.
- Marin, C. (2016). *Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides*. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.
- Martincic, M., Frontera, C., Pach, E., Ballesteros, B., Tobias, G. (2016). Synthesis of dry SmCl₃ from Sm₂O₃ revisited. Implications for the encapsulation of samarium compounds into carbon nanotubes. *Polyhedron*, 116, pp: 116-121.
- Meyer, G. (1989). “The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of YCl₃”. En Harry R. Allcock *Inorganic Synthesis*, volume 25. Nueva York, EEUU: John Wiley & Sons.
- Moeller, T. (1975). *The Chemistry of the Lanthanides*. Oxford, UK: Pergamon Press.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, edición PDF.
- Perry, D.L. (2011). *Handbook of Inorganic Compounds*. Boca Raton, EEUU: CRC Press.
- Pyles, K.C. (1970). *Studies of Rares Earth Acid Oxalates*. Masters Theses. 4022 <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>.
- Sahoo, J. et al. (2020). Mechanistic Insight of Sensing Hydrogen Phosphate in Aqueous Medium by Using Lanthanide(III)-Based Luminescent Probes. *Nanomaterials*, 11, 53.
- 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.
- Sungur, A., Kizilyalli, M. (1983). Synthesis and structure of $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n=2,3). Journal of the Less Common Metals, 93, 2, pp: 419-423.
- Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide RES_x (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.
- Voncken, J.H.L. (2016). The rare Earth Elements. An Introduction. Charn, Suiza: Springer.
- 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 holmio metálico:

<https://zegmetal.com/rare-earths/holmium-powder/>

Para el Ho_2O_3 :

https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/229679?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=20849242071&utm_content=157420605315&gclid=CjwKCAjwvwmzBhA2EiwAtHVrbwSg1U7ePvamLk9DoCSstZN60ImKWLq7CH_V718AxlkoAgUZ7qvg0xoCmCkQAvD_BwE

<https://en.institut-seltene-erden.de/724-2/>

Para el $Ho_2(SO_4)_3$:

<https://prochemonline.com/product/holmiumsulfate-1992-1/>

<https://heegermaterials.com/holmium/893-holmium-sulfate.html>

<https://www.ottokemi.com/product/coa.aspx?c=H+1810>

Para el $Ho(OH)_3$:

<https://www.benchchem.com/product/b077478>

<https://www.smolecule.com/products/s1504523>

Para el HoPO_4 :

<https://easchem.en.made-in-china.com/product/LOTtnhzEuUcH/China-Holmium-Phosphate-Crystal-Powder-CAS-No-14298-39-6-Hopo4-3n-4n-5n.html>

Para NH_4Cl :

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25517#section=Boiling-Point>

Para Ho_2S_3 :

<https://cgmaterial.com/products/holmium-sulfide-powder-ho2s3-cas-no-12162-59-3>

https://www.made-in-china.com/video-channel/easchem_KdLtpiJHbUWO_Holmium-Sulfide-Powder-with-CAS-No-12162-59-3-and-Ho2s3-3n-4n.html

<https://www.samaterials.com/holmium/2652-holmium-sulfide-powder.html>

Para el H_2SO_4 :

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

Para síntesis del HCl (g):

[https://www.ugr.es/~laboratoriodequimica/practicas_II/6_7_practica.htm#:~:text=El%20cloruro%20de%20hidr%C3%B3geno%2C%20HCl,\(H2SO4\).&text=El%20HCl%20es%20un%20gas,e s%20conocida%20como%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico.](https://www.ugr.es/~laboratoriodequimica/practicas_II/6_7_practica.htm#:~:text=El%20cloruro%20de%20hidr%C3%B3geno%2C%20HCl,(H2SO4).&text=El%20HCl%20es%20un%20gas,e s%20conocida%20como%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico.)

Para compuestos del holmio:

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

[WebElements Periodic Table » Holmium » reactions of elements \(shef.ac.uk\)](http://WebElements.PeriodicTable.com/Holmium/reactions_of_elements)