

LA FASCINANTE HISTORIA DEL DESCUBRIMIENTO DE LAS TIERRAS RARAS

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

Se presenta la compleja historia del descubrimiento de los elementos del grupo de los lantánidos, muchas veces llamados tierras raras, que se extendió por más de un siglo y que involucró a un importante número de científicos de diversas nacionalidades, cuyos perfiles y datos biográficos también se comentan brevemente. Asimismo, se analizan las características químicas y físicas más salientes de esos elementos.

Palabras clave: Tierras raras; Elementos lantánidos; Características químicas y físicas; Historia de su descubrimiento; Científicos involucrados.

Abstract

The fascinating story of the rare earths discovery. The complex story of the discovery of the elements of the lanthanide group, often called rare earths, is presented. This story extended during more than one century, and involved an important number of scientists of different nationalities, whose profiles and biographic data are also briefly commented. Besides, the most relevant chemical and physical characteristics of these elements are also analyzed.

Key words: Rare earths; Lanthanide elements; Chemical and physical characteristics; Story of their discovery; Involved scientists.

Introducción

En el marco de la historia del descubrimiento de los elementos químicos, el de las llamadas tierras raras es uno de los más complejos e interesantes presentando muchas veces ribetes detectivescos y giros inesperados, así como arduas y apasionadas discusiones acerca de prioridades sobre su descubrimiento y la manera de nombrarlos a medida que se los fue caracterizando.

Antes de adentrarnos en esta fascinante historia conviene aclarar algunos aspectos esenciales, referidos a la nomenclatura y configuración electrónica de los elementos en cuestión. Debido a que inicialmente los mismos

fueron obtenidos en la forma de óxidos (llamados *tierras* en esas épocas) presentes en minerales relativamente raros, se los llamó originalmente tierras raras. Aunque este nombre muchas veces se continúa empleando, su utilización resulta en cierto modo desafortunada, por las implicancias que el término raras sugiere.

Si se analizan datos geológicos o geoquímicos modernos se constata de inmediato que varios de estos elementos no son, en realidad, tan raros. Así, p. ej. el lantano, el cerio y el neodimio son más comunes que el plomo, el gadolinio es más abundante que el arsénico y el tulio es un poco más abundante que el yodo y la plata [1,2]. Por este motivo, actualmente se aconseja el empleo del término *lantánidos* para nombrar a estos elementos. Este nombre deriva, por supuesto, de lantano ($Z = 57$), el primero de los elementos de la serie, en orden de pesos atómicos crecientes (ver Fig. 1).

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lantánidos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actínidos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Fig.1. Tabla Periódica de los Elementos, mostrando la ubicación de los elementos lantánidos (se ubican entre el Ba ($Z = 56$) y el Hf ($Z = 72$)).

La IUPAC considera también al itrio ($Z = 39$) y al Sc ($Z = 21$) como elementos lantánidos, a pesar de que son mucho más livianos y están ubicados en el 5° y 4° período de la Tabla Periódica, respectivamente. Pero en la naturaleza se los encuentra usualmente asociados a los lantánidos más pesados y en muchas de sus propiedades químicas, al menos el itrio, se asemeja fuertemente a ellos. Y además, como veremos, este último elemento tuvo una importancia central en la historia que vamos a recordar.

El otro tema de interés, es la ubicación de estos elementos en el sistema periódico y su configuración electrónica. Cuando llegamos al sexto

período de la Tabla han quedado completados los niveles de energía 4d, 5s y 5p. Esto ocurre para el Xe, al final del período anterior ($\text{Xe} = [\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$), por lo tanto en el cesio la configuración electrónica será $[\text{Xe}]6s^1$ y para el bario $[\text{Xe}]6s^2$. A partir de ese momento están disponibles las orbitales 5d y 4f y estas últimas se van haciendo gradualmente más estables a medida que aumenta el número atómico de los elementos. El lantano todavía presenta la configuración $[\text{Xe}]6s^25d^1$, pero el elemento siguiente (Ce) ya tiene la configuración $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ mientras que para el Pr la misma es $[\text{Xe}]6s^25d^04f^3$. A partir de ese elemento los sucesivos electrones van ocupando sólo orbitales 4f, hasta llegar al Yb ($[\text{Xe}]6s^25d^04f^{14}$) y al Lu ($[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$). Hay una sola anomalía en este llenado de capas electrónicas, que se da en el caso del Gd ($[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$). Este breve análisis muestra que en los elementos lantánidos se van llenando progresivamente las orbitales 4f, al pasar de un elemento al siguiente. Por este motivo, a esos elementos se los suele denominar “elementos de transición interna” o “elementos 4f” [2]. Más adelante analizaremos las consecuencias químicas y físicas derivadas de estas configuraciones electrónicas.

El comienzo de la historia

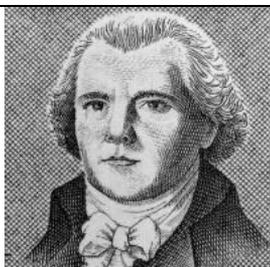
Durante la segunda mitad del siglo XVIII la Química fue adquiriendo creciente importancia y empezó a tener fuerte presencia en varias academias y numerosas universidades europeas. A fines de ese siglo se asistió al descubrimiento de numerosos nuevos elementos metálicos, incluyendo el níquel, manganeso, bario, molibdeno, wolframio, uranio y zirconio. También los componentes gaseosos del aire, así como el hidrógeno y el cloro fueron descubiertos en ese período. Junto a estos descubrimientos empezaron a establecerse estudios mineralógicos sistemáticos y empezó a desarrollarse fuertemente la química analítica cuantitativa. Y, durante ese mismo período, más concretamente en el año 1787, arranca la historia que aquí vamos a recordar.

Efectivamente, en el año mencionado el teniente de artillería Carl Axel Arrhenius (1757-1824), quien tenía un fuerte interés por la mineralogía y la química, encontró un extraño mineral negro en la villa de Ytterby, una pequeña localidad cercana al regimiento donde estaba prestando servicio y a unos 30 Km de Estocolmo [3,4]. El color negro y la alta densidad de la muestra hicieron sospechar a Arrhenius la posibilidad de haber encontrado un nuevo mineral. Y así, sin saber nada más sobre su composición lo llamó “piedra pesada de Ytterby”.

Primeros estudios del mineral fueron realizados en Estocolmo, apareciendo allí el nombre de ytterbita para el mismo, presumiéndose que podía contener wolframio o bario, dos elementos que habían sido descubiertos recientemente [4].

Los dos más importantes químicos suecos, Torbern O. Bergman (1735-1784) y Carl W. Scheele (1742-1786), habían fallecido poco tiempo antes y en ese momento parecía no haber en el país químicos analíticos capaces de encarar el estudio de este material aparentemente complejo. Recién en 1792, Arrhenius envió una muestra del mineral a Johan Gadolin (1760-1852), un químico finlandés, que había sido discípulo de Bergman, y había ido ganando fama como excelente analista. Los análisis de Gadolin demostraron que el mineral estaba conformado por óxidos de silicio, aluminio y hierro y, además, contenía una proporción importante de un óxido refractario de un elemento todavía desconocido. En realidad, la fórmula idealizada de la piedra pesada de Ytterby, luego llamada ytterbita y actualmente gadolinita es $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ [5]. Dado que el Be todavía no había sido descubierto, y hoy sabemos que presenta un comportamiento analítico análogo al del aluminio, Gadolin no pudo detectarlo y lo consideró como si fuera aluminio.

Dos años después de haber recibido la muestra, Gadolin publicó los resultados de sus estudios en los *Proceedings* de la Academia de Ciencias de Suecia. Sus resultados fueron confirmados poco tiempo después por otros dos grandes químicos, L.N. Vauquelin (1763-1829) y M.H. Klaproth (1743-1817), quienes sugirieron el nombre definitivo de gadolinita para ese mineral [4]. Asimismo, y para el óxido del nuevo elemento comenzó a utilizarse la denominación de yttria, por su origen geográfico [6], el que finalmente derivó en el nombre actual del elemento, itrio (o en inglés, yttrium).



Johan Gadolin. Considerado como el padre de la Química finlandesa, nació en Abo el 5 de junio de 1760. Su padre, Jacob Gadolin, un reconocido físico y astrónomo, le inculcó desde joven el amor por la Naturaleza y por la comprensión de sus fenómenos. Luego de realizar estudios de Química en la Universidad de su ciudad natal, viajó a Upsala para trabajar con Torbe O. Bergman, quien supervisó su Tesis Doctoral. Adquirió una sólida formación, complementada por estadías en Dinamarca, Alemania, Holanda e Inglaterra. Entre 1797 y 1822 fue profesor de Química en Abo y como químico le cupo el honor de ser el descubridor del primer compuesto de una tierra rara, el óxido de itrio, Y_2O_3 . Asimismo, realizó diversas contribuciones novedosas en el campo de la Química Analítica y la Termoquímica y fue autor de un importante texto de Química, uno de los primeros publicados en un país nórdico.

En 1827 un gran incendio destruyó parte de la ciudad de Abo y los edificios universitarios, perdiéndose de esta forma la valiosa colección de minerales

que había acumulado allí Gadolin. A raíz de este suceso, la Universidad fue transferida a Helsinki. Johan Gadolin falleció en Wirmo el 15 de agosto de 1852, a la edad de 92 años [3].

Vayamos ahora a otra parte de la historia. En 1751 el barón Axel Frederik Cronstedt (1722-1765), otro distinguido mineralogista y químico sueco, quien se desempeñaba como Director de Minas, descubrió el níquel. Y ese mismo año halló en un depósito minero un novedoso mineral al que llamó “piedra pesada de Bastnäs”. Sin embargo, este mineral no fue investigado hasta 1803, cuando el joven Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) junto con Wilhelm Hisinger (1766-1852), un naturalista, químico y geólogo, dedicado también a la industria minera, descubrieron en el mismo la presencia de un óxido desconocido, intuyendo correctamente que estaban en presencia del óxido de un nuevo elemento metálico. Denominaron ceria al óxido, y cerio al nuevo elemento, ambos nombres derivados del recientemente descubierto planeta Ceres (1801). Casi simultáneamente, en Berlín, M.H. Klaproth analizando muestras del mismo mineral llegó a idéntica conclusión y llamó al nuevo elemento “*terra ochroita*” [3,4].



Jöns Jacob Berzelius. Considerado uno de los padres de la Química moderna, nació el 20 de agosto de 1779 en Östergötland, Suecia. Estudió Medicina en Upsala, graduándose en 1802. Junto a estos estudios, asistió también a las clases experimentales de Química en la misma Universidad, adquiriendo un excelente entrenamiento analítico. En 1807, y con solo 28 años, realizó el mencionado descubrimiento del cerio. Ese mismo año es nombrado profesor de Química en la Academia Karolinska y al año siguiente es incorporado a la Real Academia Sueca de Ciencias, en la que ocupó el cargo de Secretario por treinta años (1818-48).

Fue también el descubridor de los elementos selenio y torio y fue el primero en lograr el aislamiento de los elementos zirconio, titanio y silicio. Compiló una tabla muy completa de pesos atómicos y realizó contribuciones notables a la nomenclatura química, creando nuevos términos (p.ej. catálisis, polímero, alótropo, halógeno, proteína) e introduciendo la forma moderna de nombrar y escribir la fórmula de los compuestos químicos.

Realizó también otras contribuciones importantes a la química analítica así como a la química del fósforo y del azufre y a la de diversos compuestos orgánicos.

Formó una valiosa pléyade de discípulos que continuaron activa y brillantemente su labor. Entre otros, Johann Arfvedson (descubridor del litio), Nils G. Sefström (redescubridor del vanadio), Christian C. Gmelin, Eilhard Mitscherlich, Gustav Rose y Friederich Wöhler. Falleció en Estocolmo el 17 de agosto de 1848 [7].

El mineral investigado por todos esos científicos, que ahora se conoce con el nombre de cerita, es un silicato relativamente complejo y de composición variable que responde a la fórmula $(Ca,Mg)_2(Ln)_8(SiO_4)_7 \cdot 3H_2O$ [5] (donde Ln representa, cationes lantánidos trivalentes, y que en el caso del mineral inicialmente recogido por Cronsted era esencialmente cerio).

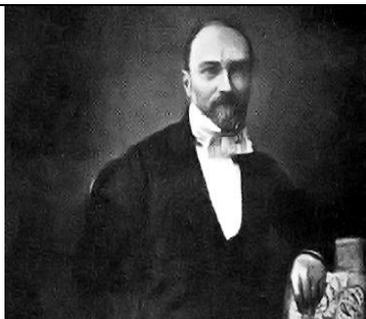
O sea, que a principios del siglo XIX se conocían los óxidos de dos elementos nuevos, el itrio y el cerio, presentes en minerales relativamente raros, pero de cuyo comportamiento químico y propiedades generales todavía no se sabía prácticamente nada. Luego, pasaron casi 40 años hasta que se descubriera que ninguno de los dos óxidos, era en realidad un óxido puro, sino que ambos contenían otros elementos. Y este es el verdadero origen de la fascinante historia que analizaremos.

Otro aspecto destacable en el inicio de estos trabajos es que los dos primeros minerales en ser investigados, la gadolinita y la cerita, son realmente muy raros, y contienen proporciones relativamente bajas de lantánidos. La situación fue mejorando con el correr del tiempo, con el descubrimiento de otros minerales, mucho más ricos en lantánidos y que son, incluso, lo que se utilizan en la actualidad para la obtención de estos elementos. Se trata especialmente, de la monazita, la bastnaesita y la xenotima [1]. El primero es un fosfato complejo de lantánidos de fórmula tipo $LnPO_4$, que contiene esencialmente los lantánidos más livianos (La-Sm), así como Th(IV) y, generalmente, trazas de uranio. La bastnaesita, $LnCO_3F$, contiene también, especialmente, los lantánidos más livianos mientras que la xenotima, básicamente YPO_4 , es rica en los lantánidos más pesados, conteniendo solo trazas de los más livianos, así como torio, uranio y zirconio.

Los trabajos pioneros de Mosander y la primera simplificación de yttria y ceria

Ya en sus trabajos iniciales con ceria, el joven Berzelius había detectado que el óxido del nuevo elemento, se presentaba en dos estados de oxidación, como Ce_2O_3 o como CeO_2 . Poco tiempo después, Berzelius sugirió a su discípulo Carl Gustav Mosander que hiciera la prueba de obtener algún sulfuro del nuevo elemento, calentando estos óxidos en una atmósfera de sulfuro de carbono. Y, efectivamente, tanto por esta reacción, así como haciendo reaccionar los óxidos con polisulfuro de potasio, Mosander logró obtener Ce_2S_3 . Y también encontró que haciendo reaccionar este sulfuro con cloro, se obtenía el cloruro

anhidro, CeCl_3 [8]. Tratando este cloruro reiteradamente con vapores de potasio, logró obtener, por primera vez, una muestra impura de cerio metálico [8,9].



Carl Gustav Mosander. Otro de los brillantes discípulos de Berzelius, nació en Kalmar, Suecia, el 10 de setiembre de 1797. Estudió Farmacia y Medicina en Estocolmo y Berzelius fue su profesor de Química en esta última carrera, y con cuya familia convivió luego por varios años. Asimismo, llegó a ser íntimo amigo de Friedrich Wöhler (1800-1882) quien frecuentemente visitaba a Berzelius en Estocolmo.

En 1828 fue nombrado curador de la colección de mineralogía de la Academia de Ciencias y fue profesor de Química y Mineralogía en el Instituto Karolinska hasta que en 1832 reemplazó a Berzelius como Profesor de Química y Farmacología, en ese mismo Instituto.

A partir de 1845 fue designado Inspector del Instituto Farmacéutico, lo que lo obligó a realizar continuados viajes de inspección por todas las farmacias suecas. También continuó trabajando activamente en la colección de minerales para la Academia de Ciencias y, asimismo, para el Museo de Historia Natural de Estocolmo. Falleció en su residencia de verano, en la isla de Lovön, el 15 de octubre d 1858 [3,8].

Durante todos estos estudios, a partir de 1825-26, Mosander había sospechado que al trabajar con cerio, no lo estaba haciendo realmente con un elemento puro y transmitió esta inquietud suya reiteradamente a Berzelius. Pero recién casi doce años después, en 1838, y basándose en la idea de que si asociado al cerio hubiera realmente un segundo elemento, su óxido tendría que ser más básico que el CeO_2 . Calentando muestras de nitrato de cerio y tratando la sal parcialmente descompuesta con una solución muy diluida de ácido nítrico, detectó en el extracto la presencia de un nuevo elemento, mientras que el cerio quedaba en el residuo no extraído. El óxido que pudo obtener de estos extractos no podía ser ni oxidado ni reducido (a diferencia de lo que ocurre con el cerio) y no era idéntico al óxido de ningún otro metal conocido. Llamó al nuevo elemento *lanthana*, que significa escondido, reteniendo el nombre de *ceria* para el óxido que permanecía insoluble en ácido nítrico diluido [3,8].

Mosander continuó trabajando con estos dos óxidos y le intrigó el hecho de que el óxido de lantano a veces aparecía con una coloración rojiza y la intensidad de esa coloración cambiaba de experimento a experimento. Y, por otra parte, el óxido de cerio residual que quedaba luego de la separación del lantano a veces también presentaba esa misma coloración rojiza. Esto le hizo pensar que podría haber un tercer elemento en juego [8]. Y, efectivamente, a principios de 1840 pudo separar el sulfato de lantano en dos fracciones. Cuando calentaba una solución de esta sal que, curiosamente, es más soluble a bajas que a altas temperaturas, pasando de 9 a 40 °C, lograba la precipitación de cristalitos de un tenue color amatista. Cuando estos cristalitos se trataban de la misma manera y después de reiterar la operación de 10 a 15 veces, finalmente se obtenían cristalitos incoloros. La solución de estos cristalitos, tratados con álcali y con posterior calentamiento del producto precipitado daba un óxido blanco, es decir el óxido de lantano “verdadero”. Las soluciones residuales de color amatista, aparentemente, contenían el sulfato del óxido desconocido. A este nuevo elemento, Mosander lo llamó *didimio* (de la palabra griega para gemelos, ya que fue descubierto como gemelo, naciendo conjuntamente con el lantano) [8].

A la luz de estos descubrimientos Mosander comenzó a sospechar que también la yttria podría ser un óxido complejo, formado por la mezcla de óxidos de varios elementos. Y, efectivamente, ya en 1843 pudo demostrar que el óxido de itrio estaba compuesto por tres óxidos. La precipitación fraccionada de sales básicas con amoníaco a partir de una solución nítrica del mineral generaba precipitados que por fuerte calentamiento generaba tres nuevos óxidos. Poco tiempo después descubrió que los tres elementos podían ser separados también por precipitación fraccionada con ácido oxálico. Para el óxido más básico, que era blanco y generaba sales incoloras, Mosander mantuvo el viejo nombre de yttria; el siguiente en basicidad, de coloración rosada, fue llamado terbio y el menos básico, de color amarillento, erbio [3,8]. También estos dos nombres, se derivan de la localidad de Ytterby, donde se recogió por primera vez el mineral [6].

En poco tiempo, estos hallazgos de Mosander fueron confirmados por otros investigadores, entre ellos, Delafontaine, Marignac, Cleve y Boisbaudran. Sin embargo, por razones que nunca estuvieron del todo claras, hubo una confusión en la denominación de los dos nuevos elementos, intercambiándose los nombres de erbia y terbia de manera tal que el primer nombre empezó a aplicarse al óxido de color rosado [3].

Los años siguientes a los descubrimientos de Mosander

1. Simplificación de yttria

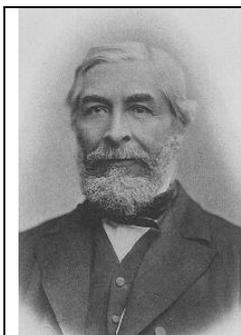
Hemos visto, en el apartado anterior, que los trabajos de Mosander lograron expandir la familia de las tierras raras conocidas de dos (Y y Ce) a seis (Ce, La, Di, Tb, Er, Y). En los treinta años siguientes, y luego de la muerte de Berzelius, las búsquedas de nuevos elementos pertenecientes a esta familia se estancaron notablemente. El crecimiento acelerado de la Química Orgánica

empezó a eclipsar la popularidad de la Inorgánica. Por otra parte, se hizo también evidente que los elementos aislables utilizando técnicas clásicas de precipitación y/o cristalización fraccionada ya habían sido identificados, y que para seguir avanzando seguramente haría falta recurrir a otros métodos o procedimientos.

Por lo tanto, no fue para nada accidental que la siguiente fase de descubrimientos, surgiera luego de la introducción del análisis espectral por Robert Bunsen (1811-1899) y Gustav Kirchhoff (1824-1887) hacia 1860 y la publicación de la Tabla Periódica de Mendelejeff (1834-1907) en 1869. La espectroscopia se constituyó en una herramienta clave para buscar e identificar nuevos elementos mientras que el Sistema Periódico, aunque todavía imperfecto en sus comienzos, podía dar al menos una orientación acerca del número de elementos adicionales que todavía podían esperarse [10].

Uno de los primeros en aprovechar las posibilidades que podía dar en este campo de investigación la espectroscopia, fue el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac, quien desde muy joven se dedicó a trabajar con las tierras raras y, en 1878, descubrió que el erbio, aislado por Mosander, contenía otro elemento, al que llamó yterbia (otra vez en relación a la villa de Ytterby [6]).

Al año siguiente, el químico sueco Lars F. Nilson (1840-1899) logró identificar espectroscópicamente la presencia de un nuevo elemento asociado al yterbio, al que llamó escandio (en obvia alusión a Escandinavia [6]), confirmando que se trataba del elemento de $Z = 21$, predicho como eka-boro por Mendelejeff. Durante sus estudios del nuevo elemento, llegó a obtener hasta 2 g de Sc_2O_3 de muy alta pureza. Finalmente, es interesante de consignar que el metal puro recién pudo ser obtenido en 1937, por métodos electrolíticos [6,11].



Jean Charles Galissard de Marignac. Nació en Ginebra el 24 de abril de 1817. Realizó sus estudios en el Politécnico de Paris y luego otros dos años en el Ecole des Mines. En 1840, se trasladó a Giessen para trabajar con Liebig quien ejerció una fuerte influencia en su formación, a pesar de lo cual siguió inclinándose más por la Química Inorgánica que por la Orgánica. Después de su retorno a Suiza, se incorporó como Profesor de Química a la

Academia de Ciencias de Ginebra, donde más adelante dio también clases de Mineralogía. Uno de sus trabajos más importante fue la determinación muy precisa de los pesos atómicos de numerosos elementos. Asimismo se dedicó al estudio de numerosos fluoruros y fue el primero en obtener el ácido silico-túngstico y en lograr la separación de niobio y tantalio por cristalización fraccionada.

Dos años después del descubrimiento del yterbio, descubrió también el gadolinio.

Falleció en Ginebra, luego de una larga y penosa enfermedad, el 15 de abril de 1894 [3].

Durante el mismo período de tiempo en que Marignac y Nilson desarrollaron sus trabajos, diversos científicos cuestionaron la real existencia del terbio, aunque la existencia del mismo fue finalmente reconfirmada por Marignac, e independientemente, por el químico estadounidense Lawrence Smith (1818-1883) quien lo aisló del raro mineral samarskita, $(Ln,U,Ca)(Nb,Fe^{III})_2(O,OH)_6$ [10], del cual posteriormente se aislaron otros elementos lantánidos. También otro químico suizo, Marc Delafontaine (1837-1911), quien trabajó activamente en la química de las tierras raras, reconfirmó claramente su existencia, así como también la del yterbio [10].

Por su parte, otro químico sueco, Per Theodor Cleve, sospechó que también el erbio, una vez que se había eliminado el yterbio, podría constituir un sistema más complejo. Y, efectivamente, trabajando con el mismo logró finalmente su simplificación, descubriendo los elementos holmio y tulio y logrando obtener definitivamente también muestras puras del erbio. Los nombres dados a los nuevos elementos provienen del nombre latino de Estocolmo (Holmia) y de una antigua denominación de Escandinavia (Tulia) [6].



Per Theodor Cleve. Nació en Estocolmo el 10 de febrero de 1840. Obtuvo un Bachillerato en Ciencias de la Universidad de Uppsala en 1863, luego trabajó un tiempo con Wurtz en París y finalmente obtuvo su Doctorado en Uppsala en 1868. No sólo se interesó en la Química, sino también en biología, mineralogía e hidrografía. Ocupó diversos cargos en esa Universidad y fue también Presidente del Comité Nobel en Química.

Aparte del descubrimiento de los dos elementos lantánidos ya mencionados,

también predijo que el didimio probablemente tampoco era un único elemento puro y además preparó y estudio numerosas sales de itrio, erbio y escandio, trabajando también con lantano y thorio. Por otra parte, describió también la síntesis de algunos novedosos compuestos orgánicos.

También se enfocó fuertemente en la biología, dedicándose fundamentalmente al estudio de algas, diatomeas y plankton. Participó en la expedición sueca a las Islas Spitsbergen en 1898, durante la cual descubrió y describió varias nuevas especies marinas.

Tuvo numerosos discípulos muy brillantes, entre ellos Svante Arrhenius (1859-1927), ganador del Premio Nobel de Química en 1903.

Falleció en Uppsala al poco tiempo de retirarse de la actividad docente, con la idea de dedicarse plenamente a sus estudios biológicos, el 18 de junio de 1905 [3].

El descubrimiento de que el holmio aislado por Cleve tampoco era un elemento único, se debe a Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, miembro de una vieja dinastía nobiliaria de considerable fortuna y dedicada a la vitivinicultura en la región francesa de Cognac. Boisbaudran solamente había tomado algunos cursos en la Escuela Politecnica, pero adquirió a través de la lectura y por propia iniciativa una sólida formación química y durante 1886 logró efectuar la separación del holmio en dos componentes a los que llamó holmia y dysprosia. Este trabajo fue sumamente laborioso y tedioso ya que requirió 32 precipitaciones con soluciones amoniacaes y 26 con oxalato, seguidas de estudios espectroscópicos de las fracciones aisladas en cada etapa [10].

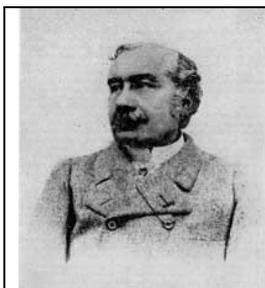
2. Simplificación de ceria

Diversos investigadores, entre ellos Marignac y Cleve habían predicho que el didimio aislado por Mosander no era una sustancia pura. Posteriormente, algunos trabajos espectroscópicos de Delafontaine y Boisbaudran demostraron que el espectro del didimio variaba según el origen del material investigado [3,10]. Finalmente, en 1879 Boisbaudran encontró que por agregado de soluciones de NH_4OH a una solución de didimio puro, se detectaba claramente la precipitación de dos fracciones, concluyendo que una de ellas debía pertenecer a un nuevo elemento al que llamó *samarita*, por su relación con el mineral de cual había sido obtenido (samarskita).

En 1880 Marignac volvió a investigar mas detalladamente muestras de samarskita. Utilizando precipitaciones fraccionadas con sulfato de potasio, seguido de separaciones con oxalato, logró potencialmente la identificación de dos nuevos elementos. Uno de ellos volvió a ser caracterizado espectroscópicamente como samario y el otro resultó verdaderamente ser otro elemento nuevo al que posteriormente se llamó gadolinio. El mismo elemento había sido también detectado, independientemente, por Delafontaine y Boisbaudran [3,10].

Los trabajos de simplificación de este sistema finalizaron cuando en 1901 Eugene Demarçay (1852-1904) logró la identificación definitiva de un nuevo elemento, presente en las muestras de samario, y al que llamó europio [3,10]. Para ello realizó una serie de experiencias de cristalización fraccionada, utilizando el nitrato doble de magnesio y samario [3].

Demarçay fue uno de los más expertos espectroscopistas franceses, cuya fama se extendió por todo el continente europeo y que ya había colaborado en forma eficiente y valiosa con los esposos Curie durante sus estudios con el radio y el polonio [12].



Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. Como ya fue dicho, miembro de una antigua familia nobiliaria, nació en Cognac el 18 de abril de 1838 y fue, básicamente, un químico por afición, pero sumamente talentoso e inspirado. Aparte de haber descubierto dos elementos lantánidos (Sm y Dy), la historia de la Química lo recuerda también por haber sido el descubridor del galio (1875), el cual no sólo llegó a manejar en forma de GaCl_3 , sino también en forma de elemento puro, obtenido electrolíticamente.

Asimismo realizó interesantes estudios sobre el comportamiento de cristales en soluciones acuosas y adquirió una sólida experiencia espectroscópica, la que usó muy criteriosamente para su descubrimiento de nuevos elementos. Su obra “Spectres Lumineux”, publicada en 1874, es un valioso reflejo de esta actividad.

Por sus trabajos recibió la Cruz de la Legión de Honor y fue incorporado como miembro correspondiente a la Royal Society en 1888.

Falleció en Paris el 28 de mayo de 1912 [13].

3. La separación de praseodimio y neodimio

Después de que se demostrara que el didimio de Mosander en realidad no era un elemento puro y su simplificación creciente llevara a la identificación de los nuevos elementos gadolinio, samario y europio, todavía quedaba una fracción (que podríamos llamar el “didimio original”) que tampoco era un elemento único, cuestión que había sido claramente enfatizada por Marignac, Boisbaudran y Cleve. A ellos se agregó en 1882 el profesor checo Bohuslav Brauner (1855-1935) quien había sido discípulo de Bunsen en

Heidelberg y de Roscoe, en Manchester, y fue profesor de Química en la Universidad de Praga a partir de 1890. Estudiando espectroscópicamente una muestra de didimio encontró dos grupos de bandas de absorción, una en la región del azul y otra en la del amarillo, sugiriendo que este comportamiento implicaba la presencia dos elementos diferentes en la solución investigada [3].

Poco tiempo después el químico austríaco Auer von Welsbach pudo desarrollar un método simple para obtener muestras muy puras de didimio, separándolas totalmente del lantano que habitualmente lo contaminaba. A partir de esas muestras y por cristalización fraccionada del nitrato doble de amonio y didimio, y en un trabajo extremadamente tedioso ya que implicaba centenares de recrystalizaciones logró la separación de los componentes, cuyo análisis espectroscópico confirmó claramente que se estaba en presencia de dos elementos diferentes y nuevos. Los cristales de uno de los elementos, al que llamo praseodidymium (del griego gemelo verde), eran de color verde. Los del otro elemento al que llamó neodidymium (nuevo gemelo) eran de color violeta. Estos nombres fueron posteriormente reducidos a los actuales, praseodimio y neodimio [10].

Volvamos ahora nuevamente a la Fig. 1 y veremos que hasta donde ha llegado la historia que estamos narrando, hemos descrito la obtención de todos los elementos del grupo de los lantánidos, excepto los que corresponden a los números atómicos 61, 70 y 71.

Como un resumen de todo lo narrado, en la Fig. 2 se presenta en forma esquemática, la secuencia de los descubrimientos que hemos ido analizando hasta aquí, mostrando los dos caminos históricos originalmente desarrollados y todas sus ramificaciones.

Por un lado, el descubrimiento de la ytterbita (ahora llamada gadolinita) cuya simplificación permitió el aislamiento de los lantánidos más pesados (Tb-Tm y el Yb impuro), incluyendo también el itrio y el escandio. De esta serie sólo nos falta analizar el desdoblamiento del yterbio en lutecio e “ytterbio puro”.

Por el otro lado, y a partir del descubrimiento de la cerita, los pasos de simplificación llevaron al descubrimiento de los lantánidos más livianos (La-Gd), incluyendo la separación final, relativamente trabajosa y compleja, de praseodimio y neodimio a partir del didimio. De esta serie hemos descrito el descubrimiento de todos los elementos que existen en la naturaleza y sólo nos resta hablar del elemento de $Z = 61$ que es un elemento radiactivo que no existe naturalmente, pero que por sus propiedades químicas también pertenece a este grupo.

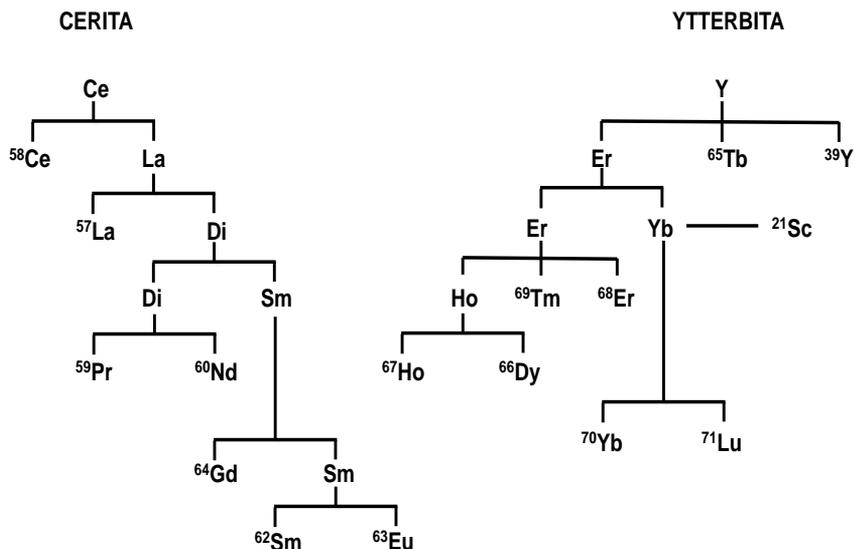


Fig. 2. Esquema que muestra los pasos de simplificación de la cerita y la ytterbita.

Descubrimiento del yterbio y del lutecio

La historia del descubrimiento de estos dos elementos, es una de las más interesantes y atractivas en la larga historia del descubrimiento de estos elementos y encierra una serie de interesantes disputas y controversias que duraron más de 15 años e involucró, especialmente, los nombres de Georges Urbain y Auer von Welsbach. Ambos eran especialistas en la química de las tierras raras y eran ampliamente reconocidos por sus contribuciones en esta área como lo demuestra, inclusive, el hecho de que ambos fueran propuestos varias veces para el Premio Nobel de Química [14].



Carl Auer von Welsbach. Nació en Viena el 1 de setiembre de 1858. Después de completar sus estudios de química, matemática y física, en la Universidad de Viena, en 1880 se trasladó a Heidelberg para trabajar con Bunsen, recibiendo allí su doctorado en 1882 y regresando luego a Viena. Ya a partir de ese momento comenzó a trabajar con las tierras raras, actividad a

la que se dedicó por el resto de su vida.

En 1885 logró la ya comentada separación de Pr y Nd a partir del didimio. Simultáneamente, trabajó en el desarrollo de mantos incandescentes de gas (llamados luego *luz de Auer* o *mantos de Welsbach*), el primero de los cuáles patentó ese mismo año. Estos mantos se preparaban impregnando tejidos con una mezcla de nitratos, incluyendo los de cerio y torio y significaron un notable avance en la historia de la iluminación. Su uso se expandió rápidamente por Europa y los EEUU de NA y estos mantos fueron perfeccionados y mejorados por Auer en años subsiguientes. A raíz de este importante descubrimiento tecnológico, el Kaiser Francisco José I le concedió en 1901 la nobleza hereditaria y el título de Freiherr von Welsbach. Auer se dedicó a la producción comercial de estos mantos y para ello se comenzó a utilizar arenas monazíticas procedentes de Brasil. Asimismo, y al comenzar el uso de lamparillas eléctricas, empezó a estudiar la fabricación de nuevos filamentos adecuados para las mismas, proponiendo la utilización del osmio. También desarrolló y patentó aleaciones pirofóricas conteniendo cerio. En sus últimos años de vida también se dedicó al estudio de materiales radiactivos y a la separación y purificación del radio.

Falleció en Mölbing, Austria, el 4 de agosto de 1929 [3,15].

Cuando en 1878 Marignac logró el aislamiento de yterbia, concluyó que se estaba en presencia de un nuevo elemento al que llamó yterbio. El descubrimiento fue confirmado poco tiempo después por Nilson quien, como vimos, logró aislar al escandio que aparecía asociado al mismo. Entre los químicos que pensaban que el yterbio fuera posiblemente una mezcla de elementos, se encontraban Georges Urbain en Francia y Auer von Welsbach, en Austria [3,14].

Auer von Welsbach comenzó su trabajo con 500 g de yttria, separada de arenas monazíticas y utilizó para la simplificación del yterbio la cristalización fraccionada con oxalatos dobles. En 1905, logró las primeras evidencias espectroscópicas de la presencia de dos elementos diferentes. Y al año siguiente obtuvo resultados aún más precisos pero recién en 1907 presentó un reporte completo ante la Academia de Ciencias de Viena, admitiendo que si bien no había logrado todavía una separación completa de los dos elementos, se podía descartar totalmente la presencia de un tercer elemento. Inicialmente llamó a los elementos como YbI e YbII pero posteriormente propuso el nombre de *aldebaranium* para el más liviano y *cassiopeium* para el otro.

Casi simultáneamente, en Francia, Urbain realizó el mismo tipo de experiencias, utilizando la xenotima como mineral de partida y recurriendo a la cristalización fraccionada de nitratos dobles. Después de 800 pasos de recristalización, hacia fines de 1907 anunció a la Academia de Ciencias de Paris que había logrado efectuar la separación de los dos elementos. Al componente principal lo llamó neo-yterbio (ya que correspondía al elemento descubierto por

Marignac, pero ahora en forma pura) y al otro, lo denominó lutecio, usando el viejo nombre latino de Paris (*Lutetia Parisorum*).

Pronto quedó claro que el neo-yterbio y el lutecio eran análogos al aldebaranio y al casiopeo de Auer von Welsbach. Y este hecho desató una rápida y a veces áspera controversia entre ambos científicos, los que además se acusaron mutuamente de plagio [14]. La discusión tuvo un cierto final en 1909, cuando el Comité Internacional de Pesos Atómicos (del cual Urbain era miembro en ese momento) concedió la prioridad al investigador francés y aceptó para los nuevos elementos los nombres de yterbio y lutecium (el nombre de lutecium se cambió más adelante por lutetium, su actual nombre en inglés). De todas formas, los químicos alemanes y gran parte de la bibliografía en ese idioma siguieron usando para este elemento el nombre de cassiopeium (y el símbolo Cp) hasta alrededor de los años de 1950 [6].

Finalmente, es muy interesante de mencionar que casi simultáneamente a los trabajos de Urbain y Auer von Welsbach, el químico inglés Charles James (1880-1928), discípulo de Ramsay, radicado en los EEUU de NA y que fue profesor en la Universidad de New Hampshire había logrado aislar y purificar una cantidad importante de lutecio. Incluso, si hubiera publicado inmediatamente sus resultados probablemente le hubiera correspondido la prioridad de este descubrimiento [3].



Georges Urbain. Uno de los mayores expertos franceses en química de los lantánidos nació en Paris el 12 de abril de 1872 y falleció en la misma ciudad el 5 de noviembre de 1938. Recibió su Doctorado en la Universidad de Paris en 1899, convirtiéndose poco después en profesor de la misma. Posteriormente pasó a ser Profesor en la Sorbona y Director del Instituto Francés de Físico-Química Biológica.

Además de sus trabajos en relación al aislamiento y purificación de tierras raras fue también uno de los primeros en realizar estudios magnéticos de las mismas. Asimismo, realizó contribuciones importantes en el campo de la espectroscopia y la catodo-luminiscencia así como en la determinación de pesos atómicos. Por otra parte, fue también uno de los iniciadores en la búsqueda del elemento de $Z = 72$ (hafnio) [3,14,16].

En realidad, se sabe que James trabajó intensa y continuadamente con las tierras raras publicando más de 60 artículos, esencialmente en el *Journal of the American Chemical Society*. Logró separar y purificar una gran cantidad de lantánidos, frecuentemente a nivel de los kilogramos y describió varios nuevos compuestos de neodimio, samario y europio y también redeterminó los pesos atómicos de varios de estos elementos [17].

El elemento de $Z = 61$

Ya en 1902 el antes mencionado químico checo Bohuslav Brauner sugirió que entre los elementos neodimio y samario podría haber otro elemento, todavía no identificado. Esta suposición fue confirmada en 1914 por Henry Moseley (1887-1915), quien habiendo determinado los números atómicos de todos los elementos entonces conocidos, encontró que no había ningún elemento de $Z = 61$. Esto impulsó la búsqueda del elemento faltante en la naturaleza. En esa búsqueda, varios grupos de investigadores se dedicaron a realizar trabajos de purificación de los lantánidos. Entre estos, un grupo italiano quien creyó haber encontrado el elemento faltante y lo denominó *florencio* y poco después ocurrió lo mismo con un grupo estadounidense, quien denominó al nuevo elemento *illinio* [18].

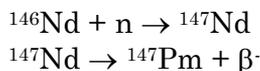
Sin embargo todos estos primeros hallazgos fueron rápidamente refutados por otros autores y un soporte adicional a estas conclusiones negativas surgió a partir de la formulación de la regla de Mattauch en 1934 [19], la que sugería que la existencia de un isótopo estable del elemento 61 era altamente improbable [18,19].

Durante la Segunda Guerra Mundial, y en el marco del Proyecto Manhattan uno de los aspectos que se investigaron fueron los productos de fisión del uranio. Entre ellos aparecían unos 30 isótopos del grupo de las tierras raras, entre ellos varios isótopos del Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu así como, aparentemente, del hasta ahora desconocido elemento 61. Un intenso trabajo de separación cromatográfica, utilizando resinas de intercambio iónico, permitió finalmente identificar dos isótopos del nuevo elemento, de masas 149 ($t_{1/2} = 47$ hs.) y 147 ($t_{1/2} = 3,7$ años) [18,20]. Si bien el descubrimiento fue realizado durante el año 1944, por J.A. Marinsky (1918-2005), L.E. Glendenin (1918-2008) y C.D. Coryell (1912-1971), los autores recién pudieron darlo a conocer tres años después, una vez que los documentos que contenían esa información, y que habían sido reservados por razones de seguridad, fueron desclasificados [18].

El nombre de promecio para el nuevo elemento fue sugerido por la esposa de Coryell, en referencia a Prometeo el titán de la mitología griega quien robó el fuego a los Dioses para entregarlo a los hombres y no sólo simboliza la dramática forma en que pudo ser obtenido, como resultado del control de la energía durante el proceso de fisión nuclear, pero también pretendió llamar la

atención sobre los riesgos generados por las guerras [18]. El nombre fue oficialmente aceptado por la IUPAC en 1949, dando el símbolo Pm al elemento.

Actualmente, el Pm se sigue obteniendo por fisión nuclear del uranio aunque también se lo puede obtener por reacción del ^{146}Nd con neutrones, según [2]:



Actualmente se conocen una veintena de isótopos del elemento, siendo el de vida más larga el ^{145}Pm ($t_{1/2} = 17,7$ años), que es un emisor β^{+} [21].

APÉNDICE

Algunos aspectos básicos de la química de los lantánidos

Como ya se mencionara, al pasar de un elemento a otro dentro este grupo, se van llenando gradualmente las orbitales atómicas 4f. Dado que esta variación electrónica ocurre en niveles energéticos internos, se puede esperar que todos los ellos sean químicamente muy similares.

Las pequeñas diferencias están originadas solamente en el fenómeno conocido como “contracción de los lantánidos”, efecto que si bien tiene una componente relativista relativamente importante [22], puede derivarse sencillamente del hecho de que por cada protón adicional entrando al núcleo, el correspondiente electrón entra en la capa 4f, relativamente difusa para apantallar efectivamente el aumento de carga del núcleo, por lo que la atracción nuclear por los electrones más externos crece continuamente con el aumento del número atómico de los lantánidos. Y esto produce una constante disminución del tamaño al pasar del La al Lu [1,2]. En cuanto al itrio, por su tamaño iónico, se ubica entre los lantánidos más pesados, aproximadamente entre el Ho y el Er.

Como ya se dijo también anteriormente, las fuentes principales para la obtención de los elementos son la monazita y la xenotima. La separación de los elementos actualmente se ha simplificado muchísimo, en relación a la forma histórica de separación que hemos analizado previamente, basada esencialmente en cristalizaciones fraccionadas. Actualmente se emplean técnicas de intercambio iónico por medio de resinas y utilizando diversos agentes complejantes como eluyentes (p. ej. soluciones bufferadas de ácido cítrico o soluciones de EDTA). En algunos casos se logran también separaciones o, eventualmente, purificaciones muy eficientes utilizando la extracción con solventes.

Para la obtención de los metales se emplean diversos procedimientos metalúrgicos bien conocidos y aplicables también a otros elementos, como por ejemplo:

- a) electrólisis de los cloruros fundidos.

- b) electrólisis de CeO_2 en CeF_3 fundido.
- c) reducción de los cloruros anhidros con Na.
- d) reducción de los fluoruros anhidros con Mg.

Los metales puros tienen brillo plateado, son relativamente blandos y muy maleables. Sus densidades aumentan aproximadamente con los pesos atómicos. Se inflaman al aire por calentamiento y reaccionan fácilmente con los halógenos, aún a temperaturas moderadas. En medio ácido se disuelven rápidamente con desprendimiento de H_2 . Varias de estas soluciones presentan colores muy característicos, los que se muestran en la Tabla I.

Tabla I
Colores típicos de soluciones de Ln(III) e Y(III)

Especie	Coloración	Especie	Coloración
La(III)	incoloro	Tb(III)	rosado pálido
Ce(III)	incoloro	Dy(III)	amarillo
Pr(III)	verde	Ho(III)	amarillo
Nd(III)	violeta	Er(III)	rosado
Pm(III)	rosado	Tm(III)	verde
Sm(III)	amarillo	Yb(III)	incoloro
Eu(III)	rosado pálido	Lu(III)	incoloro
Gd(III)	incoloro	Y(III)	incoloro

El estado de oxidación +3 es el estado típico y característico de todos ellos y el ácido oxálico es considerado como el reactivo del grupo ya que genera precipitados muy insolubles de los diferentes oxalatos, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. También son insolubles, los carbonatos, hidróxidos, fluoruros y fosfatos.

Los espectros electrónicos de absorción, en general son bastante ricos en bandas y, a diferencia de los más conocidos espectros de elementos 3d, presentan bandas muy afinadas.

Todos los cationes Ln(III), a excepción de La(III) ($4f^0$) y Lu(III) ($4f^{14}$) son paramagnéticos, con contribución orbital y de espín y constantes de acoplamiento Russell-Saunders relativamente elevadas.

En el caso del europio (configuración electrónica $4f^7 6s^2$) resulta relativamente fácil de estabilizar también el estado de oxidación Eu(II), simplemente reduciendo soluciones de Eu(III) con el reductor de Jones. También pueden obtenerse sin demasiadas dificultades las especies Sm(II), Yb(II) y Tm(II), p. ej. tratando los trihaluros con hidrógeno (p. ej. $2 \text{SmCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{SmCl}_2 + 2 \text{HCl}$) o con el metal puro (p. ej. $2 \text{TmI}_3 + \text{Tm} \rightarrow 3 \text{TmI}_2$) [2].

Para el cerio (configuración electrónica $4f^15d^16s^2$) también es relativamente sencillo obtener el estado de oxidación Ce(IV); por ejemplo, calentando cualquier sal simple de Ce(III) al aire, se obtiene rápidamente el óxido CeO_2 .

Los cationes Ln(III) se comportan como ácidos relativamente duros, formando complejos de coordinación sumamente estables con donores fuertemente electronegativos, muchas veces de ligandos polidentados. Debido a su tamaño, estos cationes pueden presentar muchas veces números de coordinación muy elevados (entre 8 y 12), totalmente inusuales en la química de coordinación de los elementos de transición.

Finalmente, el escandio, por su estructura electrónica, $3d^14s^2$ presenta propiedades bastante similares a las del lantano ($5d^16s^2$). Sin embargo, su radio iónico es apreciablemente menor al de los lantánidos, por lo que presenta un mayor poder polarizante que aquéllos y al mismo tiempo hace que su química tenga fuertes analogías con la del aluminio. El escandio habitualmente se encuentra asociado a los lantánidos en los minerales que los contienen, aunque la fuente más habitual para su obtención es la thortveitita, $Sc_2Si_2O_7$. El metal se obtiene por electrólisis de una mezcla fundida de $ScCl_3$, KCl y LiCl. El óxido, Sc_2O_3 , es menos básico que los óxidos Ln_2O_3 y es similar al Al_2O_3 . El ScF_3 es insoluble en agua pero se redissuelve en presencia de un exceso de HF o NH_4F , dando fluorocomplejos del tipo ScF_6^{3-} , y la analogía con el aluminio se muestra también por la existencia de una fase tipo criolita, Na_3ScF_6 . En la mayoría de sus complejos el número de coordinación del escandio es 6 y los índices de coordinación mayores son muy raros.

Referencias

- [1] Th. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.
- [2] R.B. Heslop & K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [3] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1751 (1932).
- [4] L. Niinistö, Discovery and Separation of Rare Earths. En: *Rare Earths* (R. Sáez Puche & P.A. Caro, Eds.), pp. 25-42, Editorial Complutense, Madrid, 1998.
- [5] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.G., Leipzig, 1978.
- [6] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* 67, 97 (2015).
- [7] P. Walden, *Naturwiss.* 34, 321 (1947).
- [8] L. Tansjö, Carl Gustav Mosander and his Research on Rare Earths. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 37-54, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam. 1996.
- [9] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1231 (1932).
- [10] F. Szabadvary & C. Evans, The 50 years following Mosander. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 55-66, Kluwer

- Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [11] W. Fischer, K. Brünger & H. Grieneisen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 231, 54 (1937).
- [12] E.J. Baran, *Los Premios Nobel en Química Inorgánica*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2015.
- [13] J.H. Gardiner, *Nature* 90, 255 (1912).
- [14] H. Kragh, Elements No. 70, 71 and 72: Discoveries and controversies. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 67-89, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [15] E. Baumgartner, Carl Auer von Welsbach: A pioneer in the industrial application of rare earths. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 113-129, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [16] A.S. Russell, *J. Soc. Chem. Ind.* 59, 343 (1940).
- [17] *Separation of Rare Earth Elements by Charles James*. National Historic Chemical Landmarks Program, American Chemical Society, Washington DC, 1999.
- [18] J.A. Marinsky, The search for element 61. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 91-107, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [19] M. Haissinsky, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison Wesley, Publ. Co., Reading, MA, 1964.
- [20] J.A. Marinsky, L.E. Glendenin & C.D. Coryell, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2781 (1947)
- [21] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [22] E.J. Baran, Efectos relativistas en la química de los elementos pesados. En: *Albert Einstein, a cien años de sus trabajos más importantes y a ochenta de su visita a la Argentina* (M.D. Weissmann & E.J. Baran, Eds.), pp. 157-179, Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2006.

Trabajo presentado y aceptado en agosto de 2016.