

EL ORIGEN DE LOS NOMBRES DE LOS ACOMPAÑANTES DEL PLATINO: IRIDIO, PALADIO, RODIO, OSMIO Y EL PRIMER METAL RUSO; EL RUTENIO

Estos cinco metales acompañan permanentemente al platino y han surgido sesenta años después de su descubrimiento entre los residuos de su metalurgia.

En 1803, Tennant observó que cuando el platino se disolvía en agua regia, siempre quedaba un pequeño residuo que la resistía. Otros científicos lo habían comprobado, pero creyeron que se trataba de plombagina (grafito). Lo analizó, y obtuvo por un lado una serie de sales¹, de cuyo color hace responsable a que en ellas existía un nuevo elemento, que por este motivo denomina **IRIDIUM**, derivado de **IRIS**, ἶρις, arco iris en griego², y por otro, un óxido oscuro y volátil de propiedades opuestas³, necesariamente debidas a otro elemento al que nombra como **OSMIUM** del griego **OSME** (ὀσμή, olor⁴). Estos nombres se trasladarán a los demás idiomas. Aunque el primero de los dos metales quizá haya sido descubierto antes por Collet Descotils, discípulo de Vauquelin, según apareció publicado en el Nicholson's Journal de junio de 1804, no así el segundo. De todas formas, aquel científico no lo "bautizó"⁵. El osmio, en cambio fue estudiado por Vauquelin, al tratar el residuo con un álcali, obteniendo precisamente el óxido volátil, pero lo interpretó como debido al metal que había descubierto su discípulo. Por eso, ambos nombres se deben al inglés Tennant, que llegaría a ser un efímero profesor de Química en Cambridge, porque fallecería de accidente dos años después de su nombramiento.

Ese mismo año, Wollaston analizando los residuos de menas de platino americano⁶, encuentra un nuevo metal que denomina **PALLADIUM**, pero que por no servir para nada, pone a la venta de forma anónima, junto con todos los residuos que tenía. ¿Cómo lo encuentra? Primero disolvió la aleación de platino en agua regia.

Evaporó el exceso de ácido, y le añadió una solución de cianuro mercuríco, gota a gota, hasta la aparición de un precipitado amarillo, que una vez lavado y calcinado, calentándolo con azufre y bórax,

1 El propio Tennant lo describe así en el Nicholson's Journal de enero de 1805, en el artículo "On Two metals found in the black powder remaining after solution of platina": *"El último verano al realizar experimentos con el polvo negro que queda después de la solución de la platina, observé que no estaba formado principalmente de plombagina como generalmente se creía sino que contenía algunos ingredientes metálicos desconocidos. Pensando repetir mis experimentos con mayor atención durante el invierno referí el resultado de los mismos a Sir Joseph Banks, juntamente con mi intención de comunicar a la Royal Society mi examen de la sustancia. Han trabajado sobre ello M.Descotils, Vauquelin y Fourcroy. El primero nota que una pequeña cantidad de la platina se va siempre con el ácido nitromuriático y de las observaciones que con ello pudo hacer, infiere que contiene un nuevo metal que entre otras propiedades, tiene la de comunicar un color rojo profundo a los precipitados de platina. M.Vauquelin intentó un análisis más directo y obtuvo el mismo metal que había descubierto M.Descotils, pero ninguno de estos químicos había observado que contenía también otro metal, diferente de todos los conocidos hasta ahora"*. En este artículo figuraron por vez primera los nombres de OSMIUM e IRIDIUM.

2 Aparece ya en Homero como arco en el cielo y en Plauto como alo alrededor de la luz, que se identificará como un regalo de los dioses. Por eso en la mitología, representa a Iris, hija de Thamas y Electra, mensajera de los dioses.

3 Mientras que el primero era separado por la acción de los ácidos, el segundo lo hacía gracias a los álcalis.

4 La raíz indoeuropea es la *od (oler), que originará el armenio hot y que también generará el nombre de ozono, para la molécula O₃.

5 El trabajo de Decotils, llevaba el nombre "On the cause of the different coulors of the salts of platina, and on the existence of a new metallic substance in the metal".

6 Un siglo antes y también antes de que se descubriera el platino, los mineros brasileños conocían un metal que tenían como una "prata" especial, era el "ouro podre" u "ouro branco" (oro podrido u oro blanco), que incluso fue empleado por la casa de la moneda de Brasil. No era platino, ni tampoco oro ni plata., seguramente era una aleación platino-paladio, tal como la que trabajaría Wollaston, que se conocería en Europa como ORO BRASILEÑO.

dió lugar a un botón metálico; era el paladio. Con el propósito de demostrar un posible fraude, lo compra Richard Chenevix, joven químico irlandés, creyendo que se trataba de una amalgama de platino, formada en el proceso metalúrgico. Es realmente muy curioso que toda la investigación sobre este elemento se expuso al público a través de anuncios o comentarios en el periódico de Londres, Nicholson's Journal.

Comenzó con el anuncio anónimo de la venta del **PALLADIUM** o **PLATA NUEVA**, por parte de un tal Ms.Foster⁷, en lotes desde 5 chelines hasta una guinea, por tratarse de un metal noble⁸. Cuando Chenevix compra todos los lotes (332 granos) por 15 guineas, estaba convencido que se trataba de un fraude, confirmando que era una aleación de platino y mercurio amalgamados de una forma muy peculiar. En 1804, apareció un nuevo anuncio anónimo en el Nicholson's Journal, ofreciéndose un premio de hasta 20 libras, por 20 granos de **PALLADIUM**, obtenido por el procedimiento de Chenevix. Al año siguiente en el Philosophical Transactions, Wollaston proclamó la paternidad del descubrimiento del nuevo metal, así como sus propiedades⁹, aclarando que el nombre no deriva inicialmente del **PALLADIUM** latino (palacio) ya que el metal no servía para gran cosa, aunque se disolviera en agua regia, sino siguiendo la moda astronómica de Klaproth. En 1802, los astrónomos Piazzi y Olfers, habían descubierto el asteroide **PALAS**, bautizándolo así en honor de la diosa de la sabiduría protectora de Atenas¹⁰, tal como el año anterior, **CERES** "patrona" de Sicilia. Pues bien, del citado asteroide y no de ningún palacio, procederá el nombre del metal.

La investigación de Wollaston no terminó ahí, pues supuso que podría haber nuevos elementos aparte del **PALLADIUM**. Primero disolvió el platino bruto en agua regia, separó el platino en forma de complejo amoniacal tratándolo con cloruro amónico. Luego disolvió el paladio como complejo cianurado, con cianuro mercuríco. El residuo, lo evaporó, lo solubilizó en alcohol, observando que quedaba un polvo rojizo que atribuyó a la presencia de un nuevo elemento que coloreaba de rosa sus sales, y que por ello llamó **RHODIUM**, del griego RHODON (Ῥόδον, rosa), que aplicado a la flor característica aparece en todas las lenguas europeas, desde el lituano roñ, el ruso roza, al galés rhosyn, el viejo inglés rŕe, emparentados con el armenio var y el avéstico vardā, y todos ellos al parecer, derivados de la forma gul, que también aparece en los orígenes etimológicos del oro y del carbón. Realmente la publicación del descubrimiento de este metal por parte de Wollastone en el Philosophical Translation de 1804, se realizó antes de que se aclarara todo el problema de **PALLADIUM**, que había comenzado de forma tan extraña.

Los símbolos de los cuatro metales estaban formados por sus iniciales. El del **PALLADIUM** inicialmente fue una P, pero para evitar confusiones pasó a Pd.

7 Más tarde se descubrirá que el autor de los anuncios anónimos en el periódico no era ni más ni menos que Wollaston. El 25 de febrero de 1805, confesó este hecho y el 4 de junio del mismo año leyó en la Royal Society el artículo "Sobre el descubrimiento del paladio y el hallazgo de otras sustancias que acompañan al platino".

8 No sólo se publicó el anuncio en el periódico citado, sino que se repartieron octavillas, e incluso apareció en el escaparate de una tienda. En la octavilla se publicaban todas las maravillas del nuevo metal. Decía: *"Se disuelve en ácido nítrico puro formando una disolución roja oscura. La caparrosa verde lo precipita de esa disolución al igual que precipita el oro de la disolución en agua regia. Si se evapora por calentamiento la disolución, se obtiene cal roja que se disuelve en ácido clorhídrico y otros ácidos. Precipita por medio del mercurio y demás metales excepto el oro, platino y plata. Su densidad es de 11,3 a 11,8 según el procedimiento de obtención. Bajo la influencia del fuego su superficie se enturbia hasta hacerse azul pero después adquiere brillo metálico nuevamente, lo mismo que otros metales nobles sometidos a un fuerte calentamiento. A duras penas puede ser fundido aún en el fuego de la fragua. En caso de estar mezclado con una pequeña cantidad de azufre se funde con la misma facilidad que el cinc. Se encuentra en disposición de M.Foster en la dirección N26. Gerard Street. Soho. Londres, en muestras de a cinco chelines, media guinea y guinea cada una"*.

9 En 1845, 17 años después de su muerte, se acuñó una medalla especial, la medalla Wollaston, hecha toda ella en palladium.

10 El nombre de Palas, proviene del griego Παλλάς, que aunque era un seudónimo de la diosa, se empleaba también para significar una joven bella capaz de seducir, como el iranio y el avéstico PAIRIKA, o el persa PARI.

El iridio forma combinaciones tan coloreadas como el vanadio. En la marcha analítica que provocó su aislamiento y que tanto llamó la atención a Tennant, para solubilizarlo se formaron sales complejas de hexacloroiridato (IV) de potasio, K_2IrCl_6 , de color rojo oscuro, solubles en exceso, pasando a colores verde oliva, que al ser calentadas se volvían sucesivamente verdes brillante, rojas rosadas y violetas, precipitando por fin como hidróxido de iridio (IV) intensamente azul. No es de extrañar por lo tanto el nombre que le atribuyó Tennant.

En estos cambios de color hay que tener en cuenta los cambios de número de oxidación. El color rojo oscuro es característico del complejo con el cloro, el verde oliva del $IrCl_3$ y el verde brillante del $Ir(OH)_3$, por lo tanto existe un proceso redox, con variación de la carga, y modificación sustancial de la energía de desdoblamiento para los distintos iones del mismo elemento. El Ir^{3+} presenta, como ión de la serie 5d, una elevada energía de desdoblamiento por eso el parámetro g de Jørgensen vale 32000, pero el cloro es un ligando de bajo campo, o sea presenta un valor de f inferior al del agua; $f= 0,78$, lo que nos producirá una energía patrón de desdoblamiento de 24000 cm^{-1} , pero dado que los ligandos cloro transfieren electrones al metal por electrodonación π , disminuyen dicha energía al aumentar mucho la de los orbitales t_{2g} , hasta llegar al nivel de 20000 cm^{-1} , que hacen que presente color rojo.

El color rosa que motivó el nombre de **RHODIUM**, se debe también a la formación de los cloruros complejos. El ligando cloruro de campo débil produce una energía de desdoblamiento con un número de onda del orden de 21.000 cm^{-1} , con lo cual el color apreciado deberá ser rosa. Si la marcha analítica de su aislamiento no hubiera pasado a través de la ruta de sus cloruros, posiblemente el nombre con que hubiera pasado a la historia no sería el de **ROSA**.

Algo similar podríamos decir del nombre de **OSMIUM**, realmente el metal es muy pesado, el más denso de todos los conocidos ($d=22,57\text{ g/cc}$), con una red hexagonal compacta, que le proporciona un punto de fusión de 2700°C^{11} , y por lo tanto presenta las características opuestas a una eventual volatilidad. Sin embargo dado que el olor es una sensación que se produce por interacción de moléculas gaseosas que alcanzan nuestra zona sensitiva de la nariz, para que produzca un olor característico que motive su nombre, deberá pasar a fase gaseosa. ¿Cómo es esto posible?

Pues bien, en su aislamiento se va a producir el tetraóxido de osmio (OsO_4), único compuesto volátil del metal (punto de fusión 40°C), debido a la presencia de los cuatro oxígenos que con sus nubes π tan próximas desestabilizan su estructura, causando esta característica. El Os^{8+} , está en un estado de oxidación anormalmente alto, lo que hace que su electronegatividad sea mucho más elevada de lo normal¹², que a su vez provoca que la unión sea casi covalente, proporcionando la volatilidad característica de este enlace. Por lo general los óxidos sólidos de fórmula MO_4 (sólo Os, y Ru), forman prácticamente cristales moleculares, asumiendo sus propiedades. Esta volatilidad no sólo va a ser causa del nombre del metal, sino de sus especiales aplicaciones en biología. El tetraóxido de osmio reacciona con los dobles enlaces olefinicos de las cadenas laterales de los lípidos, previo a su estabilización en un complejo de cinco centros, produciendo una especial tinción. Lo curioso de ésta, es que muestra una estructura en tres capas con un realce de la exterior como si fuera en relieve. Posteriormente se deshace el complejo con formación de dioles en posición sin, y se reduce hasta **OSMIO** metálico negro que es el que realmente tiñe. Sin embargo al ser muy volátil y sus vapores tóxicos, esta reducción hasta metal también se puede realizar en nuestro globo ocular, produciendo un recubrimiento negro con pérdida de la visión.

11 Este elevado punto de fusión hizo que se emplease en los filamentos de lámparas de incandescencia antes que el propio volframio.

12 La electronegatividad del metal aislado ya es de 2,2 en la escala de Pauling, ahora bien, como ésta se incrementa con el grado de oxidación, la del Os^{8+} , deberá acercarse a 3, tal como la del cloro.

Como hemos dicho, el olor se produce a través de la interacción del compuesto con los centros olfativos y terminales sensibles. Para que se lleve a cabo dicha interacción tiene que haber una geometría adecuada a fin de que se acomode a las distancias atómicas de los puntos activos que debe polarizar, produciendo así una sensibilización de la terminal nerviosa, que conduce al impulso que genera la sensación de olor. En este caso la acción de tetraóxido de osmio es semejante a la que desempeña en las moléculas orgánicas con dobles enlaces aprovechada en la tinción, con apertura de los enlaces π , $\text{Os}=\text{O}$, enlace del oxígeno activo a los carbonos proteínicos, a través de la formación de un complejo de varios centros, y posterior producción de dioles, en medio húmedo. Debido a la electronegatividad del oxígeno se genera la polarización responsable de la sensación. Según la teoría de Ottoson, si dicha polarización se realiza a través de moléculas electrófilas, la sensación sería picante (típica de los halógenos), mientras que si es por moléculas nucleófilas, el olor es a podrido.

El **RUTENIO** es el primer elemento ruso descubierto, y por ello será uno de los últimos en ser reconocido; evidentemente en aquella época "sólo se permitía" a los científicos suecos, alemanes, franceses e ingleses descubrir nuevos elementos. Todo comenzó con el hallazgo de los yacimientos de platino en los Urales. En 1828, el profesor ruso Ossan analizando los residuos de la disolución de platino en agua regia, le parece encontrar tres nuevos metales que llama respectivamente **PLURANIUM**, **POLINIUM** y **RUTHENIUM** (los dos primeros denominados así por los múltiples compuestos que daban lugar¹³). Berzelius, máxima autoridad de la época, niega el descubrimiento alegando que lo encontrado eran elementos y metales ya identificados, tales como el **IRIDIO** y el **OSMIO**, por lo que el descubrimiento de Ossan pasa al olvido. Pasan doce años, y el profesor Klaus, de la pequeña universidad de Dorpat conoce los trabajos de Ossan y repite los análisis, encontrando efectivamente el **IRIDIO** y el **OSMIO**, pero también una vez aislados ambos, todavía quedaba un residuo, en el que identifica el tercer metal de Ossan, reintegrándole el nombre de **RUTHENIUM** que no es homologado hasta que en 1845, lo acepta Berzelius¹⁴.

¿Cómo obtuvo Klaus el rutenio?

Partió de la mezcla de osmio-iridio, insoluble en agua regia. La calcinó con potasa y nitrato potásico en un crisol de plata recubierto de magnesia. Calentó al rojo vivo durante hora y media. Lixivió la mezcla fundida con gran cantidad de agua, obteniendo al cabo de varios días una solución naranja (rutenato potásico). Tratando sucesivamente con ácido nítrico y con agua regia, logró separar por destilación los halogenuros del nuevo metal, y partir de ellos, por adición de cloruro amónico, una sal compleja amoniacal que por nueva calcinación le proporcionó el rutenio metálico, aunque esponjoso. El profesor Ossan no había logrado separar el metal, perdiéndolo en la fracción soluble de sus cloruros. Lo que había tomado por ruthenia o tierra del nuevo metal, no sería más que una mezcla de zirconita, peróxido de hierro y ácidos metasilícico y titánico. Pese a ello, Klaus conservó el nombre propuesto por Ossan.

13 El **POLINIO** y el **PLURANIO** derivan de **POLIS** y **PLURIS** respectivamente. Ambas lo hacen del griego πολύς , (muchos) y del latín plus-pluris (más), que a su vez proceden de la raíz indoeuropea *ple o *pel, que generará tanto el gótico filu (padre de los fill y el full, ingleses), el viejo noruego fiol, el viejo inglés fela, como el sánscrito puru, o el avéstico paru.

14 Berzelius tardó bastante tiempo en creer que se trataba de un elemento nuevo. Incluso en carta de 21/01/1845, dirigida a Wöhler, decía: "*Es probable que los experimentos de Klaus con los residuos de los minerales de platino y el nuevo metal rutenio se hayan descrito ya en revistas alemanas*".

El nombre de **RUTHENIUM**, procede de **RUTHENIA**, antiguo nombre que habían adoptado los pueblos del este europeo y del oeste de Rusia de mayoría católica romana en la Edad Media, cuando se unieron los principados y señores de la zona para luchar contra los vikingos suecos. Comprendía no sólo la actual Rusa Blanca y Ucrania, sino las Repúblicas Bálticas e incluso Polonia. De este nombre derivará el **RUTENIO** así como el símbolo, primero R y después Ru que se mantiene actualmente.

El estudio de documentos de la época, comprueba que un supuesto metal descubierto por el polaco Sniadetski, en 1808 entre los residuos de platino, y que había bautizado como **VESTIUM** en honor del asteroide Vesta, no era nada más que **RUTHENIUM**.

El rutenio, va a cerrar toda la investigación de los residuos del platino, que duraría 40 años. La clave la tuvo el descubrimiento del yacimiento de los Urales, dado que hasta aquel entonces los minerales de platino procedían a través de España, de la América Española o Brasil. El nuevo yacimiento proporcionó fuentes distintas con mezclas de metales diferentes. El rutenio, el último descubierto va a ser el más ligero, aleándose normalmente al platino para darle dureza. Tal como el osmio, forma un tetraóxido volátil, con olor a ozono, pero menos venenoso que aquél.

