

LOS NUEVOS DESCENDIENTES DE LA ITRÍA: LAS TIERRAS RARAS

Una vez descubiertos los primeros elementos que habían surgido en aquel mineral de Ytterbi, al analizarlos y purificarlos se produjo la aparición de muchas especies parecidas entre sí, hecho que provocó el descubrimiento de efímeros metales en la segunda mitad del siglo XIX. Dicho en otras palabras, los óxidos denominados **TIERRAS RARAS**, al mejorar las técnicas de separación analítica y aislamiento, se comprobó que eran mezclas. El confusiónismo va aumentar con el intento de buscar los elementos que faltaban en la sistemática periódica, lo que estimuló el aislamiento de nuevos metales, a partir de minerales extraños o exóticos. El empleo del espectroscopio que tanto contribuyó al descubrimiento de nuevos metales, coadyuvó a los errores producidos, ya que cualquier diferencia en las rayas espectrales fue motivo para suponerla debida a un nuevo elemento, sin tener en cuenta las posibles influencias mutuas que pudieran surgir al tratarse de mezclas no separadas.

Los primeros países suministradores de minerales raros fueron Suecia y Noruega, después de los Urales y por fin de América del Norte. Pero la búsqueda de nuevos elementos, necesitó de nuevas fuentes minerales de países exóticos, y hubo que acudir a zonas inexploradas en aquella época, como determinadas partes de Siberia, el África trans sahariana, la isla de Borneo, y las minas de Ceilán. Todos estos hechos contribuyeron a una proliferación tan excesiva de metales y nuevos símbolos que hicieron que los textos y los registros químicos de la segunda mitad del siglo XIX estuvieran en evolución y reestructuración continua. De esta forma nacen elementos efímeros como el **KOSMIUM** (Ko) y **NEOKOSMIUM** (Nk) de Kosmann, el **INCOGNITUM** (Ic), el **JUNONIUM** (J) de Thomson, el **EUXENIUM** (Ex) de Hoffmann, el **MOSANDRIUM** (M) de Smith. Muchos de ellos no sólo se encontraron en la itría sino en la samarskita y varias monacitas, en circonitas, columbitas y tantalitas. Sólo trataremos de aquellos metales que aún perduran o lo hicieron hasta la primera mitad del siglo XX.

Para comprender los errores producidos, debemos tener en cuenta el procedimiento seguido. Primero se aislaba o se intentaba aislar y purificar la mezcla, separando en lo posible otros metales o elementos ya descubiertos en ese mismo mineral ya que por lo general los nuevos metales se encontraban en residuos de viejos minerales. Después, se procuraba estudiarlos espectroscópicamente. Si su espectro no coincidía con alguno de los elementos metálicos registrados, entonces se bautizaba, ya en función del mineral del que se extraía como el **EUXENIUM** de la euxenita¹, ya en función del propio nombre del descubridor, como el caso del **KOSMIUM**, ya en honor de algún científico como en el **MOSANDRIUM**, incluso los astronómicos en el **JUNONIUM**. Ahora bien cuando se fallaba en el aislamiento, su espectro ya no correspondía a un metal sino a una mezcla, y el problema va a surgir porque la mayoría de los metales extraídos de la itría tienen unas propiedades tan parecidas que dificultaban extraordinariamente su separación, en la mayoría de los casos por cristalización fraccionada. Por eso, muchos metales que se han tenido como tales durante más de cincuenta años, no eran sino una mezcla de dos o más elementos similares. Sólo con técnicas recientes de separación por resinas de intercambio iónico se han podido separar las mezclas de tierras raras o tierras de la itría.

Hemos mencionado que había tres minerales de partida íntimamente relacionados. Históricamente el primero fue la itría y la cerita, después la samarskita, y dentro de las monacitas, la euxenita. De esas primeras tierras, a través de diversos tratamientos se obtuvieron los puntos de partida para el descubrimiento de los elementos que estudiaremos. Mosander había conseguido en una precipitación fraccionada con amonio y ácido oxálico dividir la itría en 3 fracciones, una itría decolorada, y dos bases débiles la **ERBIA** y la **TERBIA**.

¹ La euxenita, fue bautizada así por Scheerer, en 1840, derivándola del griego, en el sentido de hospitalario, dado que debería *"albergar raros constituyentes"*, procediendo de la misma raíz que el elemento XENÓN.

En 1878, usando un proceso de fusión de nitratos, Marignac separó la **ITERBIA** incolora de la **ERBIA** roja; al año siguiente de la iterbia, Nilson aisló la **ESCANDIA**, que no era más que el óxido del eka boro de Mendeléev. De la erbia roja que generaría el supuesto metal puro **ERBIUM**, el sueco Teodoro Cleve, en 1879, o sea 36 años después de su descubrimiento y bautizo, aisló dos nuevas tierras, la **HOLMIA** y la **THULIA**, que proporcionarían los metales, **HOLMIUM** y **TULIUM**, respectivamente. El primero basándolo en el antiguo nombre latinizado de la capital sueca Estocolmo, **HOLMIA**², y el segundo, de **THULE**, nombre que los latinos daban al extremo norte de la Tierra, y que arraigó en la Edad Media, dando lugar a cuentos y fábulas³. Los geógrafos identificaron Thule con Escandinavia, la tierra más al norte de la Europa conocida. A un resultado semejante y en ese mismo año⁴, habían llegado los suizos Delafontaine y Soret, nombrando al llamado Holmio, **ELEMENTO X**, y después **PHILIPPIUM** (Ph), que no perduró.

Otra tierra y otro metal que se creía puro y que se desdoblará en nuevos elementos, es el antiguo **DIDYMIUM**, procedente de la **DIDYMIA**, que sobrevivió nada menos que cuarenta años al descubrimiento de Mosander. En 1878, Delafontaine, encontró en el **DIDYMIUM**, dos rayas espectrales; había algo más que el didimio; llamará al nuevo elemento **DECIPIUM** (Dc), procedente del latín decepio, engañar⁵. Y sería bien engañado, puesto que al año siguiente, Lecoq demostró que era una mezcla. En 1882, Bohuslav Brauner, profesor de la universidad de Praga sugirió que las rayas espectroscópicas de aquel metal, correspondían a dos nuevos, puesto que obtuvo una banda de absorción en el azul a 449D y otra amarilla a 590D, que deberían estar en las tierras que denominó **NEODIDYMIA** y **PRASEODIDYMIA**, por lo que serían **NEODYMIUM** y **PRASEODYMIUM**, una vez simplificado el prefijo di, como era lógico. El primero, procedente del griego con el sentido de "nuevo gemelo", y el segundo también del griego **PRASEOS**, verde, por la raya verde que también caracterizaba su espectro y por lo tanto sería el "gemelo verde. Realmente estos metales puros se lograron separar más tarde pero, el alemán Auer von Welsbach, que lo consiguió en 1885, empleando la cristalización fraccionada de los nitratos dobles de amonio, mantuvo los nombres propuestos por Brauner.

El **HOLMIUM** que se creía puro tampoco lo era, y siete años más tarde de su denominación, el francés Lecoq logró separar un nuevo metal, que en vez de denominar **NEOHOLMIUM** siguiendo las tendencias de la época, lo bautiza con mentalidad latina, recordando los trabajos que había sufrido en su separación como **DYSPROSIUM** (Dy), del griego **DISPREPES** (δυσπρέπης, inconveniente) que da **DYSPRÓSITOS** (δυσπρόσιτος, que se alcanza difícilmente, que tiene un comienzo difícil)⁶.

Después del **DIDYMIUM**, otro de los falsos elementos que más han perdurado fue el **MONIUM**, encontrado espectroscópicamente por el inglés Crookes en 1889 después de introducir nuevos métodos de cristalización fraccionada. Crookes había adquirido fama, a partir del descubrimiento espectroscópico de **THALLIUM**, y era el presidente de la Asociación Británica para el progreso de las

2 El HOLMIO, procede de HOLMIA, que lo hace de STOCKHOLM, ciudad edificada en el siglo XIII, a partir de una pequeña fortificación hecha con estacas, procedente del gótico STAKA, en una isla emergente del lago Malar. El HOLM, que da nombre a nuestro elemento, procede del HOLMR, que en viejo noruego significa isla en un lago, derivado de la idea de algo emergente en una superficie llana; así en bajo germánico HOLM, es colina, mientras que en viejo inglés es mar, y será padre del hill inglés.

3 La idea de Thulé o Thule, es la de un país muy lejano y extraño, tal como aparece en la novela de Cervantes, "Los trabajos de Pérsiles y Segismunda", o en el "Fausto" de Goethe. Thule fue descrito por el viajero griego del siglo IV aC, Piteas, como el punto más lejano de su viaje, referido a una isla (posiblemente una de las Feroë). Deriva del griego τ-λε, el extremo, lejos, siendo τέλος, el fin. Algo semejante al Finisterre, o sea el fin de la tierra conocida. Esta idea de elemento alejado fue la que motivó su nombre.

4 Lo publican en el Comtes Rendus, de 29 de abril de 1878, y 15 de septiembre de 1879.

5 Este término latino contiene la raíz del deceit y deceive, inglés; decepción, castellano y déception, francés, entre otros.

6 La otra aceptación posible: duro, o endurecer, no parece posible dadas las características del metal.

Ciencias. En una comunicación a esta Academia, y después del examen de la banda espectroscópica de la fracción aislada expone:

*"Como este grupo de líneas al final del espectro ultravioleta revela la existencia de una única sustancia, propongo como nombre del nuevo elemento, **MONIUM** del griego **MONOS** (sólo, único)"*

El nombre no perduró excesivamente porque el propio Crookes lo cambió por **VICTORIUM** ante la posibilidad de obtener determinadas prebendas de la reina Victoria de Inglaterra, que efectivamente le nombra, a los 75 años, caballero del imperio británico. Este nombre y símbolo continuarán hasta 1905, año en el que el francés Urbain que en 1898 había introducido la técnica de cristalización fraccionada de los etil sulfatos, la empleó para aislar perfectamente el **DYSPROSIUM**, demostrando que sólo era una mezcla. Es curioso que el elemento **VICTORIUM** que en Europa apenas si tuvo trascendencia, en Norteamérica conservó su nombre y símbolo Vi, hasta 1973⁷, en competencia con el **VIRGINIUM**.

También en la samarskita⁸, van a surgir los mismos metales que en la itria, entre ellos un **DIDYMIUM** impuro en cuyos residuos Lecoq aísla lo que llamará **SAMARIUM**, elemento 62, con símbolo Sm, en función del mineral en el que había aparecido. En ese mismo mineral, esta vez procedente de América del Norte, Marignac había encontrado ya en 1880, una nueva tierra que había llamado **GADOLINIA**, en la que separa el óxido de un metal que faltaba en el grupo de tierras llamadas **RARAS**⁹; lo denomina **GADOLINIUM** (Gd), en honor del descubridor de la itria, que será posteriormente el elemento 64.

Más tarde, en 1892, Lecoq, en otro de los minerales del grupo de la itria, una cerita, aísla otra tierra de la que saldrá el elemento metálico menos abundante del grupo que curiosamente va a ser el primero en recibir el nombre de un continente¹⁰: el **EUROPIUM** (Eu), elemento 63. El descubrimiento de la **EUROPIA**, realizado en 1901, suele atribuirse al francés Demarçay que había introducido en el año anterior, una variante en la cristalización fraccionada con el nitrato doble de magnesio. Realmente el elemento sólo sería aislado en estado puro en 1904, por Urbain después de cambiar de sistema de fraccionamiento.

7 Así aparece en la sexta edición del libro de registro de conferencias del Congreso, de 1973.

8 El nombre lo recibe de V.E. Samarskii-Bykhovets, oficial de minas ruso que lo registró.

9 De acuerdo con Goldschmidt, el nombre de tierras raras ("rare-earth"), no fue muy afortunado porque primero cuando se creó la mayoría de los elementos incluidos no eran tales, y después cuando se aislaron, no eran tan escasos o raros como pudiera parecer. También han sido propuestos los términos de tierras pesadas, medias y ligeras para las diversas fracciones, en función de las técnicas de fraccionamiento.

10 El nombre de EUROPIUM, que procede de Europa, lo hace a su vez, del nombre griego dado por los helenos a la parte geográfica situada al oeste del mar Egeo, mientras que Asia era la parte este. Ambos términos proceden del semita Ereb y Assu. La raíz *erb, semita, tiene el sentido de oscurecer, y se refiere a la zona por donde oscurece, o sea el oeste. Aparece en asirio como erpu (nube que quita la luz), y erpitu (que oscurece), e incluso en griego como Ἐρηνή (el fin de la Tierra, las tinieblas). En el mismo sentido tenemos el hebreo ʿarab, el sirio ʿerab, el etíope ʿarab, y el acadio erēbu. La raíz Aus, que también aparece en el oro, es indoeuropea y semítica, con relación a la zona por donde sale el sol, el usas, sánscrito (luz temprana), con el mismo sentido está el semita auru, y el hebreo or.

La nueva técnica de Urbain, le permite separar varias fracciones de la **YTTERBIA** (ITERBIA, en castellano); a una la llama **NEOYTTERBIA** y a la otra **LUTECIA**, que originarán los elementos respectivos **NEOYTTERBIUM** y **LUTECIUM** nombres que derivan de la tierra original, siguiendo los métodos clásicos. En aquella época siempre que se aislara un elemento de otro ya registrado debería llevar el prefijo **NEO**. El **LUTECIUM** procede del antiguo nombre galo de la capital de Francia, Lutecia¹¹; ambos nombres son de origen geográficos.

Sin embargo surge un problema, simultáneamente a Urbain, el alemán Auer von Welsbach, también consigue separar las fracciones del **YTTERBIUM**, pero a los metales respectivos los bautiza como **ALDEBARANIUM** y **CASSIOPEIUM**¹², nombres de constelaciones, que sin embargo no prevalecerán¹³. Finalmente sólo conoceremos el **YTTERBIUM** (Yt) que será el **NEOYTTERBIUM**, y el **LUTECIUM** (Lu), elementos 70 y 71 del sistema periódico, y que conoceremos como iterbio y lutecio en español.

A lo largo de la investigación sobre los nombres de las tierras raras, pudimos observar que aparte de los procedimientos espectroscópicos, la clave para la aparición de nuevos elementos de otros dados que no lo eran, fueron los diferentes métodos de separación empleados. ¿Cómo se explicaría actualmente dicha problemática que justificaría esos errores?

Está claro que Mendeléev, no había previsto la disposición de las tierras raras. Cuando editó en 1869 su tabla periódica, elementos como el Ce, Th, U, etc. estaban encuadrados en los diferentes grupos, en función de las combinaciones que efectuaban y de su peso atómico. Así el Yt, Di y Er, estaban encuadrados en el grupo III, como el aluminio. En la tabla del 72, el Ce, La y Th, en el IV como el Ti y el Zr. Por lo tanto se intentaban separar en procedimientos empleados en los minerales de su grupo. ¿Qué ocurre? Sencillamente que las tierras raras corresponden a elementos cuyos electrones van entrando en un orbital interno 4f, y por lo tanto dada la diferencia energética de los niveles 4f, 5d y 6s, prácticamente sólo pueden perder 3 electrones, los más externos, por lo que sus propiedades químicas serán muy parecidas, y como su masa atómica tampoco se diferenciaba mucho (3 o 4 unidades como máximo entre un elemento y el siguiente), no había forma de separarlos; formaban los mismos tipos de compuestos, sus solubilidades eran idénticas y presentaban los mismos potenciales redox. Salvo el Eu y el Yt, que producían iones 2⁺ debido a su configuración estable con orbitales f semillenos o completos, los demás son fundamentalmente trivalentes y algo divalentes.

Como se ha explicado, el orden energético de llenado de los orbitales sigue la regla de Madelung-Klechkovskii (regla n+1), y el electrón 57 debiera entrar en el orbital 4f (n=4, l=3), sin embargo lo hace en el 5d (n=5, l=2), invirtiéndose el orden de llenado. Este hecho se debe a la variación de la energía de los orbitales atómicos producida por la del campo eléctrico en función de la carga nuclear (número atómico) como se verá más tarde. Por eso el **LANTANUM** (Z=57) es un elemento del grupo IIIB, esto es un **EKA ITRIO**. A partir del número atómico 57, la energía de los orbitales 4f, es menor que la de los 5d, y vuelven a entrar sucesivamente en el 4f, respetándose las leyes de Hund, y buscando la

11 El LUTECIUM, deriva de la Lutetia parisorum de los romanos que era la isla del río Sequana (actual Sena), donde habitaba la tribu gala de los Parisii, que posteriormente dará nombre a otro pseudo elemento químico.

12 Lo publica en el Lieben Festschrift, en 1906, atribuyendo el nombre de ALDEBARANIUM, al elemento de peso atómico 172, 90, y CASSIOPEIUM al de peso atómico 174,23. Palabras tomadas de constelaciones, originalmente procedentes del árabe. La constelación de Aldebarán sigue a las Pléyades, por eso su nombre; el árabe aldebarán es el que sigue.

13 Mientras la Comisión Internacional de Pesos Atómicos, acepta y homologa los nombres de NEOYTTERBIUM y LUTECIUM, propuestos por Urbain (no olvidemos que era miembro de dicha Comisión), la Comisión alemana, atribuye la prioridad a Auer von Welsbach, ya que el único constituyente del YTTERBIUM de Marignac, debería seguir con este nombre (tenía un 90% en iterbio), mientras que el LUTECIUM, debería ser CASSIOPEIUM.

máxima estabilidad de orbitales f semillenos (todos los spines desaparejados, máximo paramagnetismo).

Los elementos de las tierras raras conocidos en esa época, quedarían así clasificados electrónicamente:

| Z | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
|---------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
| Nom- bre | CE- RIO | PRA- SEO- DIMIO | NEO- DIMIO | X | SAMA- RIO | EURO- PIO | GADO- LINIO | TER- BIO | DIS- PRO- SIO | HOL- MIO | ER- BIO | TU- LIO | I-TER- BIO | LU- TE- CIO |
| Elec- trones exter. | 6s ² 5d ¹ 4f ¹ | 6s ² 5d ⁰ 4f ³ | 6s ² 5d ⁰ 4f ⁴ | 6s ² 5d ⁰ 4f ⁵ | 6s ² 5d ⁰ 4f ⁶ | 6s ² 5d ⁰ 4f ⁷ | 6s ² 5d ¹ 4f ⁷ | 6s ² 5d ⁰ 4f ⁹ | 6s ² 5d ⁰ 4f ¹⁰ | 6s ² 5d ⁰ 4f ¹¹ | 6s ² 5d ⁰ 4f ¹² | 6s ² 5d ⁰ 4f ¹³ | 6s ² 5d ⁰ 4f ¹⁴ | 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴ |

Solamente con el empleo de las resinas de intercambio iónico (zeolitas), que agarran selectivamente a los iones, se pudieron conseguir buenas separaciones entre los iones de estos elementos. Primero se absorben, después se eluyen con un disolvente que produzca complejos del tipo quelato con los iones y puesto que dentro de las tierras raras aumenta la acidez de izquierda a derecha, podrán salir de la columna de intercambio siguiendo un determinado orden, produciéndose una verdadera separación. Este método lo comenzaron a poner en práctica Russell y Pearce en 1942.

De los cerca de 40 nombres atribuidos a los metales del grupo de la itria, que abarca algunos más de los denominados tierras raras, 19 son geográficos, que marcan la tónica dominante, aunque deriven directamente del mineral del que se extraen. Sólo 8 hacen referencia a sus propiedades, recibiendo su nombre del griego, 8 son honoríficos relacionándose con las personas que los investigaron, y 4 son astronómicos.

Por lo tanto podemos clasificar a todos los elementos que se descubrieron a partir de la itria y minerales afines, que engloban no sólo a las tierras raras, sino a otros muchos, de número atómico próximo a ellas, descubiertos a lo largo del siglo XIX, y comienzos del XX, que reciben el nombre por regla general de la tierra u óxido así denominados, solamente habrá que cambiar el sufijo (sólo los marcados en negro en la tabla siguiente están reconocidos como elementos químicos en la actualidad).

