

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

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

Siguiendo el estudio de los lantánidos, en este artículo se explora la utilidad pedagógica de usar óxido e hidróxido de tulio 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 Tm^{+3} y se descompone térmicamente el nitrato hasta obtener el óxido de tulio. Además se sintetizan el sulfuro de tulio a partir del catión Tm^{+3} y el yoduro de tulio a partir del óxido del metal.

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

ABSTRACT

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

Key words: Thulium oxide; Thulium hydroxide; Thulium carbonate; Thulium oxalate; Thulium sulfide; Thulium sulfate; Thulium 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 tulio tiene una abundancia² en la corteza de 0.52mg/Kg, que representa más o menos un séptimo de la que tiene el erbio y en este sentido es más abundante que el cadmio con 0.15mg/Kg, que el oro con 0.004mg/Kg, que la plata con 0.075mg/Kg o que el yodo con 0.45mg/Kg, por poner ejemplos conocidos. Es decir, unas 7 veces más abundante que la plata y 130 veces más abundante que el oro. Por ello, como ya

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.

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 tulio 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 tulio a agua fría y caliente, para ver qué diferencias hay en el proceso de oxidación del metal en agua. Después pasará a disolverlo en disoluciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico, obteniendo por desecación $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$. A partir de la disolución de tulio en ácido sulfúrico, donde encontramos el catión Tm^{+3} de color verde pálido, obtendré el carbonato, el hidróxido y el oxalato por adición en exceso de Na_2CO_3 , NaOH (y alternativamente NH_3 (ac.)) y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. En estos procesos se obtienen respectivamente $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Tm}(\text{OH})_3$ y $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ que son de una tonalidad blanca con matices verde pálido. Por descomposición térmica del $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ y del $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sintetizaré el Tm_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 TmPO_4 por precipitación del Tm^{+3} a través de PO_4^{-3} y un “ Tm_2S_3 ” que se forma alrededor de una escama de Na_2S cuando se añade sobre un poco de disolución ácida de tulio. No obstante, la reacción de mayor interés es la síntesis de TmI_3 y TmI_2 por exposición directa a yodo y posterior calentamiento. La reacción es preciosa desde el momento en el que los dos elementos entran en contacto, por lo que tiene un gran interés pedagógico, sobre todo por la química que implica.

Como es habitual para los lantánidos, la información acerca del tulio 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 TULIO

El tulio es un metal de color gris plateado, relativamente estable al aire seco por lo que se va recubriendo lentamente por una pátina, perdiendo su brillo⁵ por formación de una capa de Tm_2O_3 . El aspecto que presenta el tulio que he adquirido recuerda mucho al holmio, al haberse obtenido por el proceso de destilación, por lo que tiene un aspecto dendrítico⁶, como si se hubiera depositado en fibras. Es un metal blando, que se puede cortar con un cuchillo⁷, compacto y con una densidad de 9.321 g/cm^3 .



⁵ Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 934.

⁶ <https://zegmetal.com/rare-earths/thulium-metal/> Consultado el 22/06/2024.

⁷ <https://www.lenntech.com/periodic/elements/tm.htm#:~:text=Thulium%20is%20a%20lanthanide%20element,than%20most%20rare%20earth%20elements.> Consultado el 22/06/2024.

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 tulio con el agua se produce la típica reacción de oxidación del metal, con formación de H_2 gaseoso, que se desprende en burbujas. Al igual que ocurrió con el holmio, los trozos de tulio que tengo son compactos y reaccionan muy lentamente con el agua fría (cuya temperatura era de $20^\circ C$). Tras dejar un trozo de tulio una media hora en agua, en un vidrio de reloj, no advertí la formación de burbujas en su superficie, aunque en el lateral parecía haberse formado un precipitado con aspecto de niebla que se correspondería con el hidróxido. Las imágenes siguientes se corresponden con dos tiempos e iluminaciones diferentes, la primera es anterior y hecha a la luz del laboratorio, la segunda es posterior y a la luz del sol. Se ve que la niebla que está en el lateral izquierdo se ha expandido un poco y no parece ser un reflejo. De cualquier forma, la reacción de oxidación del tulio es muy lenta.



De la misma forma que ocurrió con el holmio, cuando repetí el proceso con agua destilada caliente a unos $80^\circ C$, la reacción se visibilizó, y comenzaron a formarse pequeñas burbujas por toda la superficie del metal, pero en ningún caso de la forma tan espectacular que se produjo con el erbio. Más tarde calenté el tubo de ensayo a la llama para que la reacción aumentase su velocidad, pero es obvio que la vistosidad de la reacción no va a captar la atención del alumnado. La explicación de esta disminución de reactividad es probablemente la misma que argüí en el artículo del holmio, dado que el tulio es igualmente compacto, y no está formado por el polvo prensado de los trozos de erbio, que habrían sido obtenidos por reducción electrolítica y posterior compactación.

Aquí vemos una imagen del burbujeo del tulio en agua a una temperatura aproximada de 80°C.



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 lantánidos⁸.

La reacción en medio neutro es la siguiente⁹:



El potencial rédox¹⁰ del tulio es $\varepsilon(\text{Tm}^{+3}/\text{Tm}) = -2.31\text{V}$, 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 tulio apenas si es perceptible, dado que se produce lentamente y tiene un color blanco, como veremos en el apartado correspondiente.

El color de la superficie del metal se va oscureciendo a medida que se mantiene la reacción, perdiéndose el brillo plateado del principio, como se puede apreciar en la imagen. Eso es buena prueba de que la reacción se está llevando a cabo, aunque no podemos hablar de un pasivado a causa de la pátina formada, porque la reacción continúa sin problemas.



⁸ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa. P. 1190.

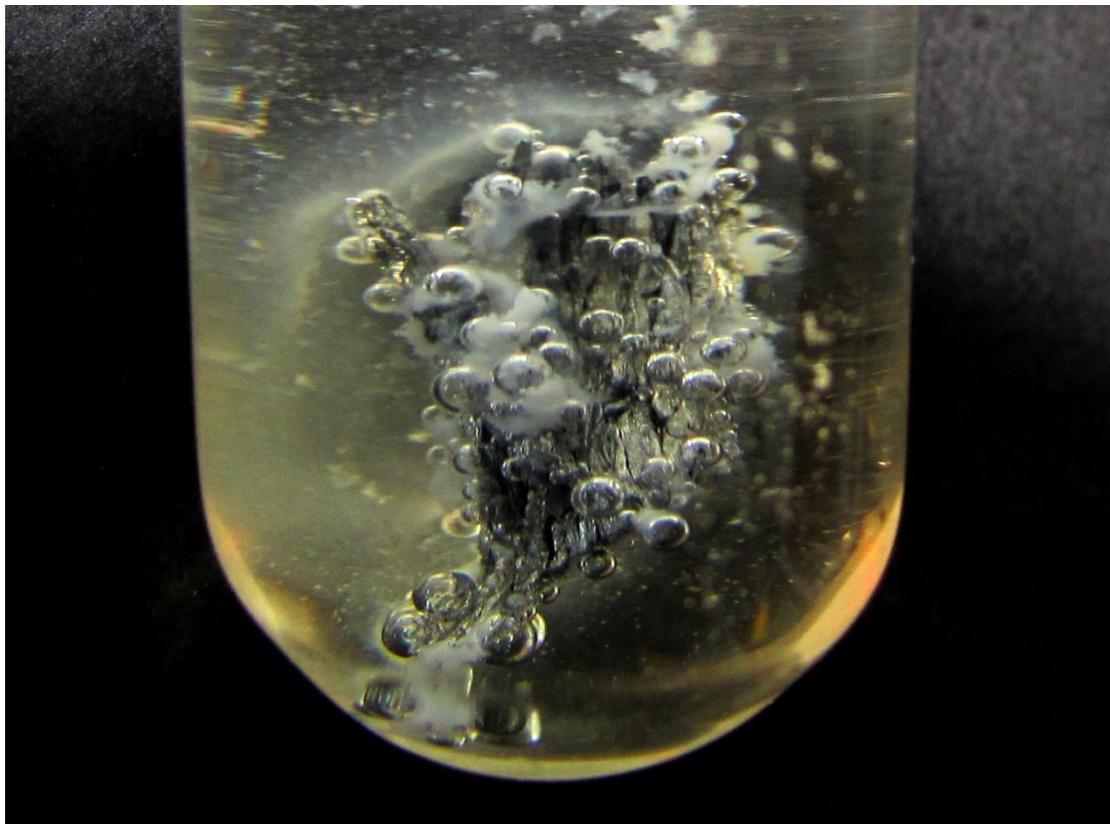
⁹ Adaptado a partir de: Winter, M.J. (Departamento de Química, Universidad de Sheffield): [WebElements Periodic Table » Thulium » reactions of elements \(shef.ac.uk\)](http://WebElements.PeriodicTable.com/elements/thulium/reactions-of-elements/shef.ac.uk) (Consultado el 22/06/2024).

¹⁰ Cotton, S. (2006). Lanthanide and Actinide Chemistry. West Sussex, UK: John Wiley & Sons p. 20.

Tras calentar a la llama el tubo que contiene agua y un trozo de metal, vemos que lentamente comienza a burbujear. Ese burbujeo se sostiene aunque no vuelva a aplicar la llama y con el paso del tiempo comienza a aparecer un precipitado gelatinoso y de color blancuzco cada vez de forma más obvia. Tras dejarlo todo un día en el mismo estado la cantidad de $Tm(OH)_3$ es perfectamente perceptible y puede observarse en el fondo del tubo y sobre la superficie del metal.

Vemos algunas imágenes del proceso:

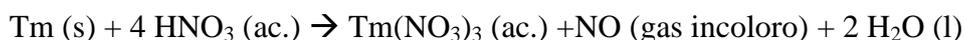




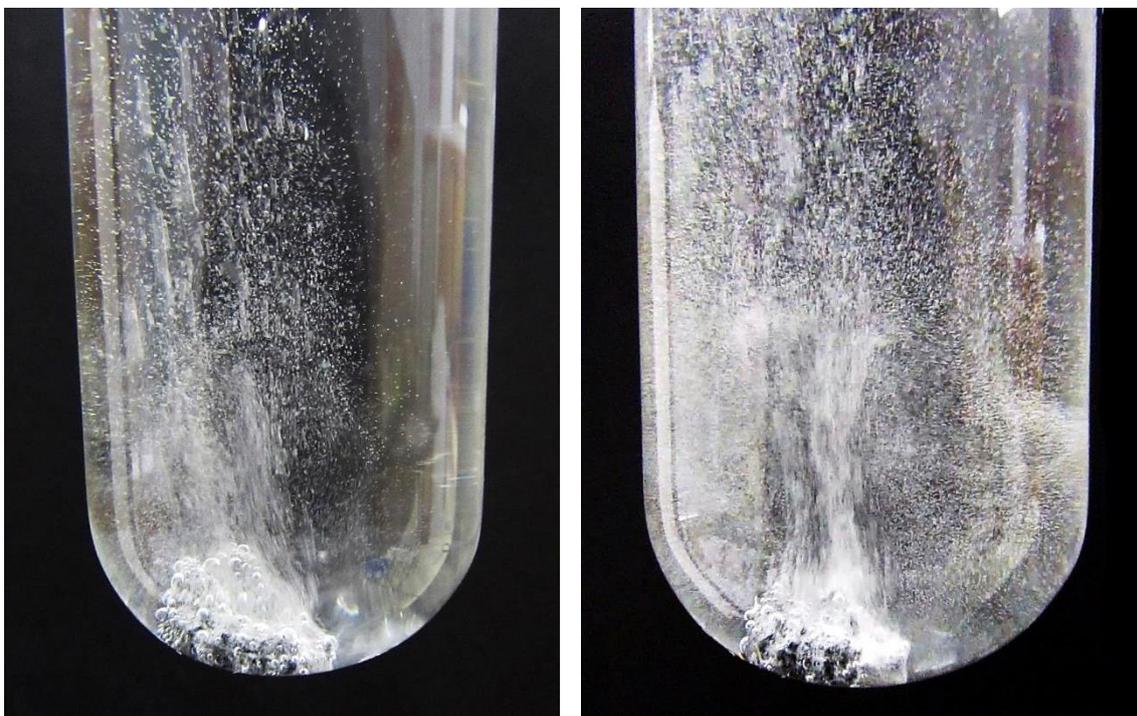
C) DISOLUCIÓN DEL TULIO EN ÁCIDO NÍTRICO Y ACUOCOMPLEJO

En esta ocasión he preparado dos disoluciones diferentes de ácido nítrico en agua destilada, una diluida y otra concentrada, de manera que la reacción de oxidación del metal vaya por dos vías diferenciadas: a través de la formación de NO (gas incoloro) y a través de la formación de NO₂ (gas de color anaranjado). En cualquiera de los dos casos la reacción de oxidación del tulio es la misma, y transcurre rápidamente. El burbujeo se produce por tanto de forma instantánea, aunque en el caso del ácido concentrado la velocidad es mayor, y la aparición de una disolución de color verde pálido correspondiente al Tm⁺³ es inmediata.

La disolución a través del ácido nítrico diluido sigue la siguiente reacción¹¹:



Podemos ver algunas imágenes de esta reacción de disolución del tulio:



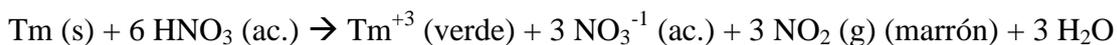
Por el contrario, en la disolución del tulio en ácido nítrico concentrado se observa la efusión de gas NO₂ de un vivo color anaranjado. En disolución queda el tulio como Tm⁺³ que tiene un color verde pálido que es más obvio en el acuocomplejo¹² que en las sales en las que participa¹³ como sucede con muchos lantánidos cuyas sales, hidróxidos u óxidos tienen un color tan pálido que a veces parecen blancos, y en los que usar un color de fondo blanco es necesario para apreciar el color del compuesto.

¹¹ Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, pp. 411-412.

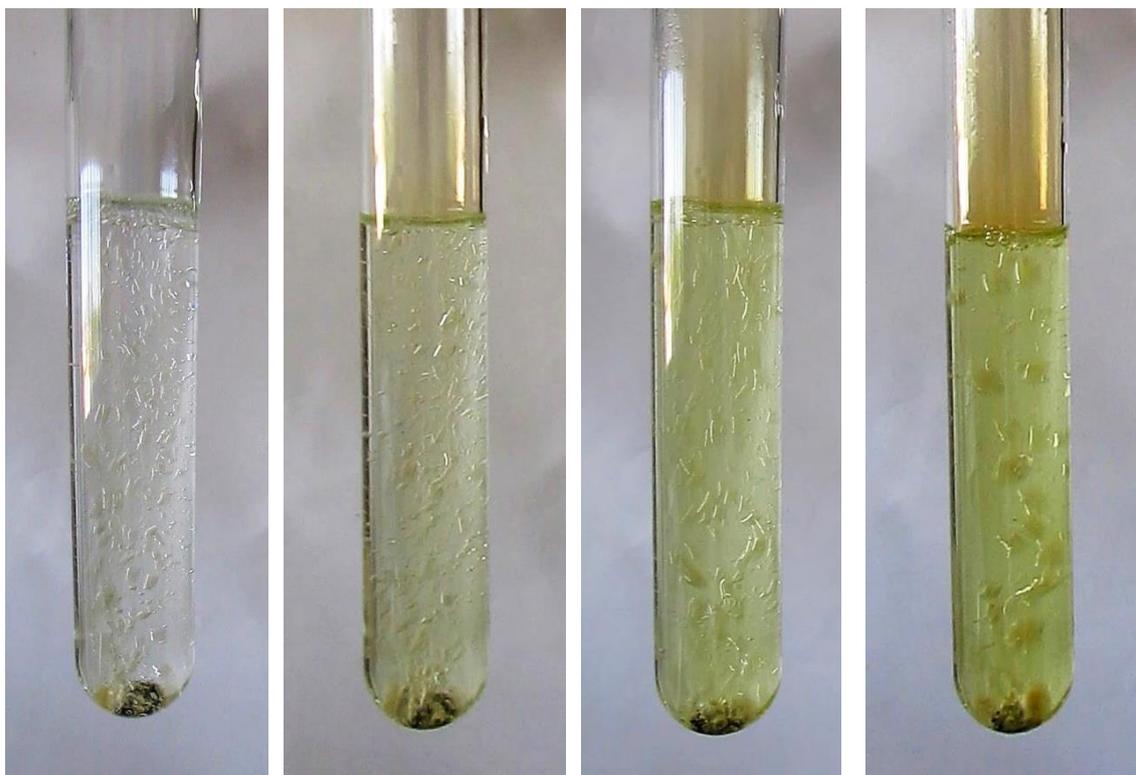
¹² Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). Inorganic Chemistry. Harlow, Gran Bretaña: Pearson, p.745.

¹³ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. op.cit.p. 1443.

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

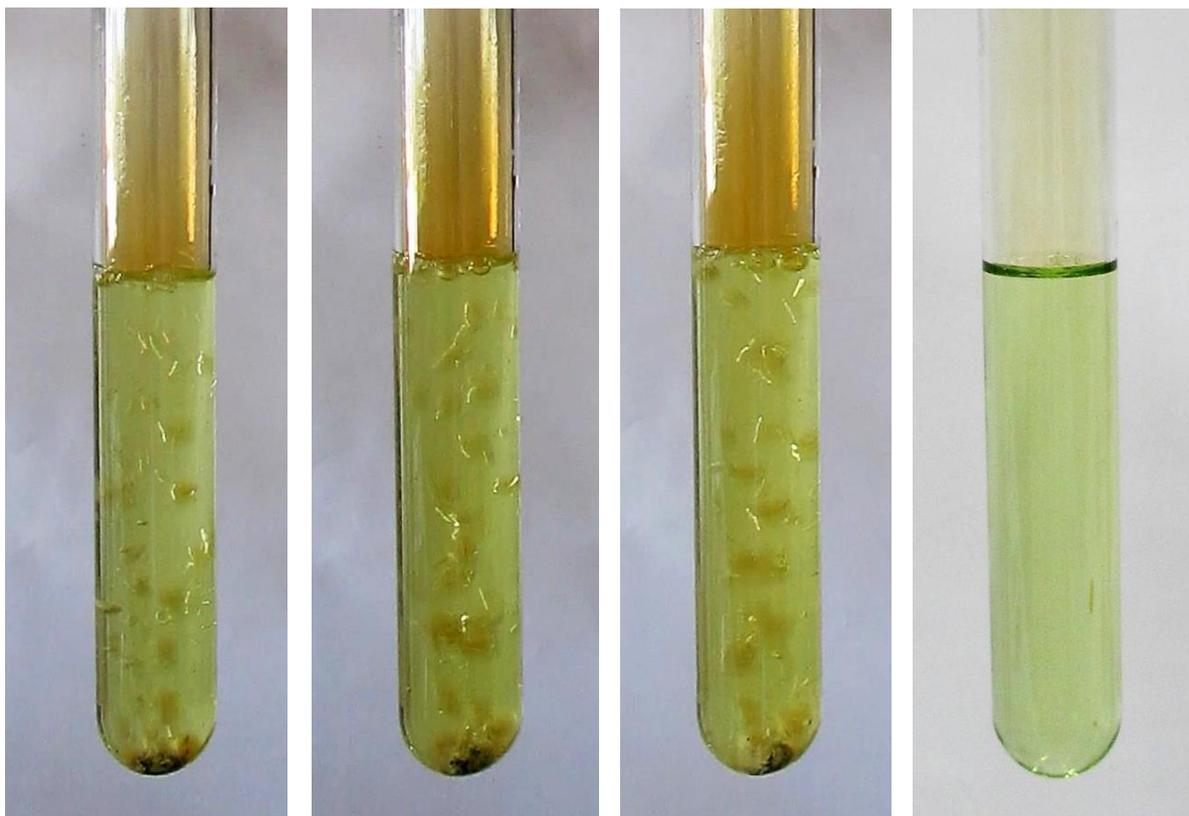


El color del Tm^{+3} es bastante intenso en la disolución con HNO_3 , a causa del NO_2 retenido, mientras que al emplear una disolución de H_2SO_4 el color verde es tan pálido que apenas es perceptible, a pesar de que en ambos casos he usado una cantidad análoga de tulio (aunque en el ácido sulfúrico he disuelto una cantidad menor, de 0.4g de tulio, por unos 0.6g que he disuelto en el ácido nítrico). De cualquier forma es fundamental poner un fondo blanco para apreciar bien el color, porque si utilizamos un fondo negro el color no se aprecia de forma adecuada. El $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ puede disolverse en agua hasta un porcentaje del 67.9% a 25°C , por lo que podemos considerarlo perfectamente soluble¹⁴. El color de la disolución resultante se debe al acuocomplejo correspondiente del tulio que, como ocurre con los lantánidos desde el disprosio al lutecio¹⁵ es de tipo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ y permite incluir hasta ocho moléculas de agua, por lo que tenemos $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color verde pálido. Para que el color pardo anaranjado del NO_2 que se libera en el seno de las aguas madres no interfiera con el del tulio (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.

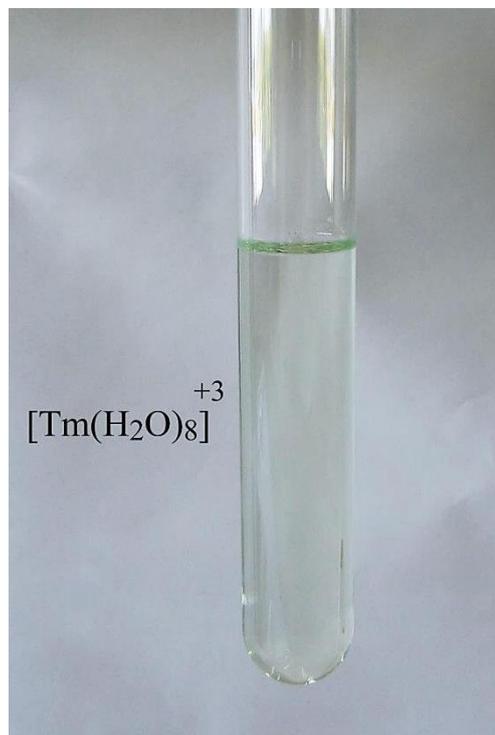


¹⁴ Haynes, W.M.(2016–2017). Handbook. Op.cit. 5-172.

¹⁵ Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 2, pp: 129-145.



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 $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ es verde pálido y aunque era bastante intenso a causa del NO_2 retenido., tras unas horas apenas se aprecia el tono. Al igual de lo que ocurre con otras concentraciones de los lantánidos, el color se intensifica a medida que la concentración aumenta, tal y como ocurre al dejar que se evapore una cantidad para obtener el $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de un color que se describe en la bibliografía como blanco amarillento y blanco grisáceo¹⁶ o incluso como verde¹⁷. 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 tulio y el óxido.



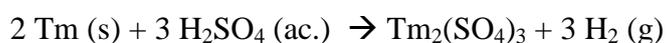
¹⁶ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 429.

¹⁷ <https://www.mseshop.com/products/mse-pro-thulium-nitrate-pentahydrate-tmno-sub-3-sub-sub-3-sub-5h-sub-2-sub-o-99-95-3n5?variant=39837201629242> Consultado el 22/06/2024.

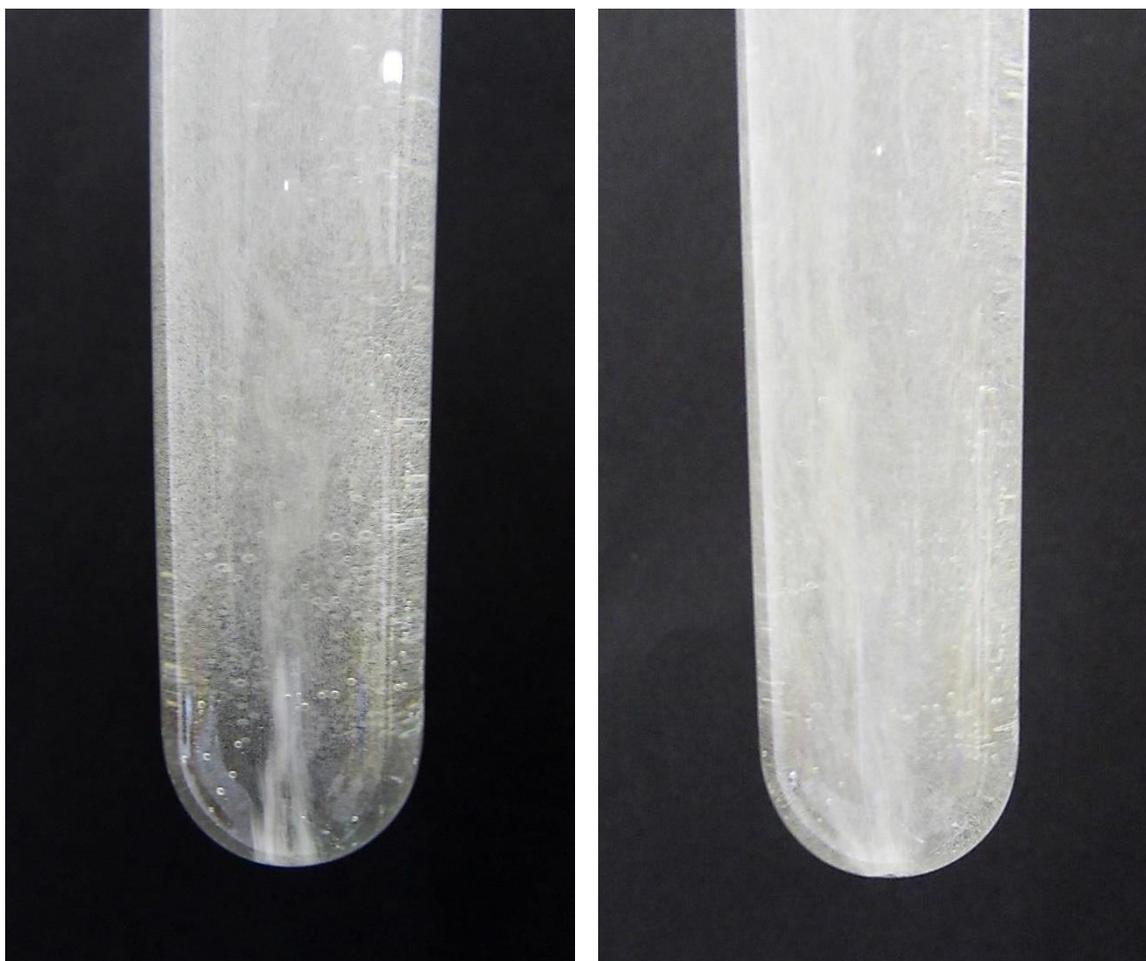
D) DISOLUCIÓN DEL TULIO EN H₂SO₄

La disolución del tulio metálico en ácido sulfúrico diluido a una concentración de un 30% en volumen se desarrolla sin ningún problema. El color de la disolución es muy pálido respecto al que se obtiene a partir de la disolución con ácido nítrico. Al igual que ocurría con el HNO₃ se produce gran cantidad de burbujas, en este caso de H₂, lo que facilita seguir la reacción. El estallido de la emisión de burbujas es tan rápido que no he tenido ocasión de fotografiar esa fase, ni siquiera en el vídeo he encontrado un fotograma útil. Una vez que se ha disuelto el tulio y las burbujas desaparecen, la disolución se aclara y ofrece un color verde tan sutil que no se aprecia en las fotografías que incluyo.

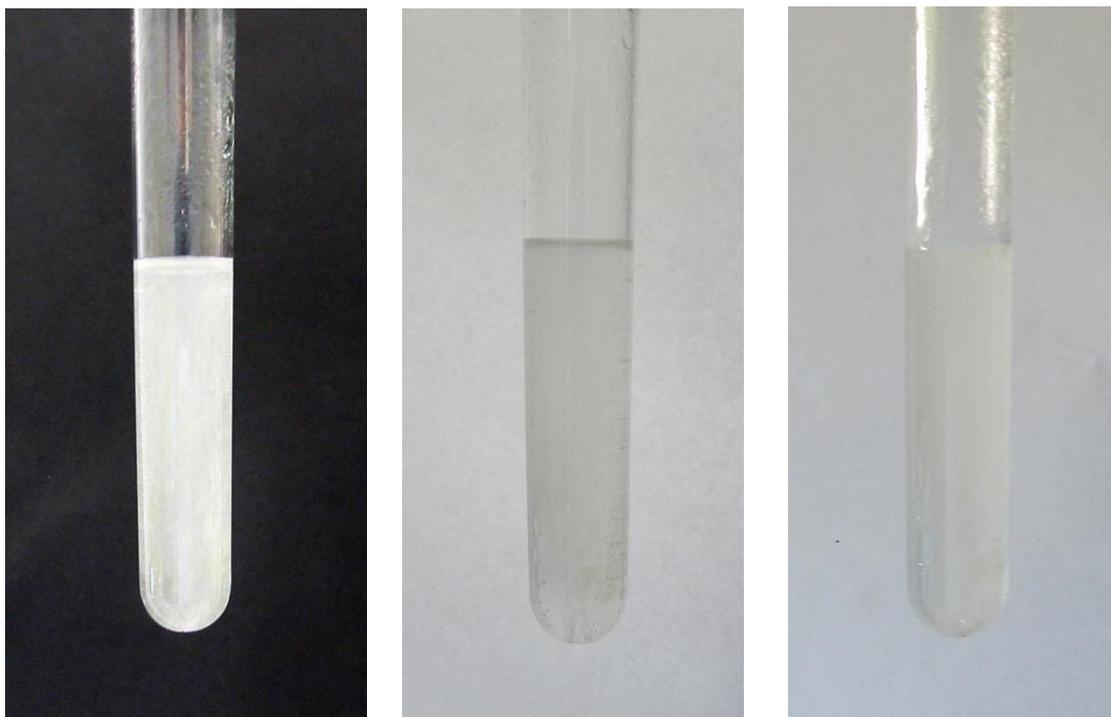
La reacción que se produce es¹⁸:



Aquí podemos ver imágenes del proceso:



¹⁸ Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. Op.cit. p. 749.



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 $Tm_2(SO_4)_3$ que está en disolución precipitará a medida que se evapora el agua, calentando posteriormente para que el H_2SO_4 se elimine¹⁹ por ebullición y descomposición a la temperatura de $337^\circ C$ mientras que el $Tm_2(SO_4)_3$ permanece estable hasta temperaturas mucho más altas²⁰. 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. Sin embargo 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 disolución del Tm^{+3} en el ácido sulfúrico para formar los precipitados con los aniones carbonato, oxalato y sulfuro, así como el hidróxido a partir del cual obtendré el óxido.

Hay que considerar la posible aparición de un equilibrio complejo entre el $Tm_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ precipitado y el Tm^{+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 sulfato²¹, lo que sugiere incluso forzar la precipitación acidificando la disolución por adición de H_2SO_4 .

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

²⁰ Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System. p. 25

²¹ Das, G. et al. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. J. Chem. Thermodynamics, 131, pp: 49-79, p. 63.

E) NITRATO Y SULFATO DE TULIO

Los colores de las sales²² $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, según el libro de Dale Perry, son blancuzcos y en ningún lugar se refiere esa especie de “sombra verde pálida” que se aprecia en los compuestos del tulio. El color del nitrato se describe como *off-white*, es decir blanco crudo, blanco grisáceo o blanco amarillento, mientras que el del sulfato se registra como blanco. 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.

Los compuestos del tulio son eminentemente blancos, pero resulta innegable cuando se trabaja con ellos, que dependiendo de la luz y del ángulo de visión, presentan una tenue sombra verde pálido que resulta muy difícil captar con la cámara, pero que está ahí.

La formación del $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ hidratado se puede ver por la formación de un sólido higroscópico, de color blanco con cierto tono amarillento, que se forma al llevar a sequedad la disolución. Es importante no calentar en exceso porque puede descomponerse a una temperatura relativamente baja²³ y de hecho, al calentar la disolución del nitrato en el vidrio de reloj, sobre rejilla de amianto y a la llama del mechero de alcohol, tuve que retirar la fuente de calor porque se formaban pompas que al restallar dejaban escapar el gas marrón de NO_2 .

Vemos unas imágenes del nitrato de tulio formado con dos fondos distintos:

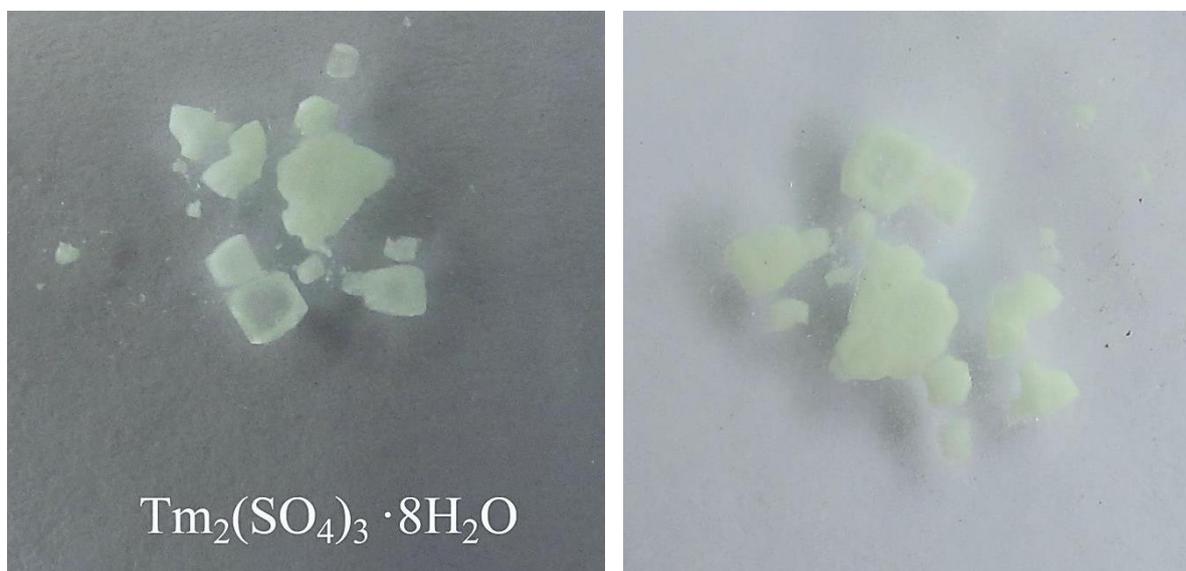


²² Para la hidratación y color de ambas sales: Perry, D.L. Op.cit. p. 429-430.

²³ Curiosamente no he encontrado la temperatura de descomposición del nitrato de tulio (III) en los manuales habituales como el Handbook of Chemistry and Physics de W. M. Haynes ni en el Handbook of Inorganic Chemistry de Dale L. Perry.

Para obtener el sulfato repetiré el mismo proceso. Como indiqué en el artículo del holmio, en todos estos procesos de cristalización estoy obviando una cuestión fundamental, siendo algo poco práctico desde el punto de vista de la educación media. La influencia del pH es importante a la hora de considerar qué especie catiónica tenemos en disolución, dado que se relaciona con la concentración de sulfatos en el medio, lo que abre el abanico de posibles cationes tipo Tm^{+3} , $[Tm(SO_4)]^{+1}$ e incluso aniones como $[Tm(SO_4)_2]^{-1}$ que aparecen en ambientes con alta concentración de sulfatos. Aunque a la hora de la cristalización del $Tm_2(SO_4)_3$ 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.

En este caso, ha precipitado el sulfato de tulio (III) sin necesidad de llevar a sequedad, formando cristales de color verde pálido, como vemos a continuación:



Aunque ya había obtenido los cristales anteriores, llevé a sequedad el resto de las aguas madres en el vidrio de reloj. En este caso se produjo un denso humo blanco causado por la evaporación paulatina del mismo, que cursa con descomposición parcial²⁵ a partir de 340°C a SO_3 (una descomposición térmica que se logra de forma completa a temperaturas mucho más altas²⁶). 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.

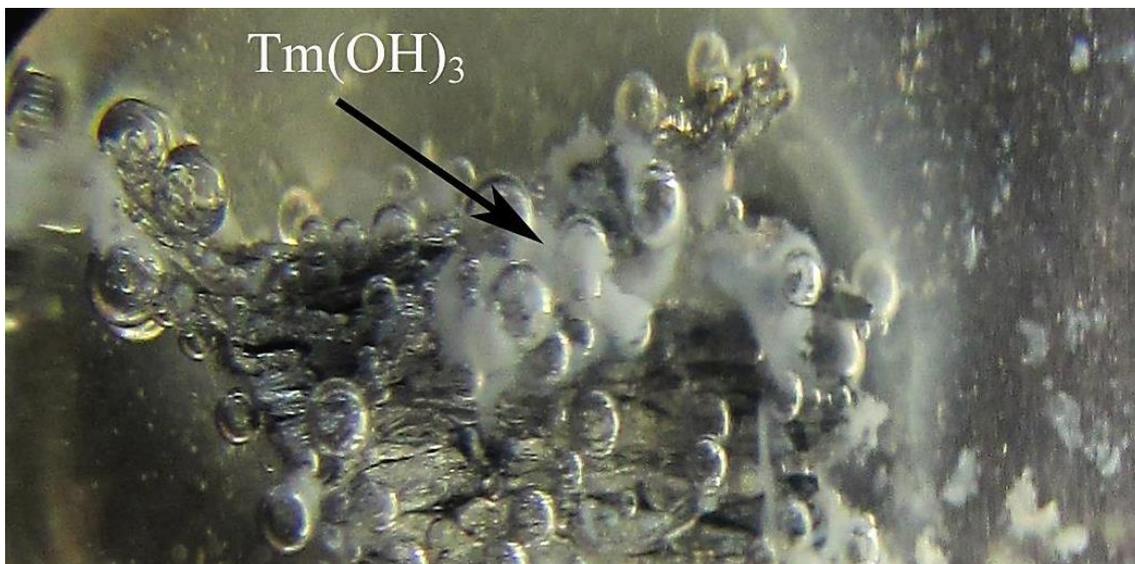
²⁴ Han, K. (2020). Characteristics of Precipitation of Rare Earth Elements with Various Precipitants. *Minerals*, 10, 178. p. 2.

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.

F) ACIDEZ DEL ACUOCOMPLEJO DE TULIO

A modo de calco directo del artículo del erbio, recordemos que el catión Tm^{+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 radio²⁷. Así el Tm^{+3} acaba descomponiendo al agua y formando el hidróxido²⁸ a un pH prácticamente neutro:



La reacción de formación cuantitativa del $Tm(OH)_3$ se produce a $pH=6.4$ ²⁹, uno de los más bajos para los metales lantánidos³⁰. De esta manera primero se produce la reacción rédox entre el agua y el metal, formándose Tm^{+3} como acuocomplejo $[Tm(H_2O)_8]^{+3}$ de color verde pálido. 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 tulio el resultado final de la hidrólisis es el $Tm(OH)_3$ de color blanco³¹. Como indicaré más tarde, al precipitar y dejar secar los hidróxidos hidratados, se aprecia tal vez de forma subjetiva, un tono verde muy pálido según el ángulo con el que se mire.

²⁷ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p. 1193.

²⁸ Cotton, F.A., op.cit. p. 1193.

²⁹ Moeller, T. Op.cit. p. 91.

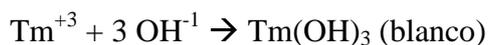
³⁰ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo. p. 629.

³¹ Perry, D.L. Op.cit. p. 429.

G) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE TULIO

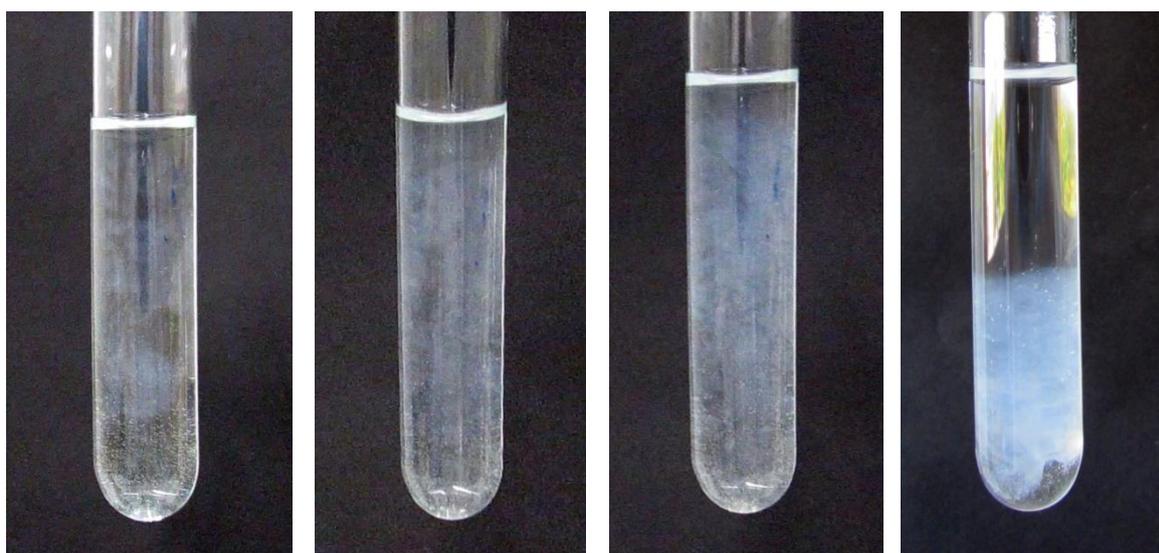
a) Con NaOH en tubo de ensayo

Para obtener el hidróxido de tulio (III) hidratado repetiré el ensayo que llevé a cabo con el holmio, de modo que añadiré unas gotas de la disolución del metal en ácido sulfúrico, donde está como catión $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+3}$ de color verde pálido, 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 Tm^{+3} se forma rápidamente una niebla de aspecto gelatinoso que se va acumulando en la parte inferior. El color, la textura y el aspecto general del $\text{Tm}(\text{OH})_3$ recién formado es idéntico al del $\text{Ho}(\text{OH})_3$, de manera que hubiese podido intercambiar las imágenes sin que hubiera sido capaz de reconocer uno u otro compuesto a la vista. 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 tulio, partiendo de un medio ácido sigue la reacción habitual:



El libro de D. L. Perry describe al hidróxido de tulio (III) como un precipitado de color blanco³². Al precipitar es de aspecto gelatinoso, es de hecho un hidróxido hidratado, pero no se trata de un óxido hidratado³³, tal y como ocurre con los lantánidos en general, como ya remarqué en el artículo del erbio.

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



³² Perry, D.L. Op.cit. p. 429

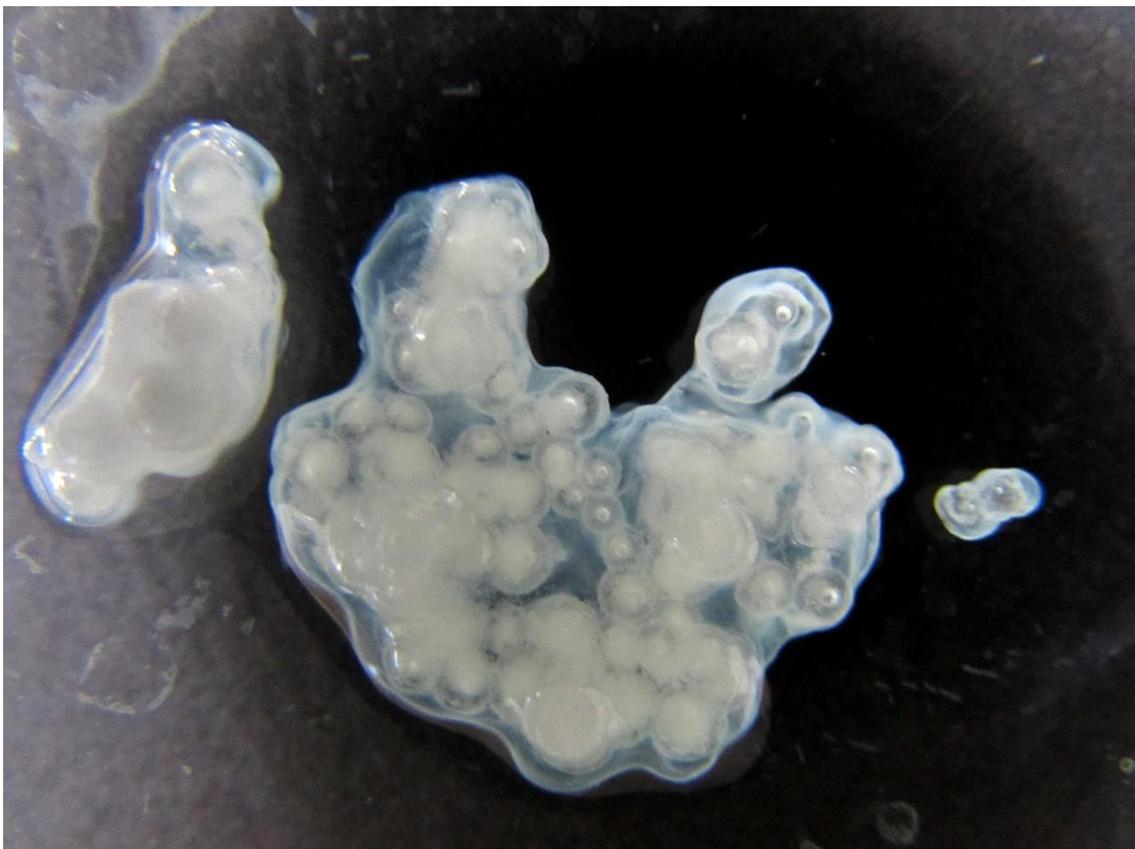
³³ Cotton, F.A. op.cit. p. 1191.

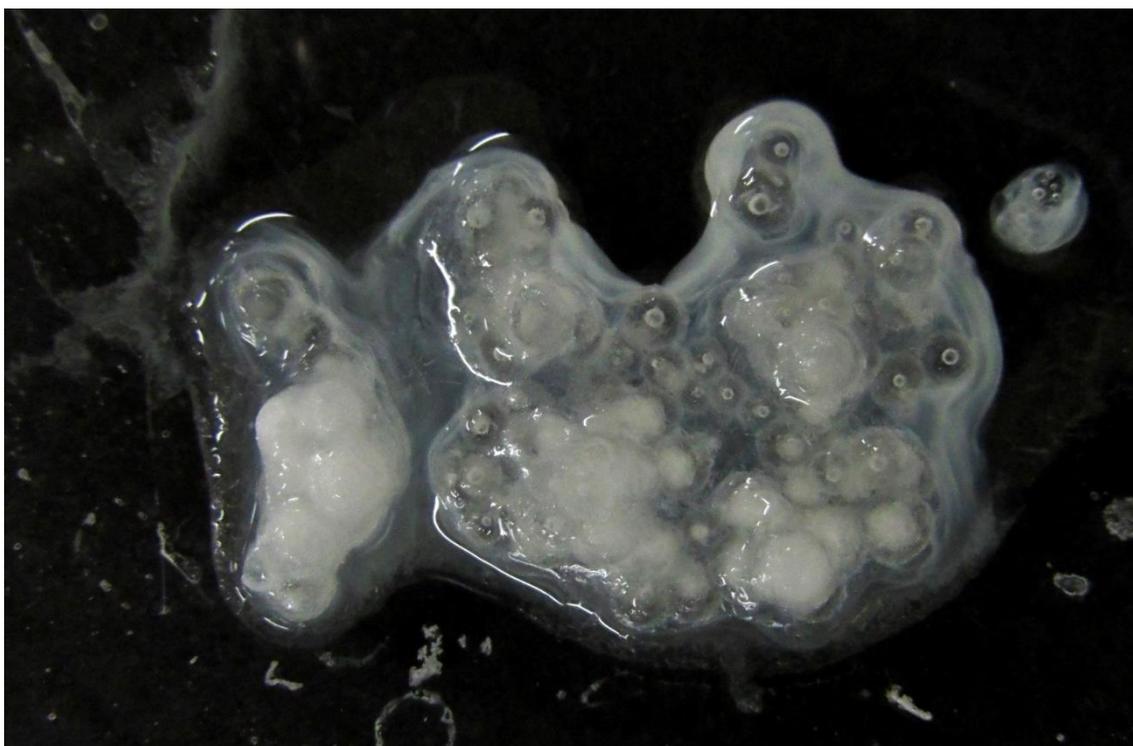




b) Con NaOH en vidrio de reloj

En esta opción, echo unas bolitas de sosa en un poco de la disolución ácida del Tm^{+3} de manera que el hidróxido se forma poco a poco, a medida que se va disolviendo el NaOH. En este caso, el $Tm(OH)_3$ tiene el mismo aspecto gelatinoso que se ve en el tubo, y va extendiéndose desde las bolitas de sosa hacia afuera. En todo momento el color del hidróxido es blanco como puede verse con o sin flash.





b) Con NH_3 (ac.)

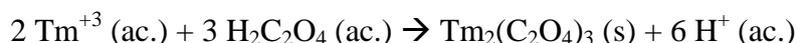
En este caso, sobre un poco de disolución de amoníaco se añaden unas gotas de la disolución ácida de Tm^{+3} , formándose un precipitado denso y gelatinoso correspondiente al hidróxido de tulio (III) que es idéntico al que obtuve con el holmio.





H) OXALATO DE TULIO

La precipitación del Tm^{+3} al ser añadido en una disolución concentrada de ácido oxálico es un método de separación cuantitativa propio de los lantánidos³⁴. En este caso he añadido con un gotero pequeñas cantidades de la disolución del tulio sobre la disolución del ácido oxálico en agua destilada. El oxalato de tulio (III) precipita en forma de niebla, lentamente, en forma de un precipitado blanco que es bastante compacto. Es la vía más importante para obtener óxidos en los lantánidos³⁵, y por descomposición térmica del oxalato, permite obtener el óxido de tulio (III). Al añadir las primeras gotas de la disolución ácida con el Tm^{+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 que al principio es difusa, pero que se va al fondo con rapidez. El producto de solubilidad del oxalato de tulio (III) debe estar, interpolando³⁶, en torno a $9.25 \cdot 10^{-31}$, siguiendo los datos del artículo de Chung Dong-Yong, que da valores de K_{ps} de $9.5 \cdot 10^{-31}$ para el oxalato de iterbio (III) y de $9 \cdot 10^{-31}$ para el oxalato de erbio (III). De esta manera tenemos una precipitación cuantitativa del tulio. 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 Tm^{+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 como³⁷:



En condiciones neutras o básicas se pueden producir mezclas entre sales con diferentes aniones³⁸, con el oxalato $[C_2O_4]^{-2}$ y el $[HC_2O_4]^{-1}$. Además, el $Tm_2(C_2O_4)_3$ 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. Perry³⁹ se da la forma $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6 H_2O$, pero hay discrepancias respecto al número de moléculas de agua⁴⁰ y en la información de suministros⁴¹ a veces aparece simplemente como $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$, algo común a los oxalatos de los lantánidos⁴². El color del oxalato de tulio (III) es descrito en el libro de Dale L. Perry como un polvo blanco verdoso⁴³, aunque en ningún momento ese color verde se aprecia de forma constante, más allá de una sombra verdosa que da la

³⁴ Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

³⁵ Ibídem, p. 1192.

³⁶ 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.

³⁷ Ibídem. Ver el conjunto de equilibrios del diprótico y de la formación de los complejos y precipitado.

³⁸ Cotton, F.A., op.cit. p. 1192.

³⁹ Perry, D.L. Op.cit. p. 198.

⁴⁰ Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.

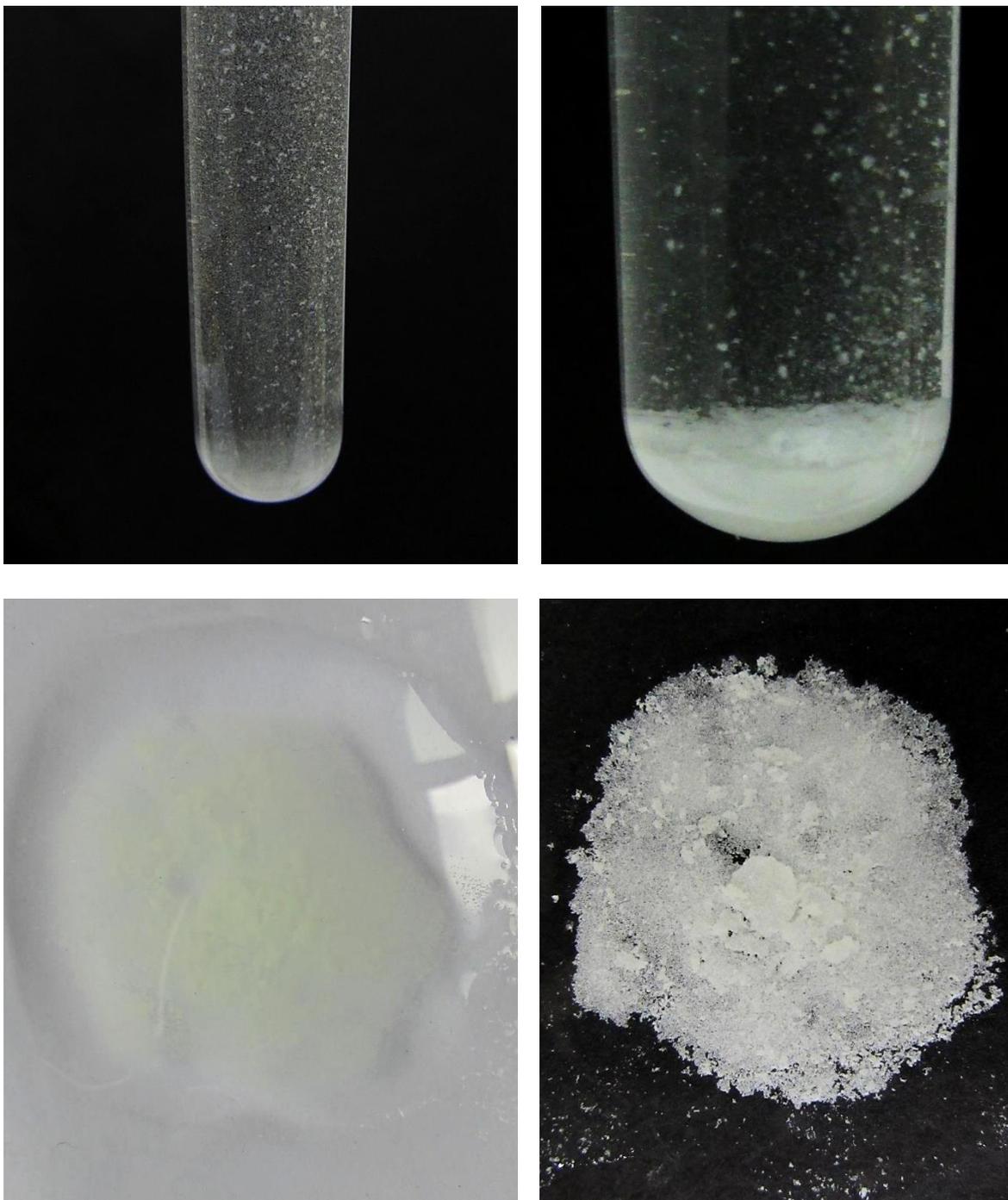
⁴¹ [https://www.attelements.com/thulium-order/thulium-oxalate-hydrate-tm2\(c2o4\)3.xh2o.html](https://www.attelements.com/thulium-order/thulium-oxalate-hydrate-tm2(c2o4)3.xh2o.html)

⁴² Cotton, F.A. op.cit. p. 1192.

⁴³ Perry, D.L., op.cit. p. 430.

sensación de adivinarse cuando se observa en según qué ángulos. En este sentido el color es blanco, tal como indican otras referencias⁴⁴, aunque a veces cuando miramos los compuestos sobre un fondo blanco se aprecie una tonalidad verdosa elusiva.

En las siguientes imágenes se presenta parte del proceso de precipitación del $Tm_2(C_2O_4)_3$ hidratado, que no es tan vistoso como en otros casos.



⁴⁴ Nelson, C. A., Anderson, R. W., Fink, C. R., Tse, A., Fretague, W. J. (1970). Thulium Oxide for Thermal Source Applications. Estados Unidos: U.S. Atomic Energy Commission, Technical Information Service. p.4.

I) OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE TULIO

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 tulio por descomposición térmica del oxalato. El $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se deshidrata al ser calentado al aire, perdiendo primero el agua hasta quedarse como $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y finalmente perder también ambas moléculas⁴⁵. La deshidratación del oxalato de tulio comienza a partir de los 55°C obteniéndose el dihidrato a partir de los 195°C y eliminándose posteriormente esas dos moléculas de agua entre las temperaturas de 335°C y 730°C, que es cuando queda anhidro. En la tesis de K. C. Pyles se indica que a los 600°C se tiene el oxalato anhidro para el tulio a partir del pentahidratado⁴⁶. A partir de los 620°C hasta los 800°C hay un proceso de descomposición que acaba generando el Tm_2O_3 ⁴⁷.

Por descomposición del oxalato de tulio (III)

En este caso la formación del óxido de tulio (III) por descomposición del oxalato se ha producido sin cambios inesperados de color. Al principio he usado la llama del mechero de alcohol introduciendo el oxalato de tulio (III) en un tubo de ensayo, pero después he completado el proceso a la llama de butano. Una vez obtenido el Tm_2O_3 , de color blanco⁴⁸, he comprobado que sus partículas son atraídas por un imán de neodimio, dado que el tulio y el óxido de tulio (III) son paramagnéticos⁴⁹. El libro de Dale Perry reseña que el color del óxido es «blanco con un matiz verdoso», matiz que se puede ver cuando el material es denso y tiene una superficie irregular donde se forman sombras según el foco de luz.

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 análoga⁵⁰. Es interesante comparar esta cadena con la dada por V. A. Sharov⁵¹.



⁴⁵ 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.

⁴⁶ Pyles, K.C. (1970). Studies of Rares Earth Acid Oxalates. Masters Theses. 4022. p. 36. <https://thekeep.eiu.edu/theses/4022>

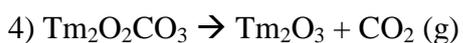
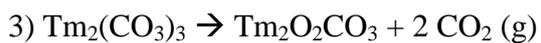
⁴⁷ Ibídem, p. 18.

⁴⁸ Perry, D.L., op.cit. p. 430.

⁴⁹ So, B., She, J., Ding, Y., Miyake, J., Atsumi, T., Tanaka, K., Wondraczek, L. (2019). Magnetic properties and photoluminescence of thulium-doped calcium aluminosilicate glasses. Optical Materials Express, 9, 11, pp: 4348-4359.

⁵⁰ 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.

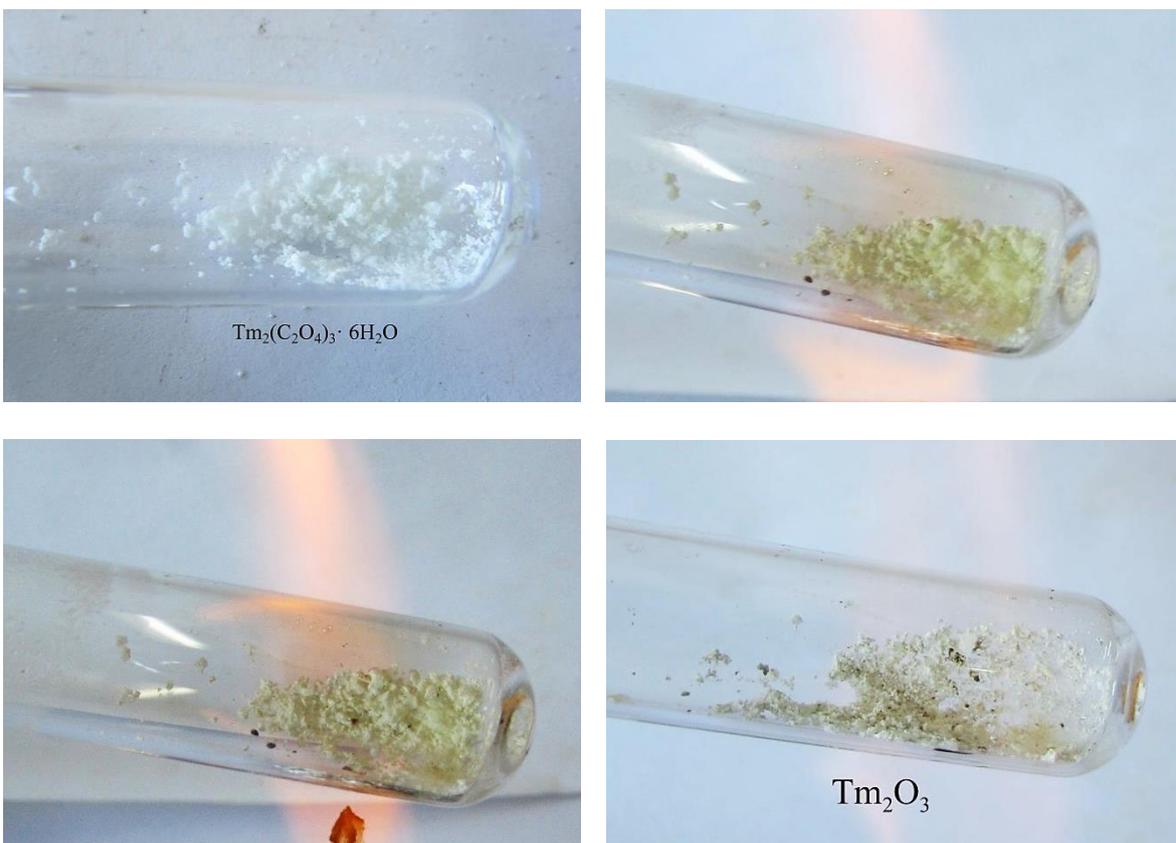
⁵¹ Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Op.cit. p. 633.



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.

Como ya he explicado, para calentar el oxalato he decidido hacerlo poco a poco, primero exponiéndolo al fuego del mechero de alcohol y a través del amianto, para posteriormente pasarlo a un tubo y calentarlo directamente a la llama, antes de exponer el producto directamente a la llama de butano. El color blanco del compuesto de partida amarillea a medida que se va descomponiendo, quedando un Tm_2O_3 de color amarillento volviendo al color blanco (con un tinte verdoso) al alcanzar la temperatura ambiente⁵².

Vemos algunas de las imágenes del proceso, comenzando con la primera donde tenemos el $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de color blanco. Tras un calentamiento en llama de alcohol de una media hora y apenas unos cinco minutos a la llama de butano, se comprueba el color amarillo que adquiere brevemente el compuesto, antes de quedar de nuevo blanco.



⁵² Perry, D.L., op.cit. p. 430.

Por descomposición del nitrato de tulio (III)

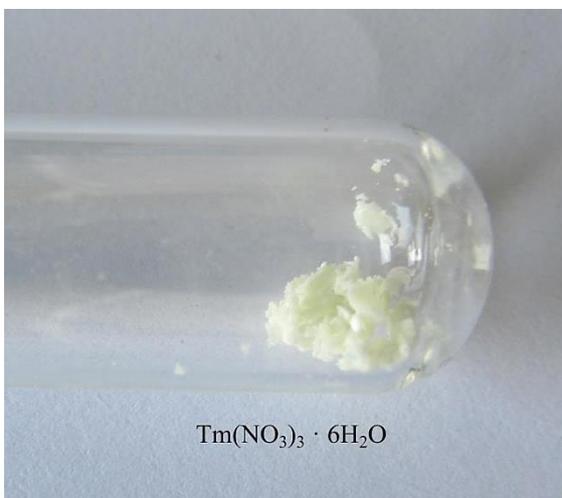
La obtención del óxido de tulio (III) por descomposición del nitrato de tulio (III) se produce a una temperatura⁵³ entre 560°C⁵⁴ y 600°C⁵⁵. El proceso supone la deshidratación progresiva del nitrato y la formación no estequiométrica de $TmO_x(NO_3)_y$ de forma análoga a lo que sucede con los compuestos del holmio y del iterbio, para acabar finalmente formando el Tm_2O_3 en torno a los 580°C. En la descomposición del nitrato se emiten NO , NO_2 y N_2O_5 que escapan al ser gaseosas⁵⁶.

La cadena de reacciones sería similar a la propuesta por B. A. Balboul para la descomposición de los nitratos de holmio y de iterbio:



Podemos seguir fácilmente el proceso de descomposición del nitrato $Tm(NO_3)_3$ hidratado en el laboratorio gracias a la formación del NO_2 de color naranja, que escapa al aire dentro de la campana. Al ir calentando, poco a poco la emisión del óxido de nitrógeno NO_2 cesa y obtenemos el óxido de tulio (III) de color blanco en la parte inferior del tubo. Este compuesto es de color blanco, aunque en sus sombras hay cierta tonalidad verde que sólo se ve de forma fugaz. Como el el nitrato es muy soluble⁵⁷ en agua he comprobado que el compuesto resultante es insoluble, de modo que no cabe duda de que tenemos el Tm_2O_3 .

Vemos aquí el proceso de descomposición del nitrato de tulio:



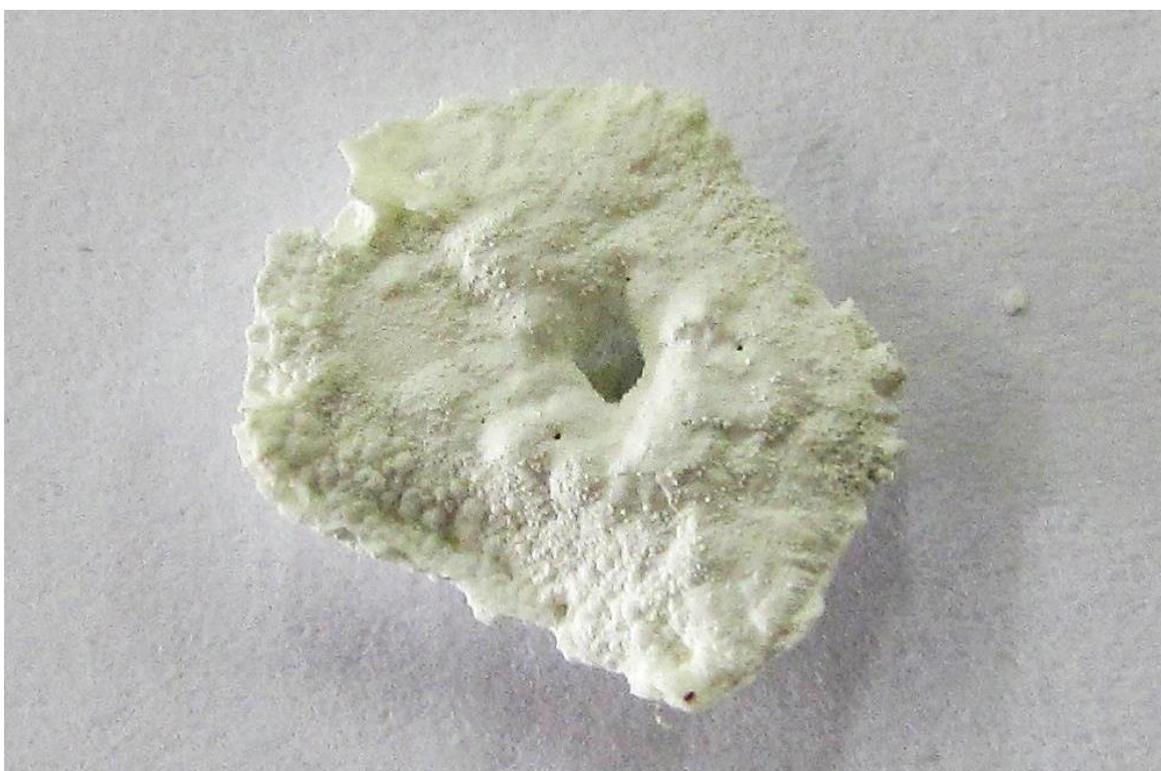
⁵³ No he encontrado la temperatura concreta a la que se descompone el nitrato de tulio para dar el óxido de tulio (III), pero debe estar entre los dos valores determinados por B. Balboul, para las descomposiciones análogas del nitrato de holmio (III) y del nitrato de iterbio (III).

⁵⁴ Balboul, B.A. (2000). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. Thermoanalytical studies. Powder Technology, 107, 1-2, pp: 168-174.

⁵⁵ Balboul, B.A. (2004). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated ytterbium nitrate: thermoanalytical studies. Thermochimica Acta, 419, 1-2, pp: 173-179.

⁵⁶ Para las posibles reacciones, ver sendos artículos de B. A. Balboul, aunque se centren en elementos diferentes. Las reacciones para nuestro elemento sería análogas.

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

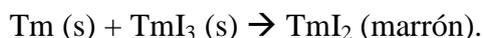


J) OBTENCIÓN DEL YODURO DE TULIO (III)

En este caso he decidido emplear un método diferente para obtener el haluro de muestra para el lantánido, el yoduro de tulio (III), y me he encontrado con una reacción fascinante, rápida y colorida que se ha convertido, en mi opinión, en la más atractiva de todas las que me ha ofrecido el tulio en este artículo. Entiendo que el TmI_3 que se obtiene es tan sólo un recubrimiento sobre las virutas del metal, pero como el espíritu que subyace a mis artículos es el de un fotógrafo de safari, cuyo objetivo se satisface al captar la presencia de un compuesto esté más o menos puro, basta para cumplir su función pedagógica.

El yoduro de tulio (III) es un polvo de color amarillo e hidróscopico⁵⁸ mientras que el yoduro de tulio (II) es de color negro⁵⁹, que puede aparecer al calentar tulio metálico con TmI_3 como señalaré en breve⁶⁰. Habitualmente la síntesis de los haluros de los lantánidos se logra a partir de la ruta del «cloruro de amonio»⁶¹ que tiene la ventaja de ser común para los lantánidos y permite obtener cloruros anhidros, pero en este caso voy a usar un método diferente para obtener TmI_3 .

Para obtener el TmI_3 calentaré 0.37 g de Tm con una cantidad ligeramente en exceso respecto a la estequiométrica de I_2 sólido, utilizando un tubo de ensayo cerrado con una salida hacia un recipiente con agua que sirve de válvula o burbujeador, de modo que no entre el aire pero no haya peligro de explosión. Las reacciones que se producen son las siguientes⁶²:



De este modo, el tulio se va oxidando al principio y pasa a formar el TmI_3 de color blanquecino, para ir posteriormente convirtiéndose en TmI_2 de color marrón y en una menor cantidad de TmI, como recubrimientos sobre los trocitos de tulio metálico, cuyo interior queda intacto⁶³. Sin embargo, la reacción entre la superficie del tulio y el yodo es prácticamente inmediata, sin que se precise calentar, y el metal brillante se recubre de una capa de color marrón de TmI_2 nada más mezclar los dos elementos como vemos en las siguientes imágenes.



⁵⁸ Perry, D.L., op.cit. p. 429.

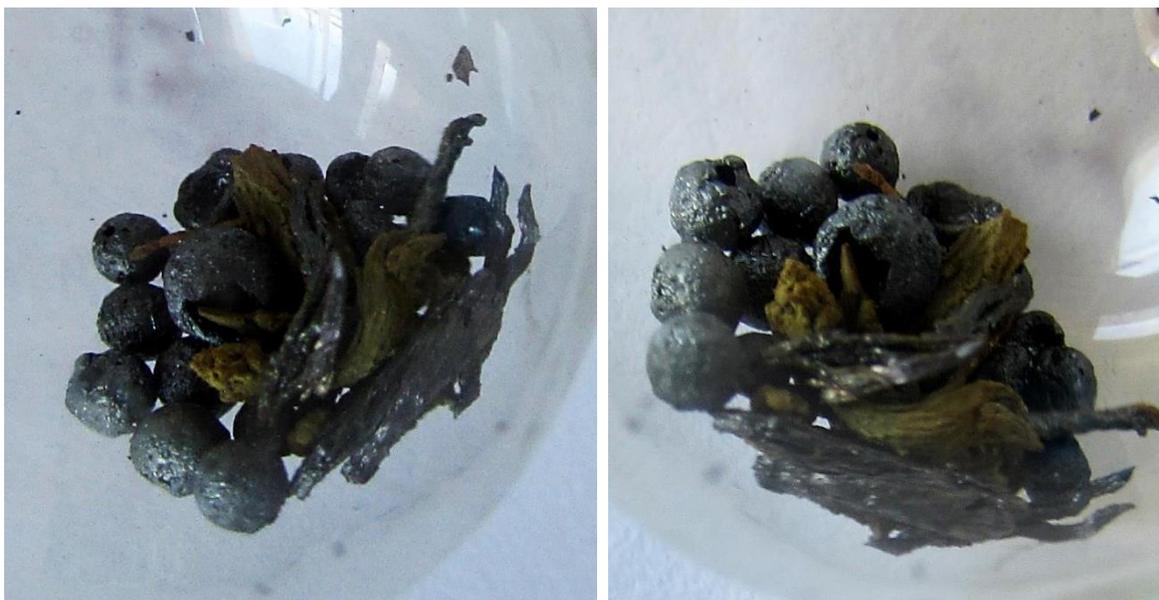
⁵⁹ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-91.

⁶⁰ Fagin, A.A., Bukhvalova, S.Yu., Kuropatov, V.A., Bochkarev, M.N. (2023). Monovalent Thulium. Synthesis and Properties of TmI. *Koordinatsinnaya khimiya*, 49, 5, pp: 303-307.

⁶¹ 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.

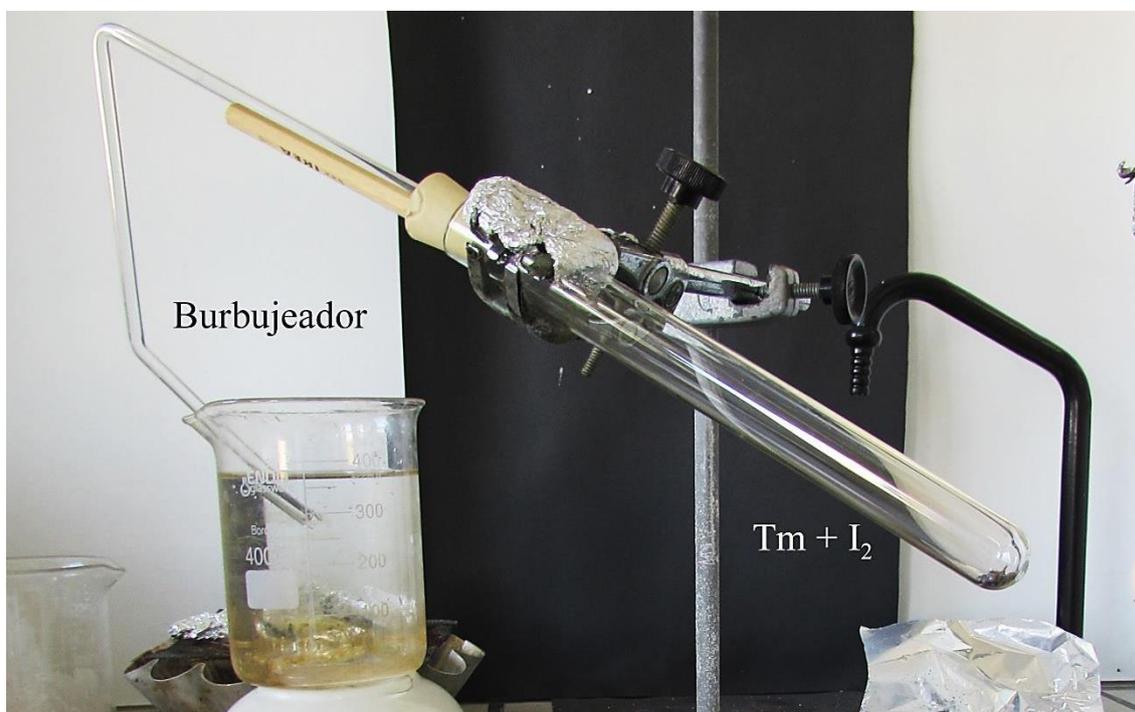
⁶² Werner, D., Badea, D., Schönzart, J., Eimermacher, S., Bätz, P., Wickleder, M., Zegke, M. Facile Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of UI_3 and Lanthanoid Iodides. *Chemistry*, 2022, Nº 4, p. 1672-1678. https://mdpi-res.com/d_attachment/chemistry/chemistry-04-00108/article_deploy/chemistry-04-00108-s001.zip?version=1670398669

⁶³ Fagin, A.A. et al. Op. cit. p. 303.

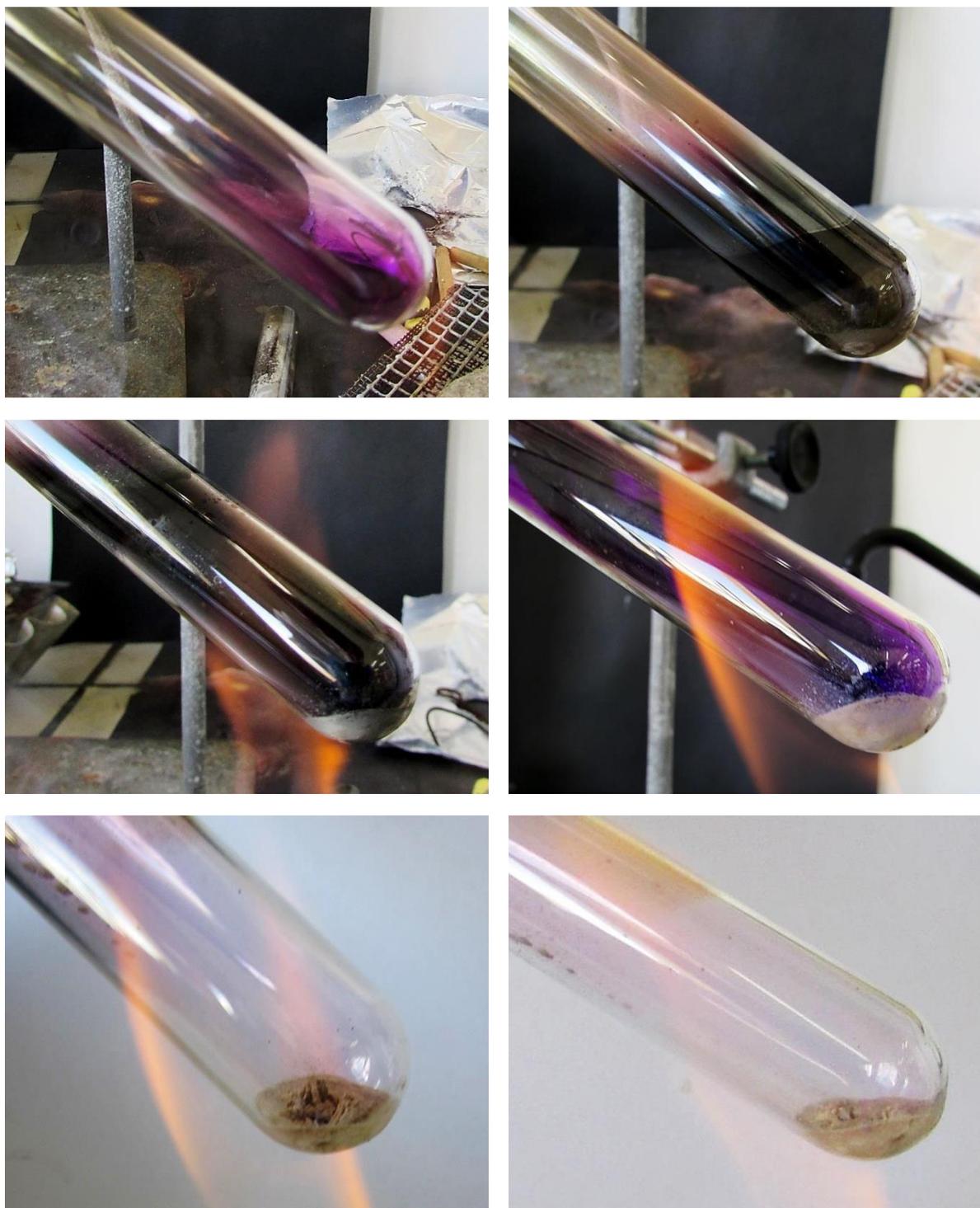


Desde el principio un color marrón amarillento recubriendo los hilos de tulio metálico. Cuando calentamos el tubo, la reacción es rápida, formándose primero el gas violeta del yodo por sublimación, seguido de la aparición de un sólido de color beige claro en el fondo⁶⁴, correspondiente al TmI_3 , que se va oscureciendo a medida que pasa el tiempo hasta formar un compuesto marrón en el que hay una mayor proporción de TmI_2 .

Vemos una imagen del montaje y la serie de fotografías:



⁶⁴ Werner, D. et al. Op.cit. (Supporting Information) p. 22.



En estas imágenes se ve muy bien el TmI_3 de color beige que se ha formado sobre el Tm metálico, que queda como soporte del yoduro formado. Sin embargo, este yoduro, reaccionará con el metal para formar lentamente TmI_2 que posee un color más oscuro. En las páginas siguientes vemos las diferencias entre ambos compuestos, habiéndose obtenido en realidad mezclas en donde el color nos indica cuál es el producto mayoritario. Vemos una serie de fotografías.



TmI_3
(beige, blanco amarillento, amarillo)



TmI_2
(marrón oscuro, negro)



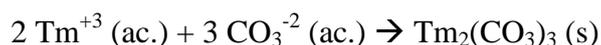




K) CARBONATO DE TULIO (III)

El carbonato de tulio es un compuesto insoluble de color blanco roto (“*off-white*”) o blanco según los suministradores⁶⁵. La formación del $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$ se logra sin dificultades añadiendo gotas de la disolución ácida de Tm^{+3} sobre una disolución saturada de Na_2CO_3 en agua destilada⁶⁶. 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 $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 estable⁶⁷. Es lo mismo que ocurre con el carbonato de erbio (III).

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



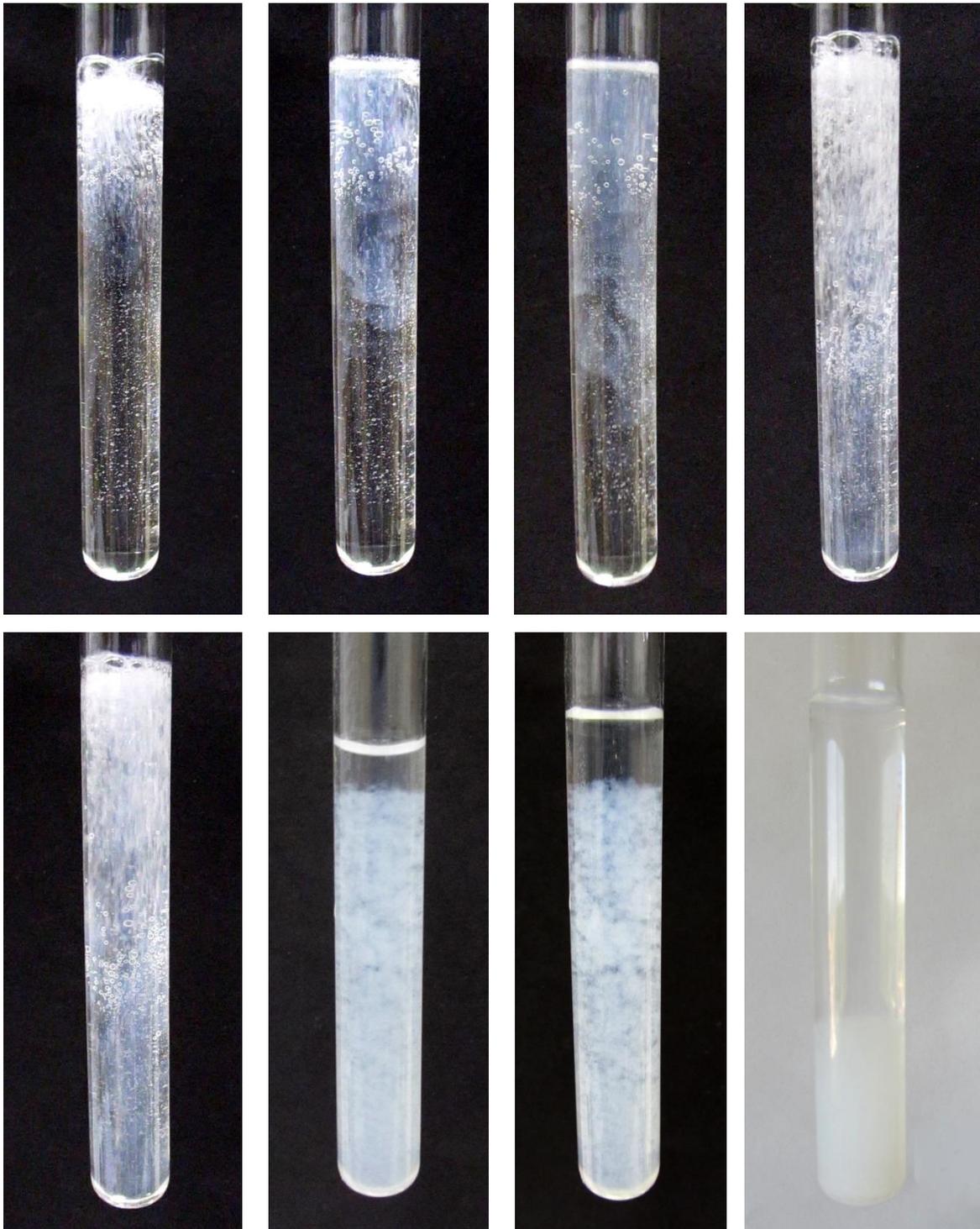
⁶⁵ <https://www.lookpolymers.com/pdf/MV-Labs-TM300-Tm2CO33xH2O-Thulium-carbonate-hydrate.pdf>
<https://www.nanorh.com/product/thulium-carbonate-nanoparticles/> (Ambos consultados el 30/06/24)

⁶⁶ 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.

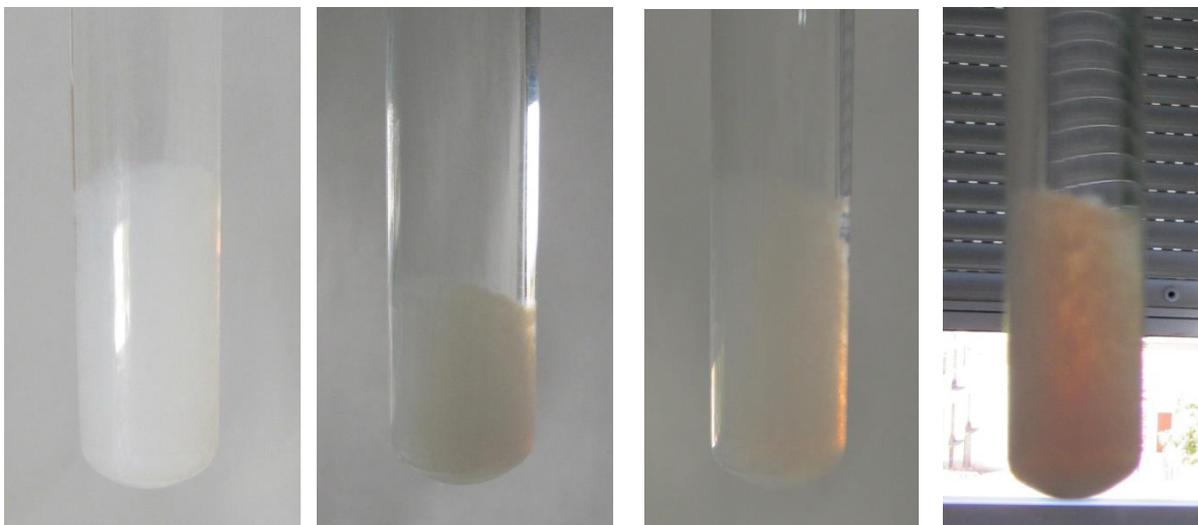
⁶⁷ Sungur, A., Kizilyalli, M. (1983). Synthesis and structure of $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,3$). Journal of the Less Common Metals, 93, 2, pp: 419-423.

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.

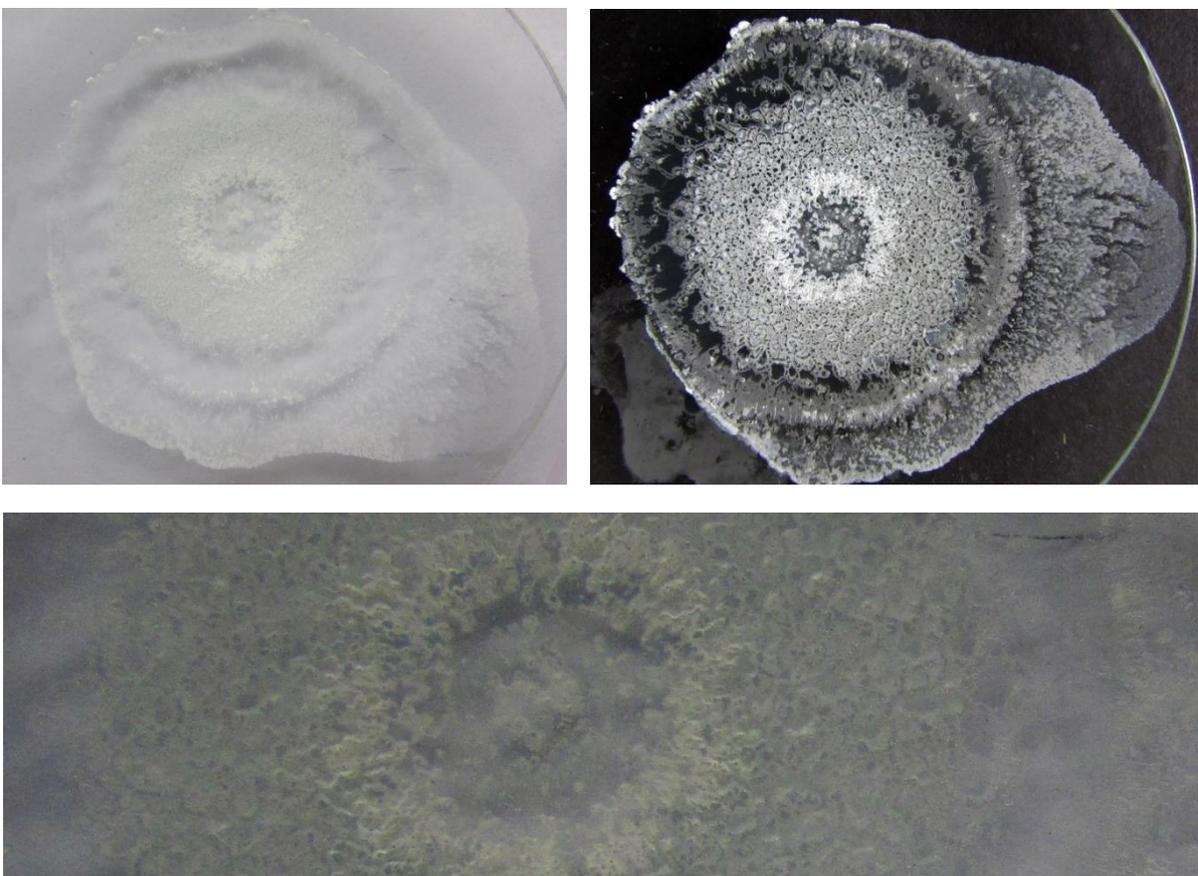
En las siguientes imágenes se presenta el proceso de precipitación del $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$ hidratado.

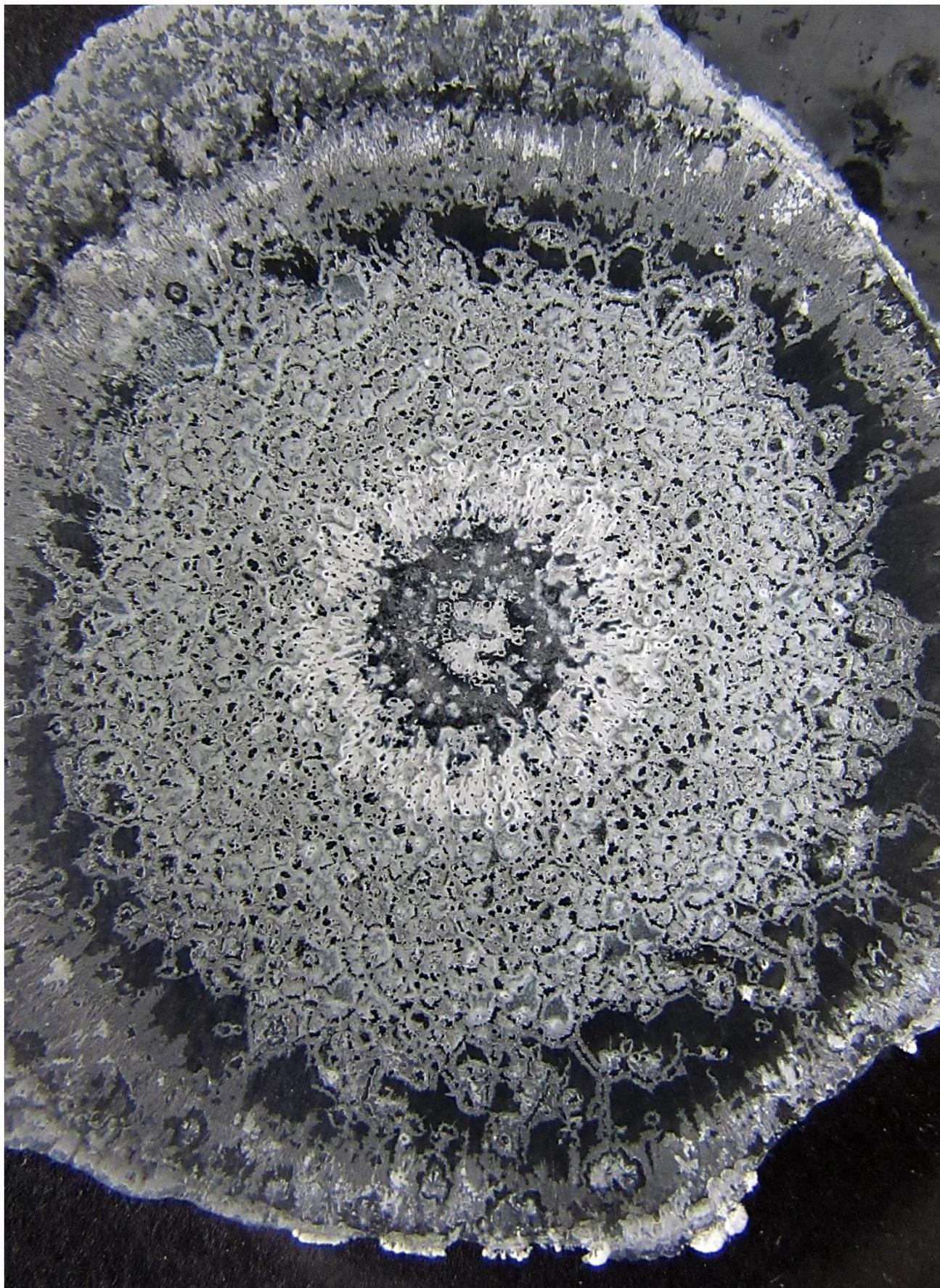


El color del precipitado varía dependiendo de si la luz es reflejada o transmitida. Es interesante comparar el resultado a través de algunas de las imágenes donde el color pasa de ser blanco a rosado, cuando la luz del sol atraviesa el precipitado.



Cuando retiramos las aguas madres sobrenadantes y dejamos secar el carbonato de tulio (III) tenemos el precipitado seco con color blanco. Cuando el fondo es blanco podemos detectar cierto tono verdoso en las sombras del oxalato. He alterado un poco la foto inferior para acentuar el tono verdoso.





L) OBTENCIÓN DEL SULFURO DE TULIO (III)

El sulfuro de tulio (III) se describe como una sustancia de color verde amarillento⁶⁸, mientras que en forma cristalina aparece de un color gris metálico⁶⁹. En cambio algunos suministradores indican que el color es marrón oscuro⁷⁰, por lo que encontramos la misma variabilidad de tonos que en otros lantánidos. De la misma manera que ocurría con otros sulfuros de los lantánidos, la síntesis real del compuesto puro queda lejos de nuestro alcance y lo único que podemos pretender es observar al menos la formación de un compuesto inestable, probablemente no estequiométrico entre el S^{-2} y el Tm^{+3} .

Los cambios observados al poner una escama de Na_2S sobre un poco de disolución ácida de Tm^{+3} procedente de la disolución del metal con ácido sulfúrico son prácticamente idénticos a los observados con el metal holmio. Se va disolviendo S^{-2} , que en parte se libera como H_2S gaseoso (lo que es perfectamente perceptible y obliga a hacer la reacción en vitrina) y a la vez va formando un precipitado que va cambiando de color a medida que pasa el tiempo, transformándose en una sustancia gelatinosa de color blanco amarillento, que se convierte en verdoso y finalmente se vuelve de color verde oscuro, prácticamente negro. Por encima de la escama del sulfuro de sodio se forma paulatinamente una sustancia blanca. La mera sucesión de colores evidencia que hay más de un compuesto y probablemente tengamos sulfuros de tulio 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 Tm_2S_3 es insoluble en agua, aunque sí se solubiliza en medio ácido⁷¹. A medida que el pH va subiendo por la emisión de H_2S aumenta la posibilidad de que vaya precipitando el sulfuro de tulio (III) alrededor de la escama de Na_2S que se deshace. No obstante la composición concreta del precipitado es difícil de saber, a causa de su inestabilidad, sobre todo sabiendo que existen sulfuros de tulio no estequiométricos, aunque las condiciones de síntesis de la referencia sean diferentes y se tenga holmio en vez de tulio⁷².

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 " Tm_2S_3 " formado se descomponga en el ácido que domina el medio y que el sulfuro

⁶⁸ Villars, P., Cenzual, K., Gladyshevskii, R. (2017). Handbook of Inorganic Substances. Berlín, Alemania: De Gruyter, p. 166.

Cf. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thulium-sulfide-Tm2S3> (Consultado el 3/7/2024)

⁶⁹ Kończyk, J. et al. (2008). Crystal structure of d- Tm_2S_3 . Chemistry of Metals and Alloys, 1, 1, pp: 38-42.

⁷⁰ <https://cgmaterial.com/products/thulium-sulfide-powder-tm2s3-cas-no-12166-30-2> (Consultado el 3/7/2024)

⁷¹ Ibídem.

⁷² Tran, N.B. (2020). Synthesis of rare-earth monosulfide $RESx$ (RE = Gd, Ho) compacts by reaction sintering. Tesis, Instituto Muroran de Tecnología, Japón.

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

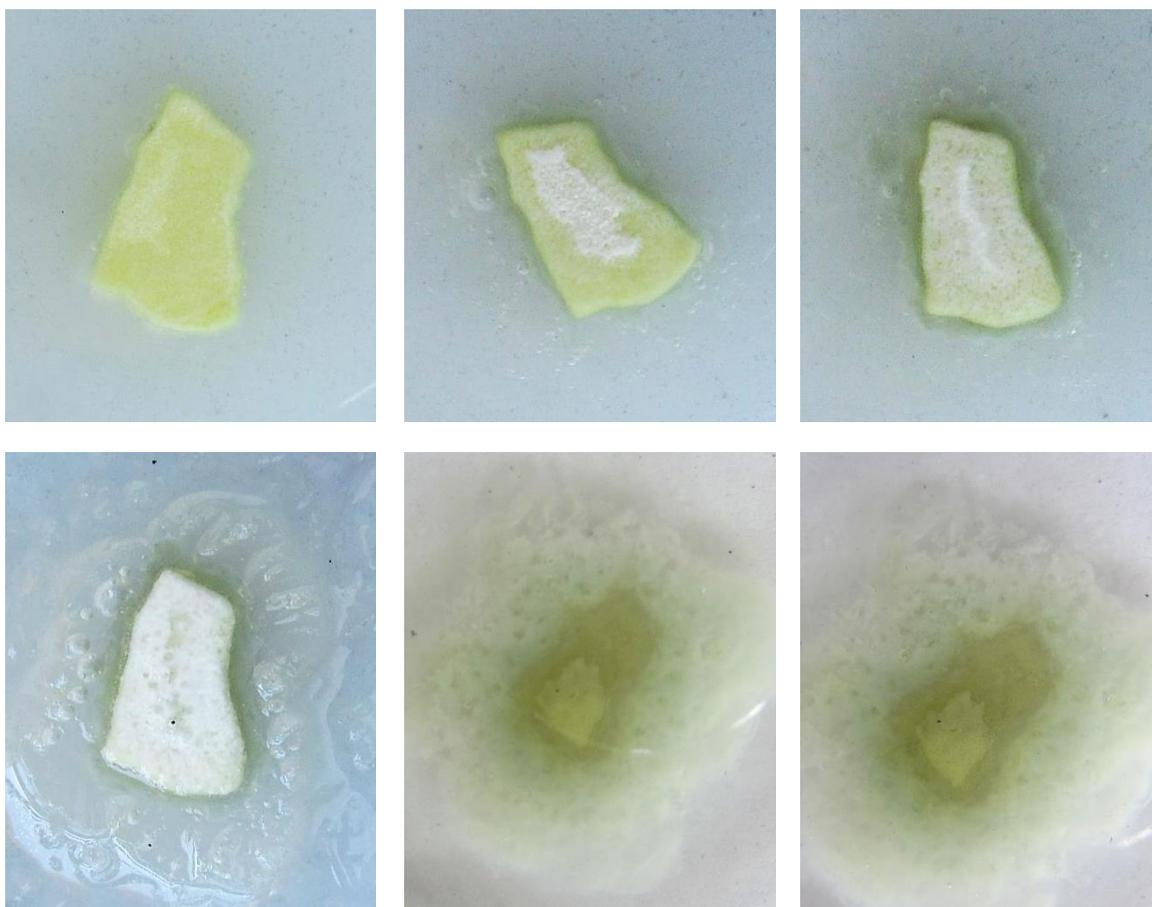
se vaya eliminando lentamente a la atmósfera en forma de H_2S , lo que provoca una paulatina subida del pH y la posible precipitación del Tm^{+3} en forma de hidróxido a lo largo del tiempo. Si por el contrario, la cantidad de ácido es suficiente para mantener un pH ácido a pesar de la formación del H_2S , el Tm^{+3} permanecería en disolución y, en caso de precipitar, lo haría en forma de $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$ junto con Na_2SO_4 , el primero de color blanco (con matiz verde pálido) y el segundo blanco. Por ello, la formación de un compuesto amarillo-verdoso, o negro, es indicativo de la precipitación de un sulfuro de tulio.

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 correspondiente⁷³.

La reacción de precipitación del Tm_2S_3 sería supuestamente:

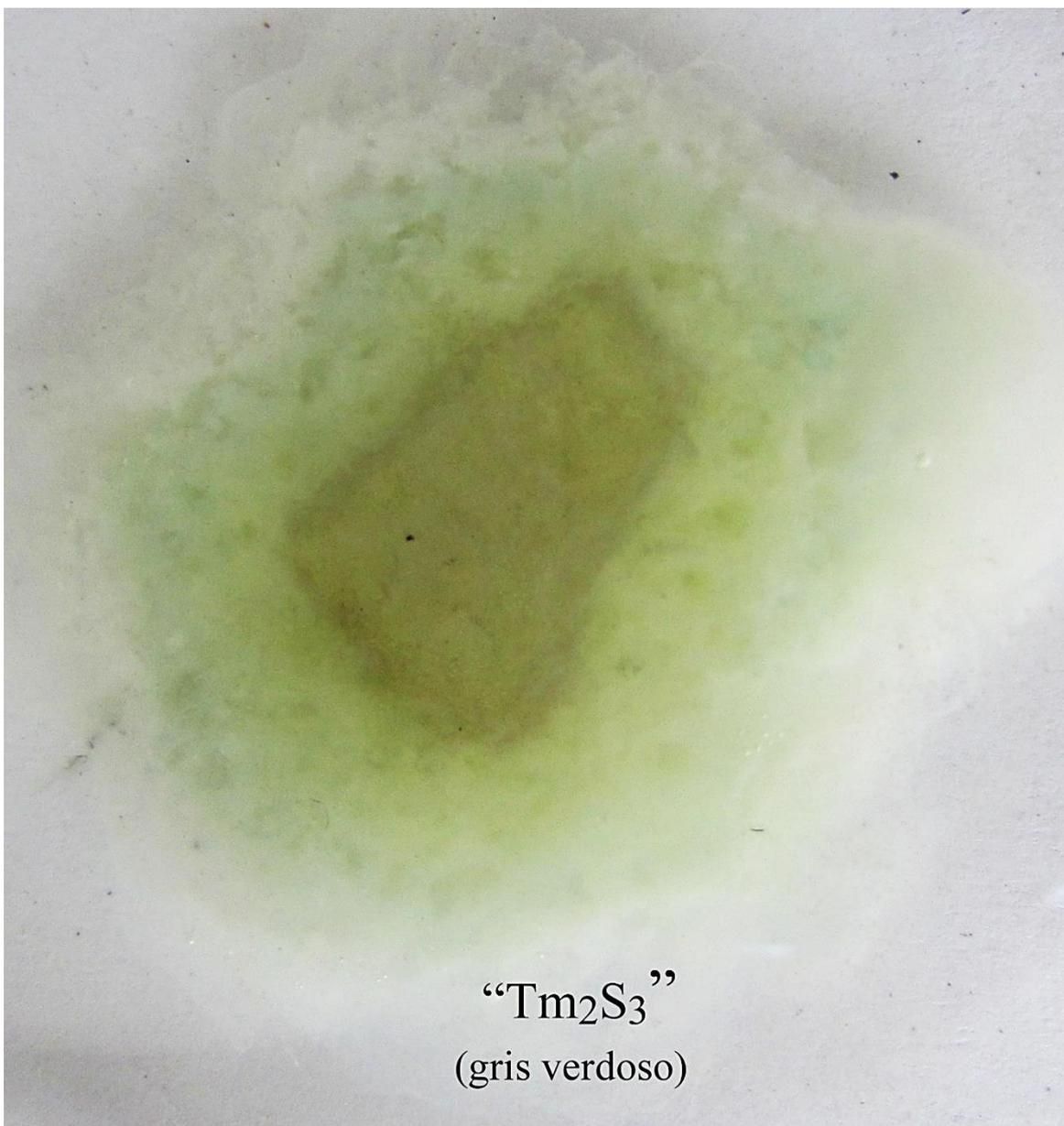


Aquí vemos las fotografías del proceso de formación del “ Tm_2S_3 ” donde sobre la disolución de tulio en ácido sulfúrico he puesto una escama de sulfuro de sodio para ver qué cambios se producen alrededor de la misma.



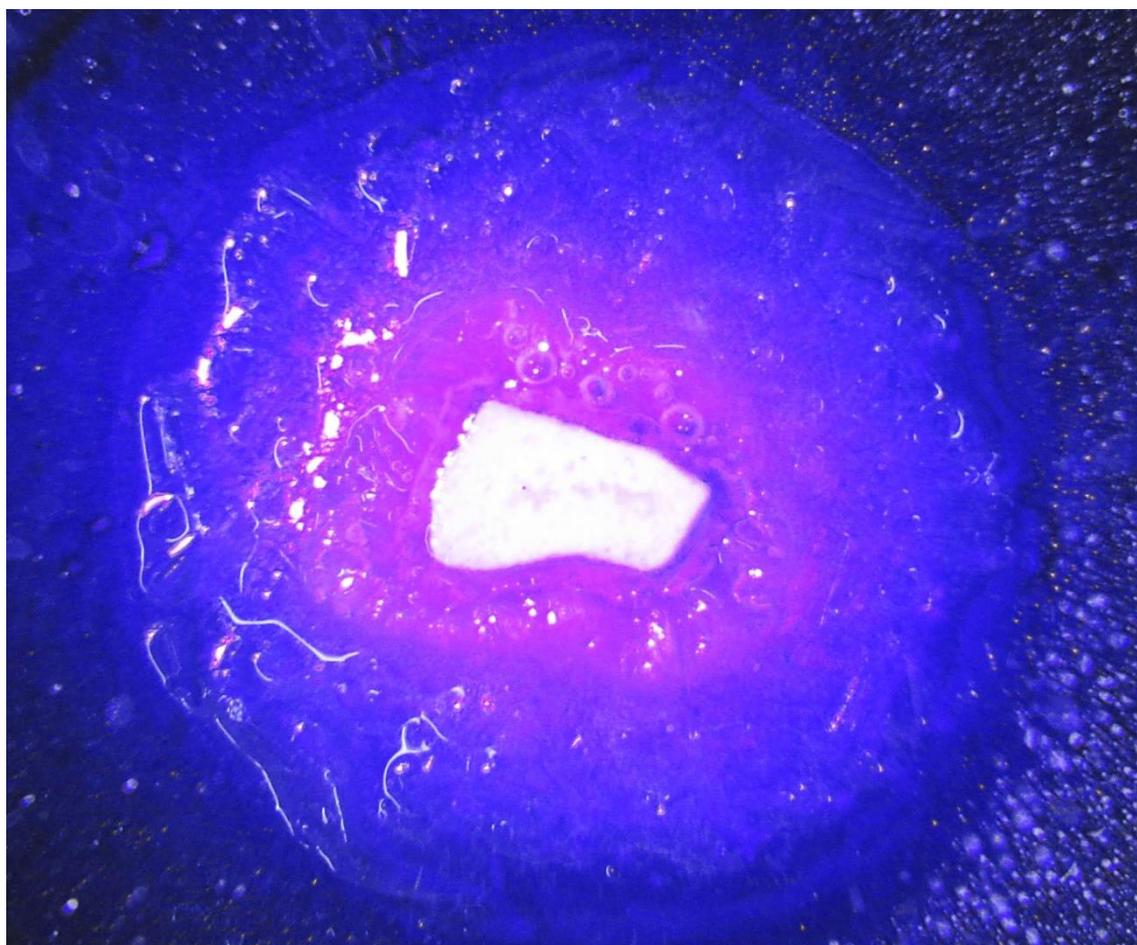
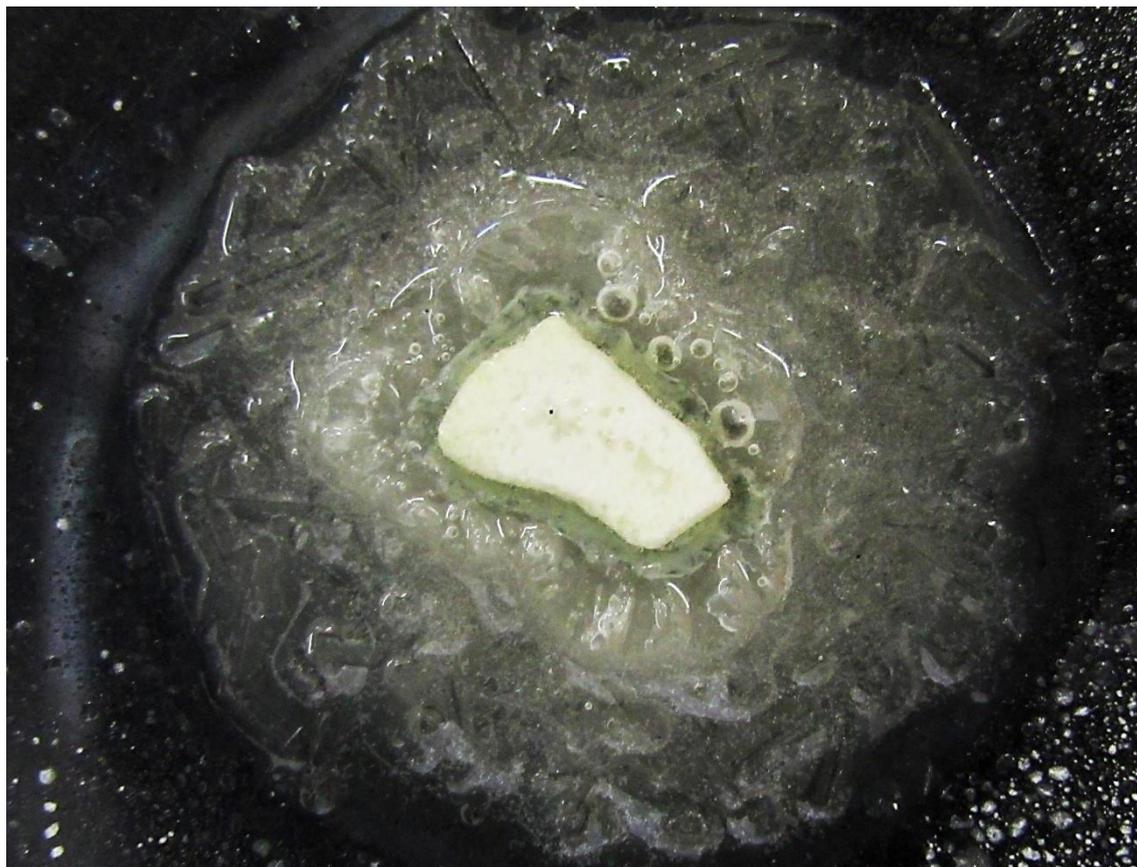
⁷³ Cotton, S. (2006). op.cit. p. 32.

Aunque esta vía de formación fugaz del sulfuro de tulio (III) es inapropiada para síntesis, debido a la hidrólisis del agua presente⁷⁴, pero nos permite hacernos una idea del color verde amarillento o gris verdoso. En las imágenes inferiores podemos ver la masa gelatinosa que se forma y que luego se descompone. El agua de la disolución parece haberse incorporado a dicha sustancia, que flourece por la presencia del Tm^{+3} . Quizás se trate de polisulfuros de sodio, que retienen Tm^{+3} en el gel, que se descompuso después por la lenta subida del pH.



En la siguiente página vemos una imagen con la gelatina de polisulfuro y la misma bajo la luz negra, donde se aprecia la fluorescencia de una parte de la sustancia.

⁷⁴ Moeller, T. Op.cit. p. 92



La imagen inferior es el resultado de esperar un par de días a que evoluciones el compuesto. Quedan unas vetas de color negro que se corresponden con derivados del tulio, probablemente mezclas de sulfuros.



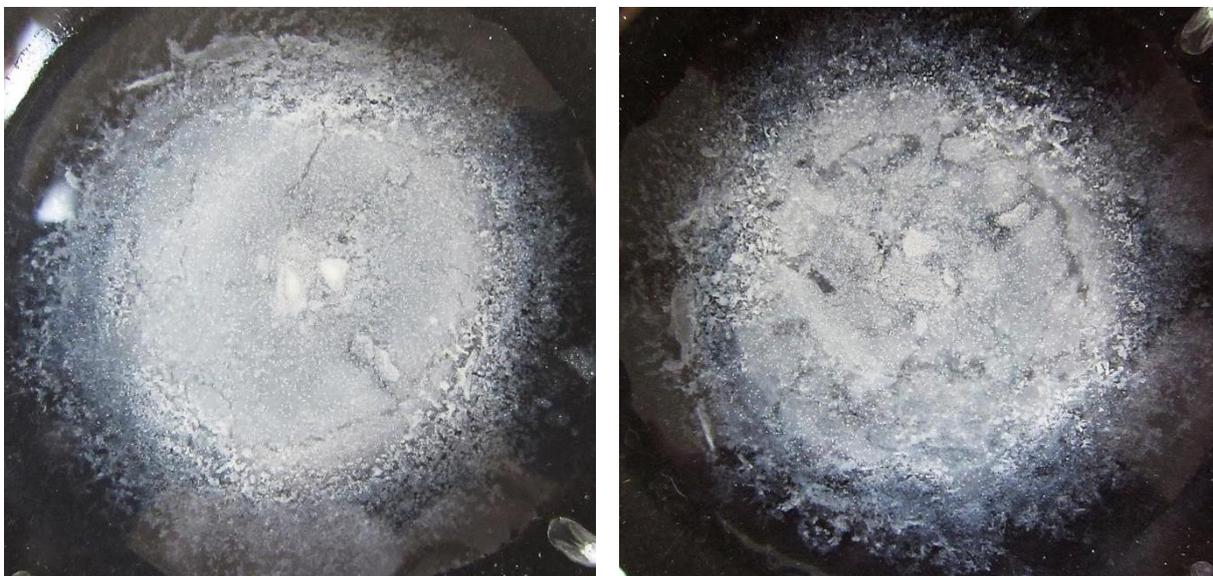
M) FOSFATO DE TULIO

Para precipitar el fosfato de tulio (III) basta añadir un poco de fosfato de sodio sólido a una disolución ácida de Tm^{+3} . Aunque pueda protonarse el fosfato y formar especies hidrogenadas, la mayor parte del precipitado será TmPO_4 de color blanco⁷⁵. Su producto de solubilidad disminuye con la temperatura⁷⁶ y a 25°C presenta un valor⁷⁷ de $10^{-24.2}$ 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 $[\text{TmH}_2\text{PO}_4]^{+2}$, $[\text{TmHPO}_4]^{+1}$, $[\text{Tm}(\text{HPO}_4)_2]^{-1}$ e incluso TmPO_4 sin precipitar. De cualquier forma, al añadir una cantidad de Na_3PO_4 directamente sobre un poco de disolución ácida de Tm^{+3} (procedente de la disolución en ácido sulfúrico), el TmPO_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 lantano⁷⁸, no siendo muy diferente para el resto de metales y en concreto para el fosfato de tulio⁷⁹.

La reacción de precipitación principal será:



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



⁷⁵ <https://easchem.en.made-in-china.com/product/BZYaumexJRCV/China-Thulium-Phosphate-Crystal-Powder-CAS-No-15883-44-0-Tmpo4-3n-4n-5n-6n.html> Consultado el 03/07/2024.

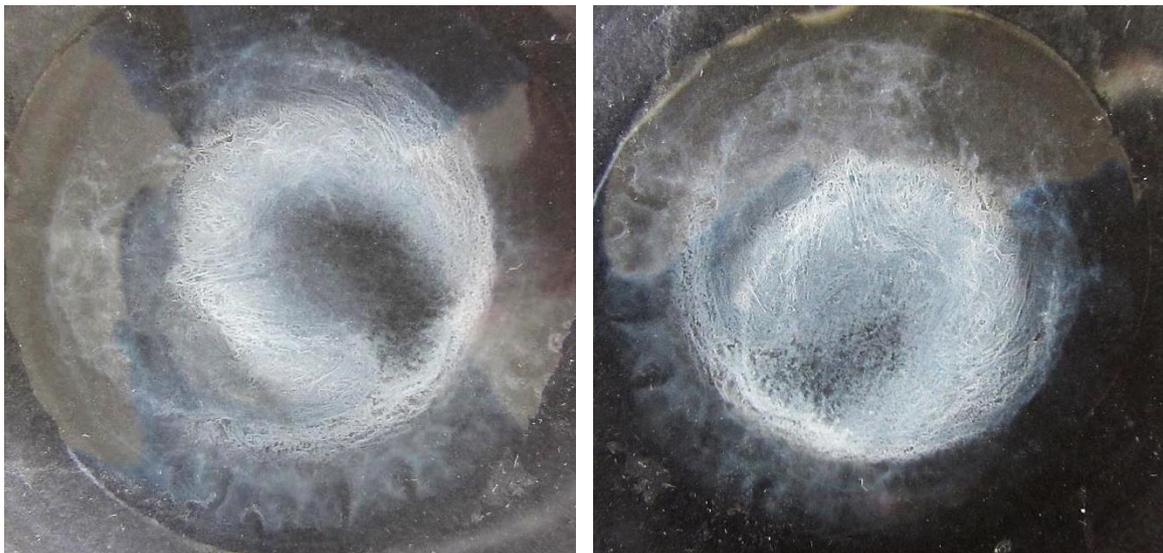
⁷⁶ Gysi, A., Harlov, D. (2021). Hydrothermal solubility of TbPO_4 , HoPO_4 , TmPO_4 , and LuPO_4 xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250 °C. *Chemical Geology*, 567, 120072.

⁷⁷ 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. 50.

⁷⁸ 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.

⁷⁹ Gysi, A., Harlov, D. Op.cit.

En este segundo ejemplo cuyas fotos vemos abajo, he añadido una disolución concentrada de Na_3PO_4 sobre la disolución ácida de Tm^{+3} .

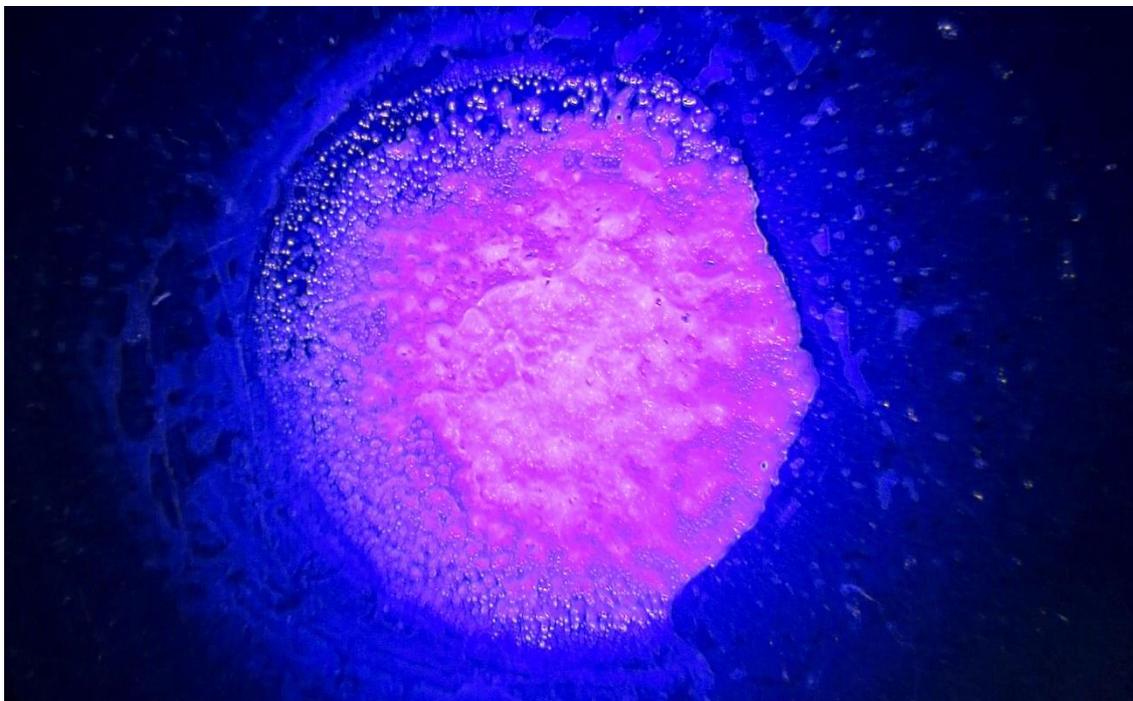


Es evidente que en ninguna de las disoluciones anteriores estamos en condiciones de equilibrio y que la precipitación de los fosfatos e hidrogenofosfatos se basa en que la insolubilidad de estas sales es muy grande. En todo momento del proceso el pH de la disolución fue ácido, de manera que las especies estables del ácido fosfórico en equilibrio⁸⁰ 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 TmPO_4 contenga también una cierta cantidad de $\text{Tm}_2(\text{HPO}_4)_3$ y de $\text{Tm}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Ñ) LUMINISCENCIA DEL TULIO (III)

En este apartado, al igual que en gran parte del resto del artículo, mantengo el contenido del artículo correspondiente al erbio por ser perfectamente válido. Casi todos los lantánidos en su estado de oxidación +3, con excepción⁸¹ 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 esperar⁸² al ver que sólo está ausente en los cationes con f^0 y f^{14} . En el caso particular del Tm^{+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 tulio que he realizado, con excepción del fosfato, presentan una marcada fluorescencia rosada como ahora muestro aquí.



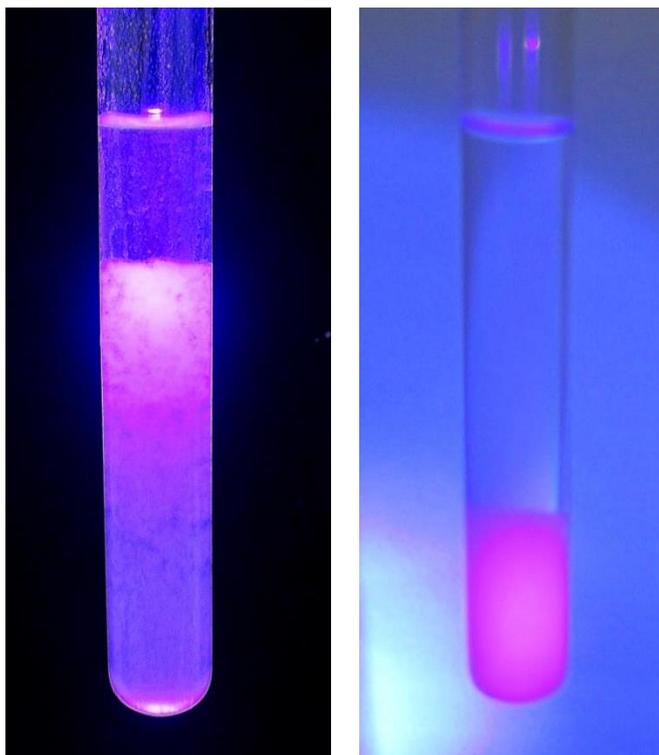
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

⁸⁰ Han, K. Op.cit. p. 2.

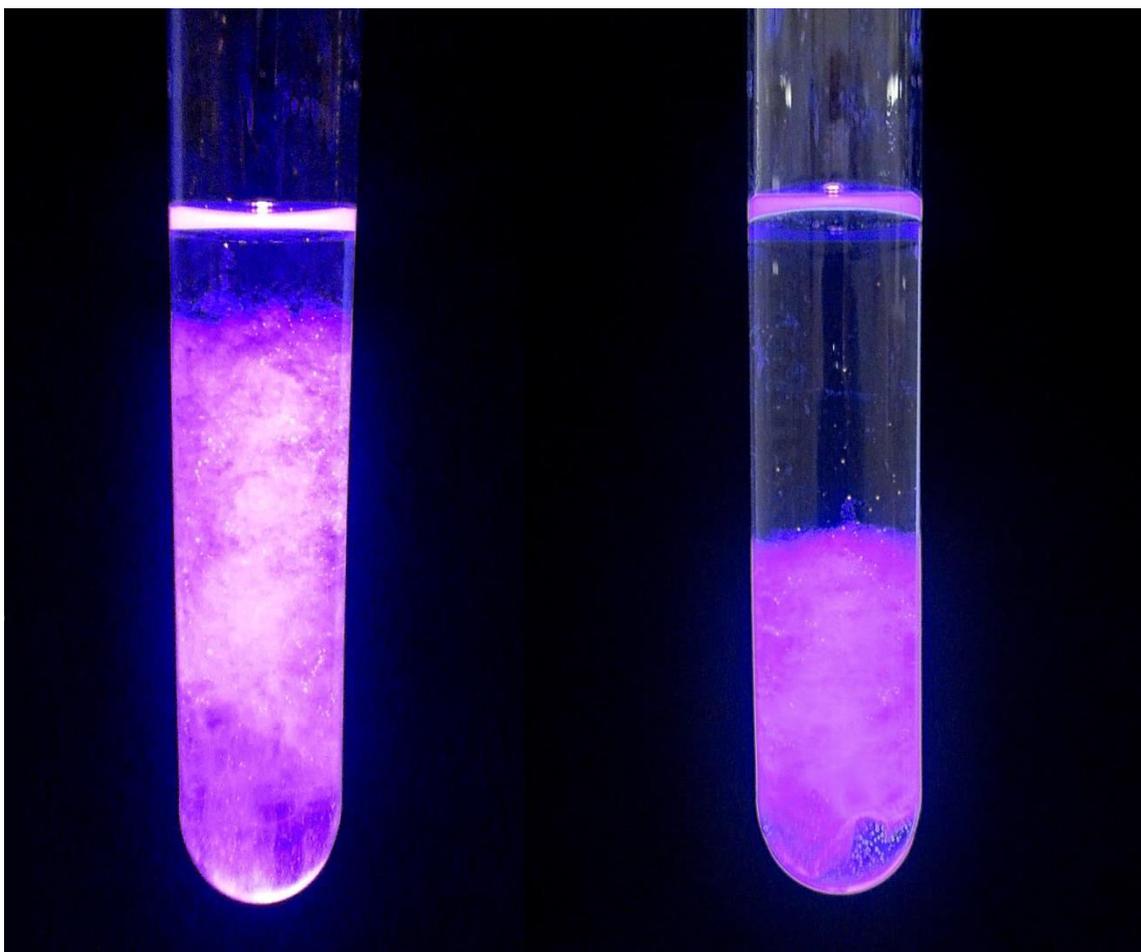
⁸¹ Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). Inorganic Chemistry. Oxford, UK: Oxford University press, p.578.

⁸² Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. op.cit. p. 746.

A la izquierda he incluido dos fotografías correspondientes a la precipitación del carbonato de tulio (III). Me ha llamado mucho la atención el color rosado tan particular que se aprecia sobre el fondo blanco. En estas imágenes se aprecia un color quizás algo más rosa que el que he observado en otros compuestos fluorescentes de los lantánidos, pero puede ser una apreciación subjetiva. En las siguientes fotografías podemos ver la fluorescencia del hidróxido de tulio, una vez sólido y mientras está precipitando.



Carbonato de tulio (III)



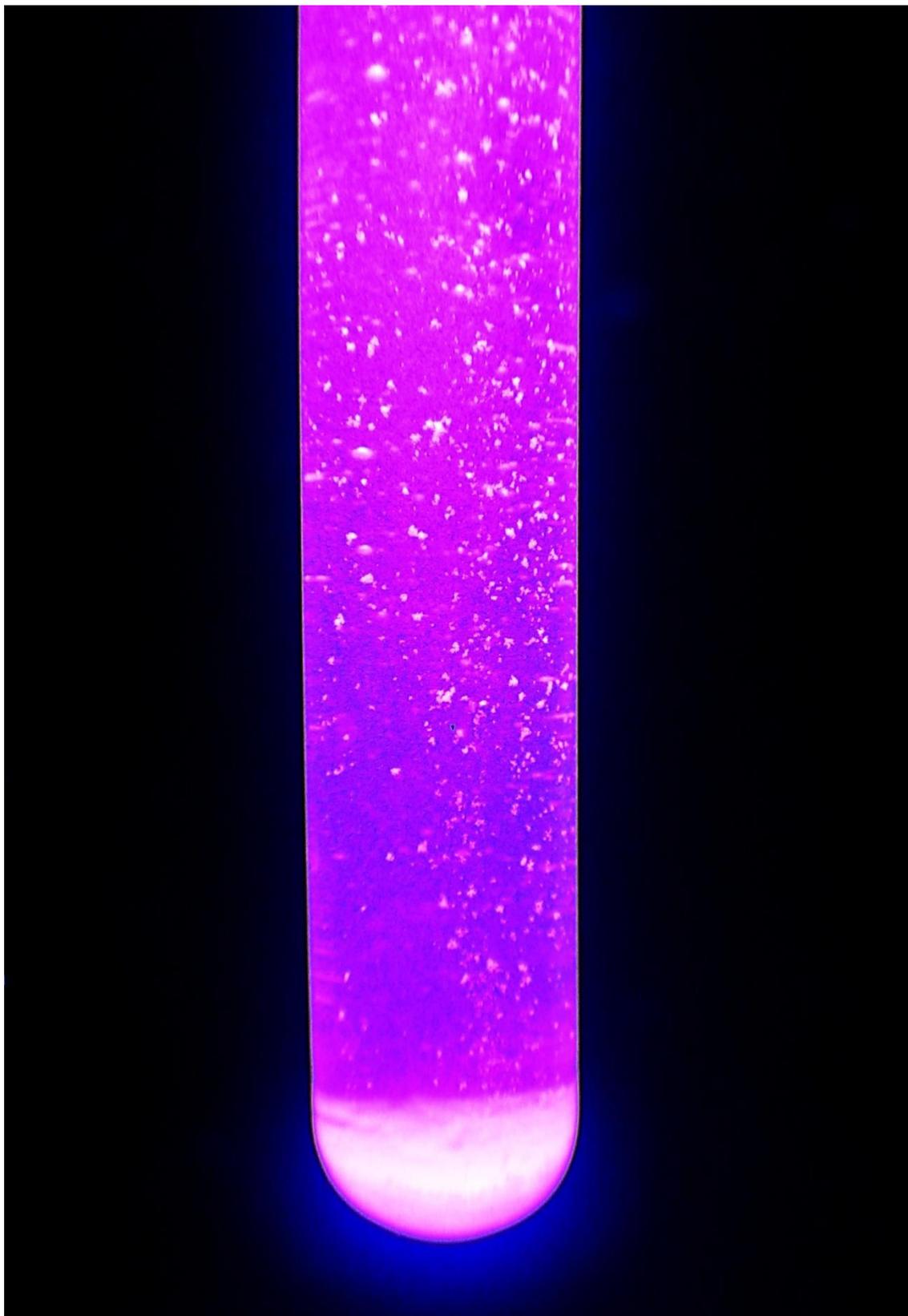
Hidróxido de tulio (III)



Hidróxido de tulio (III)



Yoduro de tulio (III)



Oxalato de tulio (III)

CONCLUSIONES

Si no fuera por la reacción del tulio con el yodo, el metal no me hubiera resultado tan atractivo como al final ha sido. A pesar de ello, el tulio es un metal poco atractivo de usar en las prácticas de laboratorio de las Enseñanzas Medias. Como suele ocurrir con los lantánidos, el color verde pálido de sus compuestos, apenas si se identifica en las sombras que aparecen sobre la superficie de los compuestos según caiga la luz sobre ellos. Tal vez el sulfato de tulio (III) haya sido el que presentaba una tonalidad verde inequívoca y bastante bonita. Al margen de ello, obviamente, tiene el interés de ser un metal poco habitual, incluso para la mayoría de químicos, quienes para trabajar con el tulio se hayan tenido que buscar una excusa, como es mi caso.

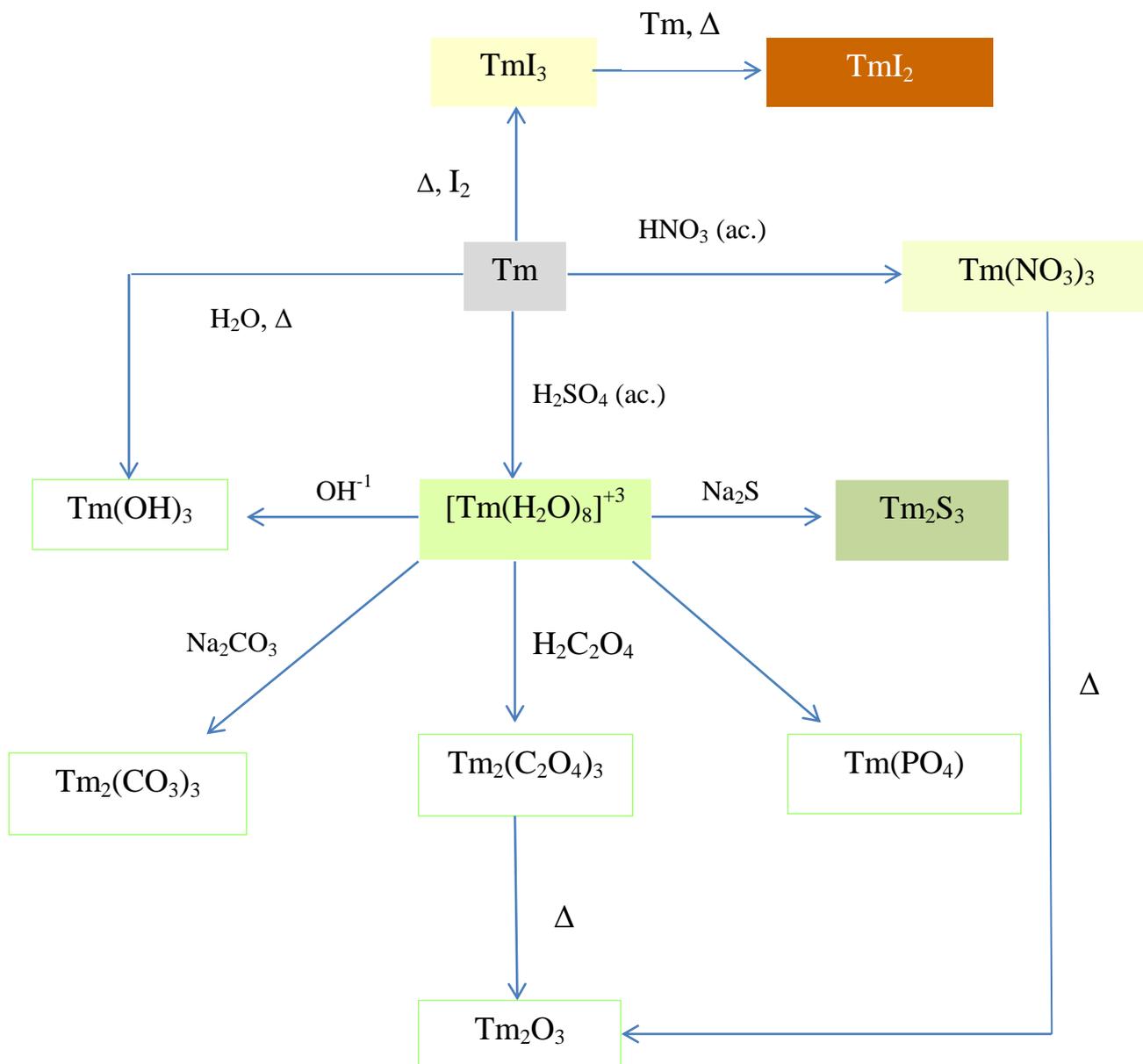
En resumen, la reacción entre el tulio y el yodo tiene un gran atractivo visual y pedagógico. Permite estudiar la formación del yoduro de tulio (III) al mismo tiempo que la propia sublimación del yodo, ya de por sí espectacular, dejando en la parte superior del tubo cristales de brillo metálico por sublimación inversa. Por otra parte se pueden interpretar los inicios de la reducción del TmI_3 a TmI_2 por el oscurecimiento del compuesto, que permite profundizar el conocimiento de la química en el bachillerato con una única reacción.

El resto de reacciones sigue la línea típica de los lantánidos, con compuestos apenas coloreados y muy semejantes (por no decir iguales) entre sí. La obtención de cristales de $Tm_2(SO_4)_3$ puede ser muy llamativa si se hace en buena cantidad, no como aquí, que partiendo de 1g de Tm para todo el artículo, he tenido que restringir al máximo las cantidades. Como siempre, la disolución del metal en ácido nítrico es llamativa visualmente por la emisión de NO_2 , con la posterior obtención del nitrato de tulio (III). A partir de la descomposición del nitrato, se obtiene fácilmente el óxido de tulio (III), que es paramagnético y es atraído por un imán de neodimio.

Por otra parte, y según los estudios llevados a cabo hasta el momento, una ventaja que presenta del tulio 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 tulio, que hay que considerar antes de emplearlo con el alumnado, y es el hecho de que la mayor parte de los compuestos del tulio (III) que he obtenido en este artículo, son de color blanco, con matices verdosos 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 tulio.

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



BIBLIOGRAFÍA

- Alemayehu, A., Zakharanka, A., Tyrpekl, V. (2022). Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates. *ACS Omega*, 7, 14, pp:12288-12295.
- 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.
- Balboul, B.A. (2004). Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated ytterbium nitrate: thermoanalytical studies. *Thermochimica Acta*, 419, 1-2, pp: 173-179.
- Barbarossa, V., Brutti, S., Diamanti, M., Sau, S., De Maria, G. (2006). Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur-iodine cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 7, pp: 883-890.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). *Química Analítica Cualitativa*. Madrid, España: Paraninfo.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). *Química Orgánica Avanzada*. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa.
- Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 2, pp: 129-145.
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. West Sussex, Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
- Das, G. et al. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. *J. Chem. Thermodynamics*, 131, pp: 49-79.
- De Almeida, L., Grandjean, S., Vigier, N., Patisson, F. (2012). New insights on the thermal decomposition of lanthanide (III) and actinide (III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 31, pp: 4986-4999.
- Dong-Yong Chung, Eung-Ho Kim, Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo. (1998). Solubility of Rare Earth Oxalate in Oxalic and Nitric Acid Media. *Journal of Industria and Engineering Chemistry*, 4, 4, pp: 277-284.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-A guide to the elements*. Oxford, Gran Bretaña: Oxford University Press.
- Fagin, A.A., Bukhvalova, S.Yu., Kuropatov, V.A., Bochkarev, M.N. (2023). Monovalent Thulium. Synthesis and Properties of TmI. *Koordinatsinnaya chimiya*, 49, 5, pp: 303-307.
- 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.
- Kończyk, J. et al. (2008). Crystal structure of d-Tm₂S₃. *Chemistry of Metals and Alloys*, 1, 1, pp: 38-42.
- Marin, C. (2016). *Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides*. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71.
- Meyer, G. (1989). “The Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare Earth Chlorides—The Example of 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.
- Nelson, C. A., Anderson, R. W., Fink, C. R., Tse, A., Fretague, W. J. (1970). *Thulium Oxide for Thermal Source Applications*. Estados Unidos: U.S. Atomic Energy Commission, Technical Information Service.
- 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>.
- Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. (1981). Thermal Decomposition of Lanthanide, Yttrium, and Scandium Oxalates and Carbonates. *Russian Chemical Reviews*, 50, 7. pp: 630-635.
- Shriver, D.F., Atkins, P. (2006). *Inorganic Chemistry*. Oxford, UK: Oxford University press.
- Song, L., Rongjun, M. (2007). Synthesis and Characterization of Hydrated Holmium and Erbium Carbonates. *Asian Journal of Chemistry*, 19, 3, pp: 1883-1887.
- Spahiu, K., Bruno, J. (1995). A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB-TR--95-35. Suecia.
- Stern, K.H., Weise, E.L. (1966). *High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 1. Sulfates*. Washington, EEUU: National Standard Reference Data System.
- Sungur, A., Kizilyalli, M. (1983). Synthesis and structure of Gd₂(CO₃)₃·nH₂O (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.

- Villars, P., Cenzual, K., Gladyshevskii, R. (2017). Handbook of Inorganic Substances. Berlín, Alemania: De Gruyter.
- 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 tulio metálico:

<https://zegmetal.com/rare-earths/thulium-metal/>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/tm.htm#:~:text=Thulium%20is%20a%20lanthanide%20element,than%20most%20rare%20earth%20elements.>

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

<https://www.msesupplies.com/products/mse-pro-thulium-nitrate-pentahydrate-tmno-sub-3-sub-sub-3-sub-5h-sub-2-sub-o-99-95-3n5?variant=39837201629242>

Para el $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$:

[https://www.atelements.com/thulium-order/thulium-oxalate-hydrate-tm2\(c2o4\)3.xh2o.html](https://www.atelements.com/thulium-order/thulium-oxalate-hydrate-tm2(c2o4)3.xh2o.html)

Para el $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$:

<https://www.lookpolymers.com/pdf/MV-Labs-TM300-Tm2CO33xH2O-Thulium-carbonate-hydrate.pdf>

<https://www.nanorh.com/product/thulium-carbonate-nanoparticles/>

Para el TmPO_4 :

<https://easchem.en.made-in-china.com/product/BZYaumexJRcV/China-Thulium-Phosphate-Crystal-Powder-CAS-No-15883-44-0-Tmpo4-3n-4n-5n-6n.html>

Para Tm_2S_3 :

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thulium-sulfide- Tm2S3>

<https://cgmaterial.com/products/thulium-sulfide-powder-tm2s3-cas-no-12166-30-2>

Para el H₂SO₄:

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

Para compuestos del holmio:

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

[WebElements Periodic Table » Thulium » reactions of elements \(shef.ac.uk\)](#)