

MANGANESO Y MAGNESIO DOS METALES CON EL MISMO NOMBRE

En el antiguo Egipto se habían encontrados vidrios anormalmente negros, cuya composición analizada recientemente correspondía a la de un silicato de cobre y del metal del que vamos a hablar; el manganeso. Plinio en su Historia Natural hace referencia a la **MAGNESIA NIGRA** variedad mineral empleada para elaborar vidrios, muy parecida a la piedra imán descubierta en la ciudad de Magnesia en Asia Menor, de ahí su nombre, y a la **MAGNESIA ALBA**, ligada a la plata. Para diferenciarla de la magnetita o piedra imán¹, se la llamó **PSEUDOMAGNES**, falso imán en contraposición con el **MAGNES** o **MAGNESUS LAPIS** (piedra imán)². Basilio Valentino en el siglo XV, la menciona como **BRAUNSTEIN** de **BRAUN** (pardo) y **STEIN** (roca) en alemán. Biringuccio en 1540, en el "Pirotechnia", la describe perfectamente, aunque comete el error de indicar que al no fundir, debería ser imposible que de ella pudiera obtenerse ningún metal³.

En la Edad Media, era conocida de los vidrieros alemanes con el nombre de **LAPIS MANGANESIS**, derivada del griego **MANGANISO**, empleándose para decolorar los vidrios que ya lo estaban con óxido férrico, por eso también se la denominó **JABÓN DE LOS VIDRIEROS**⁴. Por todo ello algunos autores opinan que el nombre de **PIROLUSITA** dado al mineral, procede del griego **PYR** (πῦρ, fuego) y **LUO** (λύω, eluir, lavar)⁵, sin embargo basándose en sus propiedades primarias parece más correcto derivarla de **PYR** y **LUSIS** (λύσις, acción de descomponer o disolver), ya que antes de ser empleado en esos menesteres, debió observarse que al calentarlo por encima de 230°C, se descomponía.

En 1740, Pott demuestra que la **PIROLUSITA** o **MAGNESIA NIGRA** no tenía hierro, al que se le achacaba el color oscuro⁶, y ese mismo año Ignacio Gottfried Kaim logra aislar de dicho mineral, tratándolo con carbón (flujo negro), un metal nuevo. Así lo publica en "De metalleis dubiis", en Viena, en 1770.

El sueco Scheele publica una memoria, en 1774, sobre "La manganesa y sus propiedades"⁷. Ese mismo año, su amigo y paisano Gahn, completa el estudio sobre el nuevo metal y sus propiedades. El 27 de junio de 1774, al recibir Scheele la muestra del metal que había obtenido Gahn, calentando pirolusita en polvo

¹ La magnetita es el óxido ferroso férrico.

² Hesiquio y Sófocles, reconocen la existencia de dos famosas piedras, la piedra de Heracles (Ἡρακλεία) o piedra de Lydia, y la piedra de Magnesia, ambas se extraían de la misma zona de Asia Menor (de ahí el origen de las confusiones). La primera atraía el hierro, mientras que la segunda estaba relacionada con la plata. El término de Magnes o piedra magnética (Μαγνητικὴ λίθος), es atribuido a Eurípides. Plinio, tomando a Teofrasto, considera piedras de imán tanto la piedra de Heracleia y el magnetis, como otras piedras que no se parecen a aquellas. Parece evidente que tanto la piedra de la Magnesia, como la de Heracles, son piedras de Lydia, lo cual motiva confusiones. Además, Platón refuerza la confusión, al evocar un pasaje de Eurípides, en el que compara el poder de atracción del imán sobre el hierro, con el de la plata (dinero) sobre los hombres. Lo que si está claro es que la **MAGNES LAPIS**, de Plinio, que se introduce en la fabricación del vidrio, no puede tratarse de una piedra de imán, y sino lo que después sería **LAPIS MANGANESIS**. De todas formas es evidente que en Manissa, la actual Magnesia de Lydia, existen todavía yacimientos de magnetita y el que en la misma zona aparecieran las otras piedras, hizo que al comercializarlas prioritariamente por su lugar de procedencia, surgieran todos los errores. (Para completar lo anterior, ver el origen de las diferencias al tratar del magnesio).

³ Dice Biringuccio en la Pyrotechnia: "Hay otro medio mineral llamado Braunstein, que viene de Alemania y se encuentra especialmente en Toscana. Es de color herrumbre oscura. No funde de forma que se pueda sacar metal, pero si se le añaden sustancias vitrificables, les da un bello color violeta. Los maestros alfareros lo emplean para decoraciones violetas. Además cuando se mezcla Braunstein con vidrio fundido tiene la propiedad de purificarlo y volverlo blanco en vez de verde o amarillo".

⁴ Así lo expone Pérez de Vargas en su tratado "De re metallica" (Madrid, 1569): "La manganesa, es una herrumbre negra que no se funde sólo, pero si se mezcla con los elementos del vidrio, comunica a esta sustancia un color de agua limpia, sacando al vidrio su color verde o amarillo y volviéndolo blanco y transparente".

⁵ El problema surge de la raíz indoeuropea que se tome, si la *leu (soltar, dividir, descomponer), que generará la terminación lisis de catálisis y electrólisis, a parte del griego λύω, o de la leu (Λ) (lavar). La mayoría de los términos técnicos, toman la primera.

⁶ El químico berlinés Pott, creía que la pirolusita, estaba formada por flogisto y una tierra nueva parecida a un alumbre.

⁷ Este famoso trabajo de Scheele, no sólo clarificó la existencia del nuevo metal, sino que también dio pie al descubrimiento del oxígeno y del cloro.

con oleo y carbón durante una hora, lo consideró como un semimetal, semejante al hierro. Lo llama inicialmente **MAGNESIUM** por proceder de la **MAGNESIA** (aunque negra). También Bergman en el trabajo sobre "Las diferentes cantidades de flogisto en los metales"⁸, del 13 de diciembre de 1780, lo nombra igual⁹. Cinco años más tarde, el alemán Ilseman, independientemente de los anteriores, lo obtiene calentando pirolusita, con espato flúor, cal y carbón en polvo.

Todavía va a recibir un sin fin de nombres: En Alemania, **BRAUNSTEIN METAL** (metal de la roca parda); en Francia, **MANGANESIUM**. Cuando en 1808, se obtuvo el **MAGNESIUM** procedente de la magnesia alba, Klaproth para diferenciarlo de éste, lo llama **MANGANO** y debido a su influencia, en España se le denomina así y también **MANGANIO**. Es pena que no se hubiera conservado ese nombre y no el actual **MANGANESO** mucho más ilógico, porque así no existiría la dificultad para explicar los derivados de dicho metal como sales mangánicas y no como incorrectamente se lee muchas veces, "sales manganésicas". Buttman en Alemania abrevia la palabra, quedando **MANGAN**, que es la actual denominación alemana y de los países del este europeos a diferencia de la inglesa **MANGANESIUM** que a su vez lo hace de la francesa, mientras que el **MANGANESO** español deriva del **MANGANO** alemán, que los chinos toman fonéticamente como **MENG**.

Sin embargo el nombre, pese a la referencia de Plinio, no es geográfico, ya que a su vez la ciudad de **MAGNESIA**, recibe su nombre del personaje mitológico griego **MAGNES**, hijo de Eolo, dios del viento, que la había fundado¹⁰.

El método electrolítico aplicado a la **MAGNESIA**, aportó un nuevo elemento que Davy bautizó como **MAGNIUM**, precisamente para no confundirlo con el **MANGANESIUM**, **MANGANIMUM** o **MANGAN**, obtenido pocos años antes, pero un error en la comunicación hizo que todo el mundo científico lo tomara por **MAGNESIUM**, sin que hubiera sido posible volver a la idea original de Davy. La **MAGNESIA** y más concretamente la **MAGNESIA ALBA**, fue un medicamento que obtenido artificialmente por Neuman en 1710 invadió Europa con fama de curalotodo. Davy partió inicialmente de otra sustancia conocida como **SAL DE EPSOM**, manantial descubierto por Wicker en 1618, con propiedades curativas, de la cual extrajo los polvos blanquecinos de la **MAGNESIA**; por eso el calificativo **ALBA** (blanca), para así diferenciarla de la **MAGNESIA NIGRA** de Plinio, variedad mineral empleada por los vidrieros, con estructura similar y coloración opuesta.

¿Cuál es el origen por lo tanto del **MAGNESIO**? En principio es la **MAGNESIA**, **MAGNESIA ALBA**, o **SAL DE EPSOM**, de la que se obtiene, pero ésta lo hace por oposición a la **MAGNESIA NIGRA** de Plinio, que a su vez lo toma de **MAGNES**, piedra imán por su parecido, descubierta en la ciudad de **MAGNESIA** de Asia Menor, llamada así por su fundador, el griego **MAGNES**, semidiós hijo de Eolo. Como se aprecia, parece un trabalenguas, pero nada más lejos de la realidad; la etimología es así. Zósimo, en su tratado "El agua divina", y refiriéndose a la Química doméstica de Moisés el alquimista, habla de las dos **MAGNESIAS**, en términos de **MAGNESIA MUJER** (correspondería a la **MAGNESIA ALBA** de Plinio) y **MAGNESIA HOMBRE** (correspondería a la **MAGNESIA NIGRA**).

Por lo tanto la **MAGNESIA**, será el origen del **MAGNESIUM** inglés, alemán, holandés, danés y francés, del **MAGNESIAM** irlandés, del **MAGNESIWM** galés, del **MAGNESIO** español, italiano y portugués, **MAGNESIOA** euskera, **MAGNESION** griego y del **MAGNIJ** ruso. En japonés se usa el fonético **KATAKANA** que intenta reproducir el sonido inglés.

⁸ Este trabajo será el precursor de la determinación de los pesos equivalentes en los metales, aunque en él se trata al flogisto como si fuera hidrógeno.

⁹ Sin embargo Bergman, en su libro: "Opuscula Physica et Química", recalca que: "El mineral llamado *magnesia nigra* no es más que la cal de un metal nuevo, que no debe confundirse con la cal ordinaria ni con la *magnesia alba*".

¹⁰ Plinio, da una etimología derivada del pastor Magnes, hipotético fundador de la ciudad, sin embargo Lucrecio la toma directamente de Magnetes, habitantes de Magnesia.

¿Por qué las dos **MAGNESIAS** son tan diferentes?

Químicamente ambas son óxidos, una de magnesio, MgO (la blanca) y otra de manganeso MnO₂ (la negra).

El MgO, tiene una estructura semejante a la del cloruro sódico, o sea una red cúbica centrada en las caras con una coordinación octaédrica. La diferencia de electronegatividades (Pauling) entre el Mg (1,2), y el O (3,5), hace que este compuesto sea iónico. Su energía de red es muy superior a la del cloruro sódico, debido a las cargas iónicas (3920,8 kJ/mol para el MgO, frente a 777,5 kJ/mol para el NaCl), fundiendo a 2800°C. Todas esas características responden a un sólido blanco, mucho menos soluble que el NaCl en el agua.

Sin embargo, el MnO₂ presenta una red del rutilo distorsionada, con una coordinación tetragonal. La distancia entre Mn-Mn, es de 2,51Å, esto hace que se produzcan interacciones entre los orbitales d, y se generen enlaces del tipo metálico, lo cual redundará en el brillo. Los electrones tienen bastante libertad, y por lo tanto presentará un color negro.

La estructura del MnO₂ es mucho más compleja, con formas alotrópicas α , β y γ , correspondiendo la Pirolusita a la β . Con el calor se distorsionan los tetraedros, pasando de una a otra y finalmente descomponiéndose con pérdida de oxígeno y formando el MnO, de ahí su nombre. Vemos por lo tanto que las diferencias estructurales son muy grandes, de ahí los dos colores opuestos. El color y no la estructura cristalina fue lo que hizo que se le diera el nombre de **MAGNESIA**, ya que lo único inicialmente nominado era la piedra imán o **MAGNES**. La red cristalina de ésta (óxido ferroso férrico), es la de una espinela invertida, aunque se parezca también a la del rutilo, pues parte realmente de la del cloruro sódico, eliminado una fila alterna de iones metálicos e insertándolos en posiciones de coordinación tetraédrica. En este caso la celdilla unidad es bastante grande, con 8 iones Fe²⁺, 16 Fe³⁺ y 32 O²⁻. La geometría puede ser parecida, pero el color es muy oscuro. Ello es debido al efecto de los iones metálicos con diferente número de oxidación, Fe²⁺ y Fe³⁺, que intercambian electrones. En este caso el color se oscurece y se hace negruzco, característico de la piedra imán y que fue lo que indirectamente hizo que surgiera el nombre de **MAGNESIA NIGRA**, como algo parecido a la piedra de **MAGNES** por su color.

La diferencia entre el **MAGNES** y la **MAGNESIA NIGRA** era muy fácil de establecer, ya que una era magnética mientras que la otra no lo era. La primera era muy cara y la segunda, barata.

Mientras que el magnesio es un metal y un ión diamagnético, pues todos los electrones tienen sus espines aparejados, no se puede decir lo mismo del manganeso (Z=25), y mucho menos del hierro (Z=26). El Mn⁴⁺ de la magnesia negra, tiene una configuración electrónica externa 4s⁰3d³, con los tres electrones d desaparejados, siendo por lo tanto paramagnético. Los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ tienen configuraciones electrónicas externas respectivas 4s⁰3d⁶ y 4s⁰3d⁵, el primero con 4 electrones desaparejados, y el segundo con cinco, por lo tanto mucho más paramagnéticos que los iones de la pirolusita.

Sin embargo, el magnes presenta ferromagnetismo esto es, en determinadas zonas de los cristales denominadas dominios, los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ presentan sus espines orientados en el mismo sentido, y por lo tanto se va a crear un campo magnético muy grande, por suma de los campos magnéticos atómicos, de tal forma que es capaz de ejercer una acción externa. En la magnetita los espines se orientan preferentemente en las direcciones de las aristas del cubo de la celdilla unidad.

Teniendo en cuenta que la arista de la celdilla unidad de la magnetita es de 8,37Å y que en dicho cubo existen 8 iones Fe²⁺ y 16Fe³⁺ tendríamos que en 3 milímetros cúbicos, existirían aproximadamente 4.10¹⁹ iones Fe²⁺ y 8.10¹⁹ iones Fe³⁺ (por lo general el tamaño medio de un dominio es de 0,01mm). Por lo expuesto anteriormente, podríamos conocer el número aproximado de iones que existirían en un dominio cúbico de 0,01mm de arista y conociendo el momento magnético debido al espín del electrón, aproximadamente 0,93.10⁻²³ J/T (Julios/Tesla), se podría calcular el campo magnético de un dominio.

Experimentalmente se conoce que el momento magnético del Fe^{2+} es 5,2 magnetones Bohr, y 5,9 el del Fe^{3+} , es de 5,9 magnetones Bohr (el magnetón Bohr es la unidad magnética de espín: $0,93 \cdot 10^{-20}$ Ergios / Gauss = $0,93 \cdot 10^{-23}$ Julio/Tesla), o sea que un dominio de 10^{-6} milímetros cúbicos, produciría un momento magnético aproximado debido a los iones ferroso y férrico de $2 \cdot 10^{-3}$ Ergios/Gauss. Cantidad bastante grande (en el polo norte magnético, el campo de la Tierra es de 0,62 Gauss). Lo que ocurre que los demás dominios, con campos magnéticos orientados en direcciones perpendiculares, se encargan de disminuir el dado, con lo cual el momento magnético resultante es mucho menor.

De todas maneras, el problema es mucho más complejo debido a la transferencia de electrones entre los iones hierro y a las fuerzas de intercambio que se puedan establecer.

