



## **La Historia del Descubrimiento del Vanadio (Elemento 23)**

Demi M. Ramírez-Sagaón, José E. Báez, J. Oscar C. Jimenez-Halla

*Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, campus Gto. Noria Alta s/n 36050 Guanajuato, Gto, México.*

### **RESUMEN**

En 1801, el químico mineralógico español Andrés Manuel del Río Fernández descubrió un nuevo elemento en una ‘mena de plomo pardo’ (vanadinita  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ), un mineral de la mina del Cardonal en el distrito de Zimapán, Hidalgo, México. Sin embargo, los análisis erróneos de Collet-Descotils retrasaron el anuncio de la existencia del elemento 23. En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler y, en 1830, el físico y químico sueco Niels Gabriel Sefström identificaron claramente al nuevo elemento como Vanadio, cuyo descubrimiento fue atribuido después a México. En este trabajo analizamos esta parte de la historia de la química.

### **ABSTRACT**

In 1801, the Spanish mineralogist and chemist Andres Manuel del Rio Fernandez discovered a new element in ‘brown lead ore’ (vanadinite  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ), a mineral from the Cardonal mine in the district of Zimapan, Hidalgo, Mexico. However, Collet-Descotils’ erroneous analysis delayed the announcement of existence of element 23. In 1828, the German chemist Friedrich Wöhler and, in 1830, the Swedish physician and chemist Niels Gabriel Sefström clearly identified the new element as Vanadium, whose discovery was lately attributed to Mexico. In this work, we analyze this part of the history of chemistry. Palabras clave: Vanadio, Eritronio, Andrés Manuel del Rio, Elemento 23, México.

### **Introducción.**

En el siglo XVI, ante la decadencia de la minería en la Nueva España, se tuvieron que tomar cartas en el asunto. Era tan preocupante la situación y los riesgos que esta decadencia traía que España ordenó la creación de la Academia de Minas de Almadén con la finalidad de enviar alumnos muy preparados en Geología, Mineralogía y Excavación de Minas para impartir estos conocimientos en el Nuevo Mundo. Algunos de los enviados para llevar a cabo esta tarea tendrían un desempeño destacado como lo fue Andrés Manuel del Río Fernández. Don Andrés Manuel del Río nació el 10 de noviembre de 1764 en Madrid, España (Figura 1). Mediante su talento en el ámbito académico logra ingresar a la Academia de Minas de Almadén (1782) para después peregrinar por toda Europa enriqueciendo sus conocimientos y habilidades guiado por grandes personajes dedicados a la ciencia.<sup>1</sup> En 1785, se mudó a estudiar en París en *L’Ecole Royale de Mines* y al *Collège de France* para perfeccionar sus conocimientos de química, física, matemáticas y ciencias naturales. Después viajó a Baja Sajonia (Freiberg, Alemania) donde conoció a Abraham Gotlob Werner (1750- 1817), quien es considerado uno de los padres de la mineralogía y la geología, y otros prestigiosos científicos de su área. Posteriormente, del Río fue a Hungría a la Real Academia de Minas y



Bosques de la ciudad de Banská Štiavnica (Schemnitz) donde ampliaría sus conocimientos de Química Analítica, Metalurgia y aplicaciones de la Geología, por órdenes de la Corona Española. Al terminar, volvió a París y esta vez conoció a Antoine Lavoisier. Sin embargo, ahí pasó un mal momento por lo que pasaba con la Revolución Francesa y se embarcó hacia Escocia y Cornwall para entonces familiarizarse con la maquinaria que dejó la revolución industrial y se adiestró en el método de fundición de hierro. De Inglaterra se mudó a Viena, donde duró un corto periodo ya que aquí recibió el nombramiento oficial como catedrático de mineralogía en el Real Seminario de Minería de Nueva España, el 28 de febrero de 1793, aunque entraría en labor como profesor hasta abril de 1795. Antes de emprender su viaje rumbo a la Nueva España, regresó a Madrid y el 2 de agosto de 1794 emprendió su viaje para llegar a la Nueva España, al puerto de Veracruz, el 20 de octubre del mismo año. Llegó a la Ciudad de México el 18 de diciembre acompañado de material valioso como libros, instrumentos, máquinas y reactivos químicos para montar el primer gabinete de mineralogía, que desde ese momento hasta su muerte sería su lugar de trabajo.<sup>2</sup> Al pasar unos días, Del Río comienza a hacer una lista de lo que necesitaba que España le mandara y a la par recibe su primer encargo, traducir un trabajo del profesor Werner que debía estar listo para cuando se iniciaran las clases, que sería el 27 de abril de 1795.



Figura 1. Estatua de don Andrés del Río Fernández ubicada en donde fue el Real Seminario de Minería (calle República de Guatemala 90, Centro Histórico, CDMX). Antes estaba en el Palacio de Minería. Ahora ambos edificios albergaron después la Facultad de Ingeniería hasta 1954, cuando se convirtió parte de la UNAM.



### El Descubrimiento del Mineral Plomo Pardo en Zimapán, Hidalgo.

El 23 de marzo de 1803, el barón Alexander von Humboldt (1769-1859) llegó a las costas de Acapulco proveniente de Guayaquil, Ecuador.<sup>3</sup> El explorador adinerado y naturalista hizo famosas expediciones científicas por el mundo, sobre todo en el Nuevo Mundo y en Rusia, donde se hizo de datos y especímenes de plantas para llevarlos a Europa. En México conoció a don Fausto de Elhuyar (1755-1833), quien fundó el Real Seminario de Minería en la Ciudad de México, la primera institución científica de México. Tanto de Elhuyar como Humboldt estudiaron en la Academia de Minas de Freiberg en Sajonia. Humboldt estuvo un año en México, fue hasta Guanajuato y Real de Monte, y de ahí se embarcó en Veracruz rumbo a La Habana. Sin embargo, haciendo de la Ciudad de México su centro de operaciones, Humboldt reunió tanta información que le permitió llenar un gran tratado de cinco volúmenes sobre México<sup>4</sup> y se llevó tantos especímenes que llenó 19 cajas antes de regresar a Europa.<sup>5</sup> Sin embargo, Humboldt tenía el especial interés en visitar el Real Seminario de Minería en Ciudad de México para ver a su amigo y compañero de clase en Freiberg, don Andrés Manuel del Río, que sabía que era profesor ahí. Se lo encontró justo dando clase de la teoría de Werner de la formación de vetas. Dos años antes a la llegada de Humboldt, del Río creyó que había descubierto un nuevo elemento de un mineral procedente de la región de Zimapán, Hidalgo (Figura 2), al cual llamó plomo pardo (hoy conocido como vanadinita,  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ). Concretamente, en la mina de Purísima del Cardonal. Para ir del pueblo mágico Zimapán<sup>6</sup> a Cardonal es necesario bajar a Ixmiquilpan y de ahí tomar la desviación, un recorrido total que forma una V, curiosamente (Figura 3). Basado en la experiencia que había adquirido en la Real Academia de Minas y Bosques de Schemnitz en el análisis de menas de plomo, él hizo lo mismo con éste nuevo mineral.



(a)

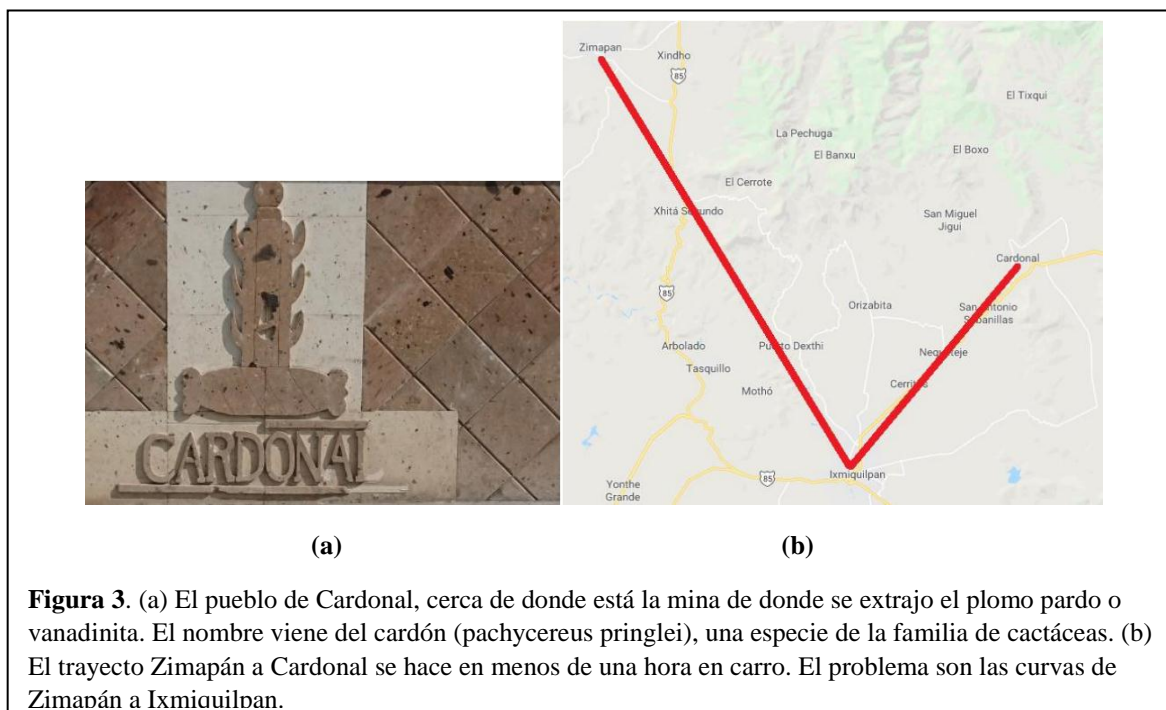
(b)

**Figura 2.** El pueblo mágico de Zimapán, norte de Hidalgo. Existe incluso Radio Vanadium La Minerita 101.5 FM y una calle con el nombre del elemento.



Primero lo trató con ácido sulfúrico caliente removiendo el plomo (que precipita como  $PbSO_4$ ) y que produjo una solución verde. Esta solución la trató con amoníaco, lo cual produjo cristales blancos. La acidificación de la solución de amoníaco llevó a un residuo café grisáceo el cual disolvió en ácido nítrico concentrado y caliente. El ácido nítrico se evaporó y la solución se diluyó en agua hasta que gradualmente se clarificó. Esta solución dio precipitados amarillos con nitratos de plata, mercurio y plomo. Finalmente, el ensayo en perla con bórax dio una solución color rojizo. Como evidencia cualitativa de que esa mena contenía un nuevo elemento, decidió llamarlo *eritronio*, debido al color rojizo de ésta última solución.

Del Río dio a conocer su descubrimiento publicando una nota en una revista científica española<sup>7</sup> y después también quiso publicar un *Full Paper* dirigido a Jean-Antoine Chaptal, un químico francés quien, como ministro del interior de Francia, fue clave en el desarrollo de la industria química bajo la administración del Napoleón. Sin embargo, ese manuscrito se perdió en un naufragio.<sup>5</sup>



### Eritronio no Pancromio: la Negligencia Francesa.

Humboldt entregó su espécimen de plomo pardo a *L'École Royale de Mines*, que para ese entonces albergaba a los científicos franceses de élite de la época. La muestra mineralógica iba acompañada de una carta de del Río y estaba dirigida a Haiüy, Vauquelin, Chaptal, Berthollet, Guyton y Fourcroy.<sup>8</sup> El que estaba más calificado para hacer el análisis era Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829) debido a su gran reputación de gran habilidad y análisis meticuloso y que había corregido o desmentido muchos análisis dudosos en el pasado; él fue quien descubrió el cromio y el berilio. Sin embargo, en 1804 Vauquelin ya no estaba



ahí para hacer el análisis pues se cambió a *l'École de Pharmacie* en la calle *l'Arbalète*.<sup>9</sup> Ocupando su plaza estaba Hippolyte Victor Collet-Descotils (1773-1815) como director de la *L'École Royale de Mines*.<sup>10</sup> Y entonces, sin que los autores de esta historia tengan conocimiento, circuló la noticia del primer nombre que del Río había escogido para el elemento que sospechaba había descubierto, pancromio (por la gama de colores que mostraban las reacciones al aislarlo del plomo pardo), era el ya conocido cromo. Uno podría especular que Vauquelin, que era Q.F.B.,<sup>11</sup> mostró poco interés en el análisis de la muestra de del Río. De todas maneras, se sabe que Collet-Descotils hizo tres pruebas rápidas e inmediatamente llegó a la conclusión de que no era un nuevo elemento sino el cromo.<sup>12</sup>

Sin embargo, se mostró que revisando la bitácora del análisis de laboratorio de Collet-Descotils del plomo pardo esto no fue solamente trabajo superficial y a las carreras, sino que también revela claros errores (como que al menos una de las tres pruebas dio inequívocamente negativa para cromo).<sup>12</sup> A la muestra tratada y cuyo plomo se removió (por precipitación de sulfato de plomo con ácido sulfúrico) y fue neutralizada, se agregó nitrato de plomo para dar un precipitado amarillo, identificando lo que parecía ser cromato de plomo. Pero el nitrato de mercurio dio un precipitado amarillento en vez del esperado precipitado rojo vivo que Vauquelin había observado para el cromo. Algunos científicos franceses cuestionaron el análisis,<sup>8</sup> pero otros apoyaban la incongruencia sobre la base de que “las pruebas no siempre eran consistentes”. Además, después también se hizo notar que cuando Collet-Descotils reportó un precipitado rojizo inicial que él identificó después como óxido de hierro, pero no lo caracterizó, bien pudo haber sido óxido de vanadio.<sup>5</sup> Collet-Descotils tenía todo el repertorio de experimentos previos de Vauquelin a su disposición, pero no hizo nada por reconfirmar. Y así, el caso se consideró cerrado para los científicos franceses; Andrés Manuel del Río perdió su reclamo por el descubrimiento de un nuevo elemento, y la verdadera naturaleza del vanadio no fue reconocida sino hasta treinta y seis años después. Del Río fue muy modesto y aceptó el anuncio sin decir más, inconsciente del naufragio aquél en donde se perdió su manuscrito anunciando el descubrimiento de un nuevo elemento.

### **Se Confirma la Existencia del Vanadio en Suecia.**

En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler (1800-1882) se hizo con la muestra de del Río proveniente de París. Se fijó en el artículo de Collet-Descotils y la falta de contundencia en sus ensayos. Realizó nuevamente los experimentos y otros más para confirmar que el eritronio nada tenía que ver con el pancromio o cromo de Vauquelin. Pero en vez de anunciarlo, se lo comentó a su padre académico Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) pero esa publicación no terminó de escribirse. Dos años después, en 1830, Nils Gabriel Sefström (1787-1845) anunció que después de largos estudios se había descubierto un nuevo elemento obtenido de los residuos oscuros, del tratamiento con HCl, de una mena de hierro de la mina Taberg en Småland, Suecia. Sefström compartió su descubrimiento con Wöhler y su padre académico J. J. Berzelius, quien lo nombró “vanadio” en honor a Vanadis (también llamada Freya), la diosa escandinava de la belleza y la fertilidad.<sup>13</sup> Berzelius se dio cuenta entonces



que el vanadio y el eritronio eran el mismo elemento, el que Wöhler había detectado antes en Berlin.

El crédito fue dado después de un tiempo a don Andrés del Río y a México en el que la controversia se centró en una larga discusión sobre quien dicta los cánones del descubrimiento científico, la escritura de textos científicos en castellano (español) y su veracidad y la validez del quehacer en las Américas (el Nuevo Mundo) sobre Europa. Tal discusión se puede leer en otro lado.<sup>14</sup> Lo importante es que, en la negociación, Berzelius dictó el nombre vanadio en vez de eritronio pero México ganó el descubrimiento del único elemento en su territorio y con ello la validez de la investigación científica en nuestro país. La química del vanadio y su futuro pueden encontrarse en magníficos *reviews*.<sup>15</sup>

### **Epilogo.**

La vida del gran Andrés Manuel del Río no concluye aquí. Decidió quedarse en México y trabajar en las áreas que él conocía y podía apoyar un amplio desarrollo. Fue Andrés del Río quien diseñó una máquina de columnas de agua, la primera y más grande que existió en América. Del Río viajó a varios lugares del territorio mexicano, principalmente a los lugares con minas. Otras de sus contribuciones son contadas en la referencia<sup>16</sup>. Andrés del Río murió el 23 de marzo en 1849 en la Ciudad de México. Además, el Premio de la Sociedad Química de México a los profesionales de la Química que hayan contribuido de manera extraordinaria a elevar la calidad y el prestigio de la profesión Química en México lleva su nombre.<sup>17</sup>

La muestra original de plomo pardo entregada por Humboldt a *L'École Royale de Mines* todavía existe; al terminar los análisis de Collet-Descotils, se envió a las colecciones de la Universidad Humboldt de Berlin, donde la tomó prestada Wöhler en su momento, y ahora se exhibe en el Museo de Historia Natural de Berlin (*Museum für Naturkunde*, Invalidenstrasse 43, Berlin, Alemania).

### **Referencias.**

1. a) **V. A. Robles** en *El ilustre maestro Andrés Manuel del Río*. México, 1937. 31 pags; b) A. Arnaiz-Freg en *Andrés Manuel del Río: Estudio biográfico*. México: Casino Español de México, 1936; c) A. Arnaiz-Freg en *Don Andrés del Río, descubrimiento del Eritronio (Vanadio)*. México, D.F. Cultura, 1948. 44 pags.
2. a) **S. Ramírez** en *Biografía del sr. D. Andrés Manuel del Río: Primer catedrático de mineralogía del Colegio de Minería*. México: Imp. del Sagrado Corazón de Jesús, 1891. 56 pags; b) S. Ramírez en *Ensayos biográficos de Joaquín Velásquez de León y Andrés Manuel del Río*. México: UNAM, Facultad de Ingeniería, Sociedad de ex alumnos, 1983.
3. **A de Humboldt**, *Ensayo Político Sobre el Reino de la Nueva España*, 1966, Editorial Porrúa, México.
4. **A. von Humboldt**, *Essai Politique Sur le Royaume de la Nouvelle-Espagne*, 1811, Paris, Chez F. Schoell.



5. **L. R. Caswell**, Bull. Hist. Chem. 2003, 1, 35-41.
6. <https://www.milenio.com/negocios/zimapan-es-nombrado-pueblo-magico>
7. **R. Rubinovich Kogan** en Andres Manuel del Rio y sus Elementos de Orictognosia de 1795-1805, UNAM, 1992, pags 22-23.
8. **E. L. Wittich**, Bol. Minero 1922, 13, 4-15.
9. **A. Queruel en Vauquelin et son temps** (1763-1829), L'Harmattan eds., Paris, 1994, pag. 132.
10. **J. R. Partington** en A History of Chemistry, Vol. 3, London: Macmillan & Co., Ltd, 1961, 105.
11. **P. Jaussaud en Pharmaciens au Musium, Paris**: Museum national d'Histoire naturelle, 1997, 128-131.
12. **H.-V. Collet-Descotils**, Ann. Chim. 1805, 53, 268-271.
13. **N. G. Sefström, Kgl. Vetensk. Acad. Handl.** 1830, 255–261. Véase también: D. Rehder, en Bioinorganic Vanadium Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 2008, capítulo 1.
14. a) **F. Collazo-Reyes, M. E. Luna-Morales, J. M. Russell, M. A. Pérez-Angón**, Scientometrics 2017, 110, 1505-1521; b) M. Sandoval-Vallarta, A. Arnaiz-Freg, Nature 1947, 160, 163-164.
15. a) **D. Rehder, Dalton Trans.** 2013, 42, 11749-11761; b) M. Imtiaz, M. S. Rizwan, S. Xiong, H. Li, M. Ashraf, S. M. Shahzad, M. Shahzad, M. Rizwan, S. Tu, Environ. Int. 2015, 80, 79-88.
16. **M. E. Weeks**, J. Chem. Educ. 1935, 12, 161-166.
17. <https://sqm.org.mx/index.php>