

# ASPECTOS CIENTÍFICOS DEL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO

PASCUAL ROMÁN POLO  
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

## DESCUBRIMIENTO Y CLASIFICACIÓN DE LOS PRIMEROS ELEMENTOS QUÍMICOS

La búsqueda y aislamiento de los elementos químicos es una de las aventuras más apasionantes de la historia de la humanidad. El hallazgo de los primeros elementos químicos se pierde en la noche de los tiempos y está estrechamente vinculado a la curiosidad de la especie humana por conocer y dominar la materia. Su innato deseo de saber le conduce a experimentar con las sustancias que le rodean y observa en los albores de la humanidad, incluso antes de dominar el fuego, que los bosques se queman por causas naturales cuando un rayo cae en una zona reseca dejando restos carbonizados y que, posiblemente, atribuye a los dioses, espíritus o causas mágicas. Con estos restos pintan sus cuerpos de color negro, marcan los diferentes objetos de su interés e inician los primeros pasos en el arte. El hombre descubre el carbono, aunque en estado impuro.

En los ríos encuentra trozos de materiales, que por sus destellos, brillo y resistencia al ataque del aire y del agua, utiliza para resaltar su propia belleza y para acumularlos porque le dan poder y prestigio social, así descubre el oro. Con el descubrimiento del oro (más de 5.000 años a C) incorpora otros elementos metálicos con los que tratará de aumentar su influencia sobre la Naturaleza y sobre sus amigos y enemigos. Así, poco a poco conoce otros elementos como: plata, hierro, mercurio, estaño, cobre y plomo, que junto con el oro, identificará con el sol, la luna, los dioses, los planetas y los días de la semana. Otro elemento no metálico conocido desde muy antiguo y que aparece referido en la Biblia es el azufre. Recuérdese el pasaje del castigo divino -una lluvia de fuego y azufre- al que fue-

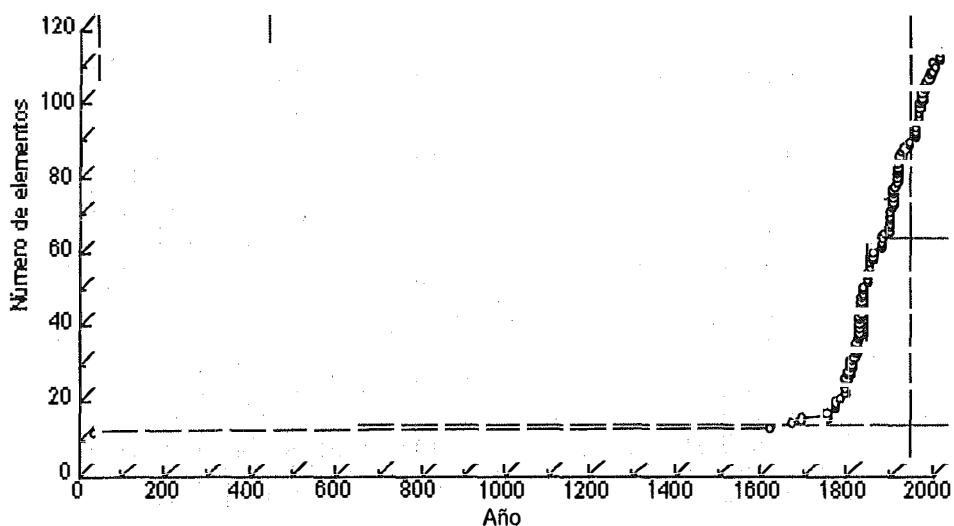
ron sometidas las ciudades de Sodoma y Gomorra en tiempos de Lot, sobrino de Abraham. En el mismo pasaje bíblico aparece la esposa de Lot convertida en estatua de sal, uno de los principios o elementos admitidos por los alquimistas de la Edad Media junto con el mercurio y el azufre, que entraban a formar parte de los metales. En realidad, la sal está formada por los elementos cloro y sodio; sin embargo, estos elementos tardarían todavía muchos siglos en ser aislados. Además, el hombre aprende a mezclar en las justas proporciones los metales conocidos para obtener aleaciones. Algunos de estos elementos o sus aleaciones han dado nombre a períodos de gran importancia en el desarrollo de la humanidad, como la Edad del Bronce (unos 4000 años a C) y la Edad del Hierro (alrededor de 1200 años a C). Otro metal conocido y usado por los indios americanos mucho antes de la llegada de Cristóbal Colón era el platino, aunque su incorporación como un nuevo elemento químico no se produciría hasta mediados del siglo XVIII.

Los nombres de los elementos químicos tienen muy variados orígenes, dependiendo de criterios tan distintos como la época en que fueron descubiertos, el nombre y origen de su descubridor, propiedades del elemento -entre las cuales el color es una de las más importantes-, origen y nombre de los minerales o menas de los que se les extrajo, costumbres de la época del descubrimiento, personajes y centros de investigación a los que se quiso honrar por sus aportaciones científicas y, finalmente, los nombres de los últimos elementos incorporados que están compuestos por prefijos griegos y latinos para indicar su posición en la Tabla Periódica, es decir, expresando su número atómico, de donde se extrae el símbolo correspondiente. De este modo, la IUPAC -institución, que a través de sus correspondientes comisiones, vela por el nombre correcto de los elementos y sus compuestos- introdujo el nombre de los elementos del 104 al 110 empleando una nomenclatura sistemática que se mantuvo hasta el año 1997. A partir de ese año se han revisado los nombres de los elementos 101 al 109 y se les ha dado nombres de grandes científicos y centros de investigación, y se han mantenido los nombres sistemáticos para los elementos comprendidos entre el 110 y el 112.

El descubrimiento de los elementos químicos desde los albores de la humanidad hasta nuestros días se ha producido de un modo irregular. A principios de la era cristiana se conocían tan sólo 10 elementos. Desde entonces hasta el año 1600 sólo se descubrieron 3 nuevos elementos químicos y en 1750 los elementos químicos encontrados eran 16, la mayoría de ellos en estado impuro. Sin embargo, hasta 1782 y antes que los hermanos Delhuyar obtuvieran por vez primera el wolframio se habían aislado 24 elementos químicos. Es decir, en poco más de 30 años se había incrementado el número de elementos descubiertos en un 50%. Esta tendencia se iba a mantener durante el último tercio del siglo XVIII,

de modo que en 1801 se disponía de un total de 31 elementos químicos; es decir, en 50 años se había avanzado tanto como en el resto de la historia de la humanidad. En la Figura 1 se representan los elementos químicos conocidos hasta hoy en día a lo largo del tiempo. En ella se observa que las ideas del Renacimiento y, sobre todo, las de la Ilustración aplicadas al ámbito de las ciencias y la tecnología produjeron un espectacular avance a partir de la segunda mitad del siglo XVIII. La introducción de teorías científicas, la aplicación de nuevas técnicas de laboratorio y el desarrollo de las tecnologías más avanzadas de cada época facilitaron la búsqueda de los elementos químicos. Esta gráfica sirve de guía para seguir el curso de los adelantos científicos en todos los campos de la ciencia durante toda su historia y, en particular, en los últimos 250 años.

En la Tabla 1 se recoge una clasificación modificada a la propuesta por Ringnes en 1989 sobre el origen de los nombres de los elementos químicos conocidos y se muestran las distintas formas de nombrar los elementos químicos a lo largo de la Historia. Como se puede apreciar las costumbres imperantes en cada época tuvieron gran importancia a la hora de dar el nombre a las diferentes familias de elementos.



**Figura 1.** Evolución del descubrimiento de los elementos químicos con el tiempo

La etimología de los nombres de los elementos químicos no es siempre evidente. A veces, puede haber dos o más explicaciones para un mismo elemento. Así, es posible situar a un mismo elemento en más de uno de los grupos propuestos. Es difícil asignar una fecha precisa a los elementos prequímicos: 8 metales (Oro, cobre,

estaño, hierro, plata, plomo, mercurio y zinc) y dos no metales (Azufre y carbono). A estos elementos y a algunos otros es complicado asignarles su descubridor por diversas razones históricas como es el caso del oxígeno, que fue aislado por Scheele y Priestley independientemente y al que Lavoisier le dio el nombre. Se suele atribuir a Priestley su descubrimiento, aún cuando Scheele lo obtuvo con anterioridad. Otro tanto ocurre con el wolframio, que algunos autores asignan a Scheele su descubrimiento y otros a Bergman o a ambos, cuando los riojanos hermanos Delhuyar fueron quienes lo aislaron por vez primera y propusieron el nombre.

En la Tabla 2 se recogen los diez elementos químicos descubiertos antes del comienzo de la era cristiana y que se han clasificado como prequímicos. Dentro de este grupo también se podría encuadrar al platino, aunque en este contexto parece más apropiado introducirlo en la Tabla 3. En ella, se han agrupado los seis elementos químicos descubiertos entre los años 1250 y 1750. Uno de los periodos más largos y menos productivo en el progreso de la ciencia química en África, Asia y Europa y que duró casi dos mil quinientos años abarca desde la Edad del Hierro (alrededor de 1200 años a C) hasta casi el final de la Edad Media. Durante el siglo XV, se notó un cierto avance en el descubrimiento y uso de dos nuevos elementos químicos que se detuvo hasta bien entrado el siglo XVII. El siglo XVIII conocerá una época de esplendor en la que se descubrieron 15 nuevos elementos químicos.

**Tabla 1. Los nombres de los elementos químicos a través de la Historia**

Época del descubrimiento	Tipos de nombres	Comentarios
Antes de Cristo	Prequímicos	8 metales y 2 no metales
0-1750	Propiedades	Costumbre de nombrar más antigua: 6 elementos
1751-1843	Mineral o mena	Típica costumbre de este período: 19 elementos
	Mitología o superstición	6 de los 8 elementos con nombres mitológicos son de esta época
	Cuerpos celestes	Asociados a planetas, satélites y asteroides.
	Propiedad	Costumbre muy común en este período
	Color	La mitad de los elementos con nombres de color son de esta época
1844-1886	Color	La otra mitad de estos elementos
	Geográficos	Nueva costumbre, 6 de los 16 elementos con nombres geográficos
	Mineral o mena	3 elementos, los últimos de este tipo
1894-1918	Propiedad o característica	Típica costumbre de este período, 8 de los 14 elementos de este tipo
	Geográficos	3 elementos
1923-1961	Científicos	Específico de este período
	Centros de investigación	2 elementos
1965-1997	Sistemáticos	Sistema numérico de la IUPAC: Del 104 al 112
1997-1998	Científicos	8 elementos del 101 al 109
	Centros de investigación	1 elemento
	Sistemáticos	Sistema numérico de la IUPAC: Del 110 al 112

Una larga noche se abatió en el progreso de la ciencia europea durante la alta y baja Edad Media y se prolongó, salvo algunos destellos, hasta avanzado el siglo XVIII. Durante más de doscientos años, periodo que comprende a los siglos XVI y XVII, únicamente se aisló un elemento químico: el fósforo en el año 1669. Los quince elementos químicos aislados entre los años 1751 y 1801 se presentan en la Tabla 4. Hay que destacar que el descubrimiento de algunos elementos químicos produjeron una revolución en el conocimiento químico de la época. Entre ellos, sobresalen: hidrógeno (1766), nitrógeno (1772), cloro (1774), oxígeno (1774) y wolframio (1783). Hasta el inicio del siglo XIX, se habían descubierto 31 elementos químicos; de ellos, tres fueron obtenidos por españoles entre 1735 y 1801, lo cual es un indicio del elevado interés científico que existía en España en aquella época.

**Tabla 2.** *Nombres prequímicos*

Nombre	Año	Símbolo	Z	Comentarios
Azufre	Prehistoria	S	16	Suelphlos (indo-eu) = arder lentamente. Sulpur (lat) se consideraba derivado de sulveri (sans) = enemigo del cobre. El nombre se debe al alquimista árabe Yabir (750 d C).
Carbono	Prehistoria	C	6	Carbonis (gr) = carbon (lat) = charcoal (ing) = charbon (fr). Lavoisier le dio el nombre de <i>carbone</i> . Grafito y diamante son dos formas alotrópicas del carbono conocidas desde la antigüedad. Grafito procede del vocablo griego <i>graphein</i> = escribir y diamante de <i>adamas</i> = invencible, indomable.
Cobre	9000 a C	Cu	29	Kiprion (gr) = cuprum (lat) = procedente de la isla de Chipre. El mineral <i>aes cyprum</i> fue encontrado en Chipre.
Oro	5000 a C	Au	79	Gold (ang-saj) está relacionado con amarillo; jval (sans) = brillar. Aurum (lat) de hari (sans) = amarillo. Aurora era la diosa del alba. El oro es probablemente el primer metal que conoció el hombre.
Estaño	3000 a C	Sn	50	Stannum (lat) relacionado con stagnum y stag (indo-eu) = gotear, llamado así porque el estaño funde fácilmente. Tina (ger) = tin (ang-saj) = pequeña barra brillante.
Hierro	3000 a C	Fe	26	Iron (ang-saj) de origen incierto. Ferrum (lat) probablemente no deriva de firmus (lat) = firme sino del hebreo o árabe.
Plata	3000 a C	Ag	47	Seolfor (anglo-saj) de origen desconocido. Argentum (lat) procede de argunas (sans) = brillar. Este metal es mencionado en el Génesis.

Plomo	3000 a C	Pb	82	Lead (ang-saj) de origen desconocido. Plumbum (lat). Los romanos llamaban al plomo, <i>plumbum nigrum</i> , para distinguirlo del estaño, <i>plumbum candidum</i> . El plomo es mencionado en el Éxodo.
Mercurio	2000 a C	Hg	80	Hydrargyrum (lat) de hydor-argyros (gr) = agua-plateada. Para los romanos, dios de los mensajeros y relacionado con el planeta Mercurio. Su nombre se debe al alquimista árabe Yabir (750 d C).
Zinc	1400 a C	Zn	30	Seng (per) = piedra o Zinke (ger) = aguja. Los griegos producían materiales de latón: de la calamina, (ZnCO <sub>3</sub> ), que se presenta en forma de agujas, del cobre y del carbón. Los persas fueron los primeros en producir zinc. Redescubierto por <i>Paracelso</i> (?) y, más tarde, por <i>Andreas Sigismund Marggraf</i> en 1746.

ang-saj = anglo-sajón; fr = francés; ger = alemán; gr = griego; indo-eu = indo-europeo; ing = inglés; lat = latín; per = persa; sans = sánscrito

**Tabla 3. Elementos químicos descubiertos en el periodo 1250?-1750**

Nombre	Año	Símbolo	Z	Comentarios
Arsénico	1250 ?	As	33	1. Arsenikos (gr) = arsenicum (lat) = bravo, macho. Los alquimistas relacionaban los metales con los sexos. Los materiales de cobre se hacían más duros y resistentes con arsénico. 2. Arsenikon (gr) = arsenicum (lat) = az-zernikh (ar) = oropimente amarillo. Se atribuye su descubrimiento a <i>San Alberto Magno</i> .
Bismuto	1450 ?	Bi	83	1. Wiese (ger) = campo, Mutten (ger) = solicitar (los derechos para explorar minerales y yacimientos). 2. Weisse Masse (ger) = masa blanca. Más tarde, Wismuth (ger) = masa blanca. Bismuto es una palabra latinizada. Llamado <i>bisemutum</i> por <i>Agrícola</i> (1530), fue probablemente producido en Alemania en los siglos XIV-XV. Se atribuye su descubrimiento a <i>Basilio Valentín</i> . Aislado por <i>Claude-François Geoffroy</i> en 1753.
Antimonio	1492 ?	Sb	51	Anthemonium (gr) = al ithmid (ar) = nombre del Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> empleado como sombra de ojos. Stibium (lat) = marca. Las mujeres egipcias utilizaban la estibnita negra, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , como sombra de ojos. Se atribuye su descubrimiento a <i>Basilio Valentín</i> (?).

Fósforo	1669	P	15	Phos (gr) = luz; -phero (gr) = que soporta. El fósforo blanco emite luz en la oscuridad. Fue descubierto por <i>Hennig Brand</i> .
Cobalto	1735	Co	27	Kobold (ger) = espíritu del mal. Cuando una mena no producía ningún metal útil por procedimientos ordinarios, se consideraba que los Kobolds estaban presentes en ella. En una de estas menas se halló el cobalto. Descubierto por <i>Jorge Brandt</i> .
Platino	1748	Pt	78	Platina (esp) de plata. El platino parece plata. Conocido y usado por los indios antes de la llegada de Colón. El platino fue descubierto en Sudamérica por el español <i>Antonio de Ulloa</i> .

ar = árabe; esp = español; ger = alemán; gr = griego; lat = latín

## ELEMENTOS QUÍMICOS DESCUBIERTOS POR ESPAÑOLES

La importancia del aislamiento del wolframio en el contexto de la historia de la ciencia española hay que enmarcarlo en el ámbito de los mayores logros científicos de todos los tiempos. De los 112 elementos químicos conocidos actualmente, tan sólo tres han sido descubiertos por españoles (Cuadro 1). El platino fue descubierto en Colombia en 1735 por el sevillano Antonio de Ulloa, pero no pudo comunicar sus investigaciones hasta el año 1748, y el vanadio fue aislado por el madrileño Andrés Manuel del Río en México en 1801, aunque por diversos avatares su descubrimiento se lo atribuyeron al químico sueco Nils Gabriel Sefström quien, realmente, lo redescubrió en 1830. El único elemento químico aislado en la Península Ibérica fue el wolframio, aislado por los riojanos Juan José y Fausto Delhuyar en Vergara (Guipúzcoa) en 1783.

**Tabla 4.** *Elementos químicos descubiertos en el periodo 1751-1801*

Nombre	Año	Símbolo	Z	Comentarios
Níquel	1751	Ni	28	Nickel (ger) = diablo. Kupfer-nickel (cobre del diablo) expresión usada por los mineros alemanes para designar a las menas que parecían de cobre pero que no lo contenían. En una de estas menas se halló el níquel. Fue descubierto por <i>Axel Fredrik Cronstedt</i> .
Hidrógeno	1766	H	1	Hydros (gr) = agua; -gen (gr) = que produce. Cuando se quema el hidrógeno se produce agua. Aislado por <i>Henry Cavendish</i> .

Nitrógeno	1772	N	7	Nitron (gr) = nitrum (lat) = salitre; -gen (gr) = que produce. Que produce el salitre (KNO <sub>3</sub> ). Descubierto por <i>Daniel Rutherford</i> .
Cloro	1774	Cl	17	Khloros (gr) = amarillo verdoso. Toma el nombre del color del gas. Fue aislado por <i>Carl Wilhelm Scheele</i> . El nombre se lo dio <i>Humphry Davy</i> .
Manganeso	1774	Mn	25	Forma corrupta de Magnesia. Magnes (lat) = magneto, imán, de las propiedades magnéticas de la pirolusita. Magnesia nigri (lat) = magnesia negra, MnO <sub>2</sub> . Aislado por <i>Johan Gottlieb Gahn</i> .
Oxígeno	1774	O	8	Oxys (gr) = ácido; -gen (gr) = que produce. Formador de ácidos. Según la teoría de los ácidos de Lavoisier de 1774, se consideraba que todos los ácidos debían contener oxígeno. Aislado por <i>Joseph Priestley</i> y <i>Carl Wilhelm Scheele</i> .
Molibdeno	1781	Mo	42	Molybdos (gr) = plomo, pesado. Antes de 1600 los minerales negros y blandos (grafito, PbS, MoS <sub>2</sub> ) que producían una marca negra en la superficie se llamaban "molybdos". El nombre fue propuesto por <i>Carl Wilhelm Scheele</i> . Fue descubierto por <i>Pedro Jacobo Hjelm</i> .
Telurio	1782	Te	52	Tellus (lat) = tierra. En 1798 no había todavía ningún elemento que tuviera el nombre de la tierra. <i>Martin Heinrich Klaproth</i> le dio el nombre, aunque el elemento fue descubierto por <i>Franz Josef Müller</i> en 1782.
Wolframio	1783	W	74	Wolf rahm (ger) = Spuma lupi (lat) = espuma o baba de lobo. Se suponía que la wolframita impurificaba al estaño en los minerales de este metal al fundir. Los anglosajones utilizan la voz tungsteno, derivada de tung y sten (sue) = piedra pesada. Fue descubierto en un mineral traído de Alemania, la wolframita, por los hermanos <i>Juan José</i> y <i>Fausto Delbuiar</i> .
Uranio	1789	U	92	El planeta Urano fue descubierto en 1781. Urano era el dios griego del cielo. <i>Martin Heinrich Klaproth</i> fue el descubridor del uranio.
Circonio	1789	Zr	40	Zerk (ar) = piedra preciosa El circonio se obtiene a partir de la piedra preciosa circón (ZrSiO <sub>4</sub> ). También de Zargum (ar) = coloreado de amarillo oro. Descubierto por <i>Martin Heinrich Klaproth</i> .
Cromo	1797	Cr	24	Khroma (gr) = color. Diferentes compuestos de cromo muestran colores variados. Descubierto por <i>Louis Nicolas Vauquelin</i> .



Berilio	1798	Be	4	Beryllus (gr) = berilo o piedra preciosa (silicato de aluminio y berilio). Fue descubierto por <i>Louis Nicolas Vauquelin</i> .
Niobio	1801	Nb	41	Níobe era la hija de Tántalo en la mitología griega. El niobio recibió este nombre porque se parecía al tántalo. Fue descubierto por <i>Charles Hatchett</i> en la misma mena en que fue descubierto el tántalo y le dio el nombre de <i>columbio</i> . En 1846, <i>Heinrich Rose</i> propuso el nombre de niobio.
Vanadio	1801	V	23	Vanadis, sobrenombre de la diosa Freya, diosa escandinava de la belleza. El nombre fue acuñado en 1830 por los suecos <i>Nils Gabriel Sefström</i> y <i>Jöns Jakob Berzelius</i> por los compuestos multicolores que forma. Se atribuye su descubrimiento a <i>Sefström</i> , aunque parece que el primero en descubrirlo fue el español <i>Andrés Manuel del Río</i> en el mineral vanadinita en 1801.

ar = árabe; ger = alemán; gr = griego; lat = latín; sue= sueco

**Cuadro 1. Elementos químicos descubiertos por españoles: platino (1748), wolframio (1783) y vanadio (1801).**

- Pt (1748) Antonio de Ulloa (1716-1795), físico, marino, matemático y mineralogista sevillano descubre el platino en 1735 en Sudamérica durante la expedición real para medir el arco de meridiano terrestre en Quito (Perú). Publica su descubrimiento en 1748. El platino es un elemento que por encontrarse nativo en la Naturaleza era conocido por los indios precolombinos. La voz platino deriva de la palabra castellana platina (Platina del Pinto, Río Pinto, Colombia).
- W (1783) Juan José (1754-1796) y Fausto (1755-1833) Delhuyar Lubice, geólogos, ingenieros, metalúrgicos, mineralogistas y químicos nacidos en Logroño. El 28 de septiembre de 1783 presentan el trabajo científico sobre el aislamiento del wolframio en las Juntas Generales de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País celebradas en Vitoria. El wolframio fue aislado por primera vez en Vergara (Guipúzcoa) a partir de la wolframita,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . La palabra wolframio deriva de las voces alemanas *wolf* y *rahm*, que significan baba o espuma de lobo. Los mineros sajones denominaban *wolfrabm* a un mineral que acompañaba a las menas de estaño impurificándolas.
- V (1801) Andrés Manuel del Río (1764-1849), geólogo, metalúrgico, mineralogista, naturalista y químico madrileño. Fue discípulo de Lavoisier. Aisló el vanadio en la ciudad de México en 1801 a partir del mineral *plomo pardo de Zimapán* procedente de Hidalgo al norte de México. Le dio el nombre de pancromo, ya que sus sales recordaban a las del cromo, que había descubierto Vauquelin en 1797. Más tarde, lo renombró como eritronio (de color rojo) al comprobar que la mayoría de sus sales se volvían rojas tras calentarlas. El análisis del mineral realizado por el francés Collet-Descotils y la descripción que del cromo llevó a cabo Fourcroy, junto con el naufragio padecido por su amigo el barón Alexander von Humboldt y el exceso de

honradez científica hicieron que del Río perdiera la ocasión de haber inscrito su nombre en la historia de los descubrimientos de los elementos químicos. Años más tarde, Friedrich Wöhler con el mineral *plomo pardo de Zimapán* confirmó el descubrimiento del vanadio de del Río, aunque el nombre de eritronio sugerido por él no fue aceptado. Actualmente, el descubrimiento del vanadio se atribuye al químico sueco Nils Gabriel Sefström quien lo redescubrió en 1830. Junto con Jöns Jacob Berzelius le dieron el nombre de vanadio en honor de Vanadis, sobrenombre de Freya, diosa de la mitología escandinava de la belleza y la juventud, por los compuestos multicolores que forma.

## TEORÍAS QUÍMICAS DEL SIGLO XVIII

Durante la mayor parte del siglo XVIII, el fenómeno de la combustión fue justificado por la teoría del flogisto que más tarde fue desplazada por la teoría de la oxidación.

La palabra flogisto procede del griego flogistos que significa inflamable. Se trata de un fluido particular que se suponía inherente a todos los cuerpos y que era capaz de producir la combustión al abandonarlos. La teoría del flogisto tenía por objeto la explicación del fenómeno de la combustión. Fue desarrollada por Georg Ernst Stahl (1660-1734), médico y químico alemán, basándose en las ideas del alquimista Johan Joachim Becher (1635-1682), médico y químico alemán, y se mantuvo en vigor durante más de un siglo, los últimos vestigios datan de 1830. Becher concebía a las sustancias como compuestos minerales de tres “tierras”: tierra vitrificable (*terra vitrescible*), tierra mercurial (*terra fluida*) y tierra combustible (*terra pinguis*). En realidad, esta teoría desarrollaba la vieja noción de los tres elementos cuyo origen hay que buscarlo en Aristóteles y fue el último eco de la teoría de los cuatro elementos. Según Stahl, cuando una sustancia ardía pensaba que se desprendía la tierra combustible. A partir de este concepto, elaboró su teoría del flogisto también conocida como “sublime teoría”. Supone que toda sustancia combustible, tal como un metal, contiene un “principio inflamable” denominado posteriormente flogisto.

Según Stahl, el calor se presenta en dos formas: libre y en combinación. El calor combinado o flogisto existe en todos los cuerpos combustibles, y la combustión no es otra cosa que el paso de este fuego de la forma combinada a la libre, donde se hace apreciable a los sentidos. En la combustión se desprende el flogisto con acompañamiento de luz y calor, quedando un residuo, la ceniza o “cal”, del cuerpo combustible. Cuanto más inflamable es un cuerpo tanto más rico es en flogisto. El principal interés de esta temprana teoría química está en que explica la reducción, el proceso inverso a la combustión, ya que si se calienta la cal o las cenizas metálicas con una sustancia rica en flogisto, tal como el car-

bón, ésta cede su flogisto a la cal y el metal se revivifica. El carbón arde al aire y casi no deja cenizas: es flogisto casi puro. La madera era una combinación de flogisto y cenizas de madera. La teoría del flogisto no pudo explicar satisfactoriamente el aumento de peso de la cal frente al metal del que procede ni la necesidad del aire para explicar la combustión. Inicialmente, el flogisto fue considerado como un principio en lugar de una sustancia. Cuando la Química avanzó, el flogisto fue considerado como una verdadera sustancia y se realizaron grandes esfuerzos para evaluar los cambios de peso observados. Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) fue el primero en destruir esta falsa interpretación de la combustión, al demostrar que era una reacción química en la que participaba necesariamente el oxígeno del aire. Lavoisier demostró experimentalmente que el verdadero cuerpo simple era el metal y no la "cal" (óxido). Fue el primero en comprender el mecanismo de la oxidación de los metales en contacto con el oxígeno del aire. Sus experimentos, recogidos en su magistral obra *Traité élémentaire de chimie* (1789), acabaron con la teoría del flogisto.

La teoría del flogisto, aunque falsa, tiene el mérito de ser la primera teoría capaz de coordinar el conjunto de los fenómenos esenciales de la combustión y la reducción, sugirió nuevas investigaciones y permitió diversos descubrimientos científicos. Fue desplazada por la teoría de la oxidación desarrollada por Lomonosov (1711-1765) y Lavoisier. Entre 1770 y 1790, Lavoisier estudió la ganancia y pérdida de peso cuando el estaño, plomo, fósforo y azufre experimentaban reacciones de oxidación o reducción y mostró que el elemento oxígeno, descubierto en 1774 por Joseph Priestley (1733-1804) y Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), estaba siempre implicado en los procesos de combustión y reducción.

Hay que destacar el descubrimiento de un elemento químico sobre los demás, porque gracias a este hecho se produjo una revolución en el conocimiento químico de su época. El aislamiento del oxígeno en 1774 supuso una ruptura en dos grupos de grandes científicos: los defensores a ultranza de la teoría del flogisto, liderados por Bergman, y los defensores de la teoría de la combustión, capitaneados por Lavoisier.

## **FORMACIÓN CIENTÍFICA DE LOS HERMANOS DELHUYAR (1772-1783)**

El gran químico analítico y farmacéutico alemán Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), primer profesor de Química de la Universidad de Berlín en 1810, que aisló el uranio (1789), el circonio (1789) y el cerio (1803), reconocía en 1786, tres años más tarde del aislamiento del wolframio en Vergara por los her-

manos Delhuyar, que “hasta el presente sólo Hr. Elhuyar ha tenido éxito en conseguir el metal [wolframio]”. Klaproth se refería a uno de los hermanos Delhuyar, cuando en realidad fueron los dos hermanos quienes contribuyeron a esta memorable gesta científica.

El mayor logro científico alcanzado por los hermanos Juan José (1754-1796) y Fausto Delhuyar (1755-1833) lo consiguieron cuando tan sólo contaban 29 y 28 años de edad, respectivamente. Es muy difícil comprender cómo los hermanos Delhuyar pudieron aislar el wolframio en 1783 a tan temprana edad si no se tiene en cuenta la influencia que sobre ellos ejercieron algunas personalidades científicas e instituciones que les ayudaron en su propósito. Entre los primeros hay que destacar a: su padre, Juan Delhuyar (1718-1784) ilustre cirujano que ejerció su carrera profesional en Logroño desde 1753; el célebre geólogo y mineralogista sajón Abraham Gottlob Werner (1749-1817); el gran químico sueco, Torbern Olof Bergman (1735-1784) y el noble ilustrado azcoitiarra, Xabier María de Munibe e Idiáquez (1729-1785), octavo conde de Peñafiorida; y entre las segundas: el Jardín du Roi de París, la Escuela de Minas de Freiberg (Sajonia), la Universidad de Uppsala (Suecia) y la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País (RSBAP).

La partida de los hermanos Delhuyar hacia París debe situarse a finales de 1772 o principios de 1773. En París, los hermanos Delhuyar siguieron cursos regulares de Ciencias Naturales, Cirugía, Física, Matemáticas, Medicina y Química en el Jardín du Roi. Asistieron a las clases de dos ilustres profesores: Hilaire Marin Rouelle y Jean D’Arcet de quienes aprendieron las ideas fundamentales sobre el aislamiento de los metales y la acción del calor sobre los cuerpos. Concluyeron estos estudios a finales de 1777; hasta este año, los hermanos Delhuyar vivieron a expensas de su padre.

Durante la estancia de Juan José y Fausto Delhuyar en París conocieron a Antonio de Munibe Areizaga, hijo del conde de Peñafiorida, y a Francisco Xavier de Eguía y Corral, hijo del marqués de Narros. Desde la fundación de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, el conde de Peñafiorida era el Director Perpetuo de la Bascongada y el marqués de Narros el Secretario Perpetuo de dicha Sociedad.

La Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País nacida el 24 de diciembre de 1764 durante el reinado de Carlos III (1759-1788) bajo el impulso creador y dirección del azcoitiarra D. Xabier María de Munibe e Idiáquez tuvo un lugar destacado en la búsqueda de los elementos químicos y en el progreso de la ciencia. Carlos III tomó bajo su protección a la Sociedad Bascongada de los Amigos del País en septiembre de 1770; a partir de entonces, se llamará Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País. Los Estatutos manuscritos firmados

por el rey Carlos III para el gobierno de la Bascongada fueron aprobados en Agosto de 1773.

En 1777, Juan Delhuyar se vinculó a la Real Sociedad Bascongada y sus hijos Juan José y Fausto fueron admitidos ese mismo año como socios de la Bascongada. En la mañana del 28 de septiembre de 1783, dos Amigos de la Bascongada, los hermanos Juan José y Fausto Delhuyar Lubice, presentan el trabajo científico "Análisis químico del volfram, y exàmen de un nuevo metal, que entra en su composición" en las Juntas Generales de esta Real Sociedad celebradas en la ciudad de Vitoria. En él se analiza la wolframita,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , y se da a conocer, por primera vez el procedimiento para aislar un nuevo metal, el wolframio.

La influencia científica de Torbern Olof Bergman en Juan José Delhuyar se tradujo en uno de los mayores éxitos científico-técnicos de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País (RSBAP) obtenido en sus propios laboratorios del Laboratorium Chemicum anexo al Real Seminario Patriótico de Vergara.

Durante muchos años, se mantuvo la idea de que los dos hermanos Delhuyar visitaron al sabio sueco en Uppsala y, en algunos casos, incluso se sostuvo que sólo le visitó Fausto Delhuyar. Sin embargo, desde hace cuatro décadas, gracias a las aportaciones de Caycedo, Fredga, Martínez, Palacios, Román, Rydén, Silván, Schuffle, Weeks y Whitaker, se ha demostrado que únicamente Juan José mantuvo una relación de discípulo-profesor. No obstante, Fausto Delhuyar se relacionó con Bergman, al menos, en dos ocasiones a través de la correspondencia epistolar.

Con el fin de evitar el comentario de los aspectos biográficos de la familia Delhuyar, en la Tabla 5, se recogen los datos biográficos e históricos más sobresalientes ocurridos en el período comprendido entre el año del nacimiento de Juan Delhuyar (1718) y el fallecimiento del conde de Peñafiorida (1785) dos personajes que dejaron una honda huella en la vida de los hermanos Delhuyar.

Tras el periodo de formación en París comprendido entre 1772 y 1777 a expensas de su padre, los hermanos Juan José y Fausto Delhuyar fueron enviados desde 1778 hasta 1781, pensionados por el rey Carlos III y por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País a la Escuela de Minas de Freiberg (Sajonia), recorriendo distintos países europeos. En octubre de 1781, Fausto Delhuyar regresó a Vergara a requerimiento del conde de Peñafiorida para incorporarse a la Cátedra de Mineralogía, Ciencias Subterráneas y Metalurgia. Juan José salió de Viena el 28 de agosto camino de Dresde, desde allí llegó a Copenhague y prosiguió su viaje hacia Suecia, según el plan propuesto por el conde de Peñafiorida, a donde llegó a principios de diciembre de 1781. En la Universidad de Uppsala se inscribió como alumno de un curso impartido por el célebre profesor de Química Torbern Olof Bergman.

**Tabla 5.** Principales datos biográficos e históricos en el período 1718-1785

- 1718 • Juan Delhuyar Surrut (padre de Juan José) nace en Hasparren (Francia).
- 1729 • Xabier María de Munibe e Idiáquez, octavo conde de Peñafiorida, nace en Azkoitia (Guipúzcoa) el 23 de octubre.
- 1735 • Torbern Olof Bergman nace en Katrineberg (Suecia) el 9 de marzo.
- 1745 • Juan Delhuyar Surrut es ya Cirujano latino.
- 1746 • Juan Delhuyar Surrut y Ursula Lubice Sarrasti contraen matrimonio en San Juan de Luz el 9 de noviembre.
- 1751 • Juan Delhuyar Surrut y Ursula Lubice Sarrasti emigran a Bilbao.
- 1753 • Juan Delhuyar Surrut y Ursula Lubice Sarrasti se trasladan a Logroño.
- 1754 • Juan José Delhuyar Lubice nace en Logroño el 15 de junio.
- 1755 • Fausto Fermín Delhuyar Lubice nace en Logroño el 11 de octubre.
- 1757 • María Lorenza Delhuyar Lubice nace en Logroño el 8 de agosto.
- 1758 • Ursula Lubice Sarrasti fallece en Logroño el 2 de julio.
- 1761 • Torbern Olof Bergman es nombrado profesor asociado de Matemáticas en la Universidad de Uppsala.
- 1764 • Xabier María de Munibe e Idiáquez, octavo conde de Peñafiorida, junto con los *caballeritos de Azcottia* funda la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País el 24 de diciembre.
- 1767 • Gustavo III, rey de Suecia, entonces príncipe heredero de la Corona, nombra a Bergman catedrático de Química en la Universidad de Uppsala en sustitución de Wallerius.
- 1769 • Juan Delhuyar Surrut y Dominica Elizagaray contraen matrimonio en Logroño el 18 de junio.
- 1771 • Torbern Olof Bergman y Catherine Trast contraen matrimonio.
- 1772 • Juan José y Fausto Delhuyar son enviados por su padre a estudiar a París.
- 1775 • Torbern Olof Bergman publica *Disquisitione de attractionibus electivis*, donde se recogen dos tablas con reacciones por vía húmeda y vía seca.
- 1777 • Juan José y Fausto Delhuyar regresan de París e ingresan en la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País.
  - Se crean las cátedras de Química y Mineralogía y Metalurgia en Vergara a expensas de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País el 15 de septiembre.
- 1778 • Torbern Olof Bergman publica *De analysi aquarum*, es el primer tratado sobre el análisis de las aguas minerales.
  - Se crea el Laboratorium Chemicum asociado al Real Seminario Patriótico de Vergara.
  - La Bascongada contrata al físico francés Pierre François Chabaneau y al químico francés Louis Joseph Proust.
  - Juan José Delhuyar es encargado de llevar a cabo una labor de espionaje en la fábrica de cañones de Carron (Escocia) debiendo disfrazar su cometido bajo un plan de formación científica en Europa pensionado por el rey Carlos III.
  - Fausto Delhuyar es nombrado Catedrático de Mineralogía y Metalurgia de la Real Escuela Metalúrgica de Vergara debiendo acompañar a su hermano en el plan de formación científica por Europa pensionado por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País.
  - Juan José y Fausto Delhuyar son enviados por la Bascongada a estudiar a la Escuela de Minas de Freiberg (Sajonia) donde conocen al profesor Abraham Gottlob Werner.
- 1779 • Torbern Olof Bergman publica *De tubo feruminatoria*, donde presenta una exhaustiva relación del equipamiento científico conocido en la época.

- Louis Joseph Proust inaugura la enseñanza en la primera cátedra de Química de España en el Real Seminario Patriótico Bascongado de Vergara el 20 de mayo de 1779 a instancias de la Bascongada.
- 1780 • Torbern Olof Bergman publica *De minerarum doctmasta humida*, donde describe sus procedimientos sobre el análisis cualitativo y cuantitativo de minerales por vía húmeda.
- Torbern Olof Bergman publica *De praecipitatis metallis*. En este tratado muestra una tabla de los pesos precipitados al reaccionar 100 partes en peso de diferentes metales con distintos reactivos.
- 1781 • Torbern Olof Bergman publica, en las Actas de Abril-Junio de la Real Academia Sueca de Ciencias, un comentario sobre el trabajo realizado por Scheele sobre los componentes de la "piedra pesada" titulado *Tilläggnng om Tungsten*, es decir, *Addenda sobre la Piedra Pesada*.
- Juan José y Fausto Delhuyar recorren varios países de Europa visitando sus minas y fundiciones.
- Fausto Delhuyar regresa a Vergara en el mes de octubre reclamado por la Bascongada. Juan José emprende viaje sólo a Suecia.
- Juan José Delhuyar llega a Suecia a principios del mes de Diciembre para seguir un curso de Química particular con el profesor Torbern Olof Bergman.
- Peter Jacob Hjelm aísla el molibdeno siguiendo las instrucciones de su amigo Scheele, que a su vez había recibido la sugerencia de Bergman. Este sugirió a Scheele que el ácido molíbdico sería el óxido de un metal nuevo. Posiblemente, Hjelm aisló el molibdeno a finales de 1781.
- 1782 • Torbern Olof Bergman publica *Sclagrapbia regni mineralis*. En él establece una clasificación de los elementos derivada de su composición química y avanza una nomenclatura parecida a la actual.
- Juan José Delhuyar visita a Carl Wilhelm Scheele en Köping en el mes de junio una vez finalizado el curso con el profesor Bergman.
- Juan José Delhuyar visita Noruega, Dinamarca y París.
- Juan José Delhuyar es nombrado Socio Literato de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País el 2 de octubre.
- 1783 • Fallece el marqués González de Castejón, Ministro de Marina, el 19 de marzo. Le sucede en el Ministerio Antonio Valdés y Bazán,.
- Juan José y Fausto Delhuyar se encuentran en Vergara en mayo o junio.
- Juan José y Fausto Delhuyar presentan el trabajo científico sobre el aislamiento del wolframio en las Juntas Generales de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País celebradas en Vitoria el 28 de septiembre.
- Juan José Delhuyar es nombrado Director General de Minas de Nueva Granada (hoy Colombia) el 15 de diciembre.
- Juan José Delhuyar se despide de su padre y se traslada a Cádiz para embarcar hacia Nueva Granada.
- 1784 • Fausto Delhuyar escribe una primera carta a Bergman, fechada en Vergara el 15 de enero, dándole noticias de la partida de Juan José hacia Nueva Granada y del aislamiento del wolframio.
- Fausto Delhuyar escribe una segunda carta a Bergman agradeciéndole su carta en la que le solicita algunos libros y le informa sobre las propiedades químicas del wolframio y le dice que no tiene noticias de su hermano Juan José. La carta está fechada en Vergara el 17 de junio.

- Torbern Olof Bergman publica *Meditationes de systemate fossillium naturalium*, una propuesta de nomenclatura química en la que divide las sustancias inorgánicas en clases, géneros y especies.
  - Torbern Olof Bergman fallece en Medevi (Suecia) el 8 de julio.
  - Juan José Delhuyar se embarca hacia su nuevo destino en Nueva Granada el 18 de julio.
  - Juan Delhuyar Surrut fallece en Bayona el 15 de agosto.
  - Juan José Delhuyar llega a Cartagena de Indias (Nueva Granada) el 18 de septiembre.
  - Juan José Delhuyar escribe un borrador de una carta dirigida a Bergman dándole las gracias en respuesta a la carta enviada por su profesor desde Uppsala el 18 de marzo. Juan José discute con Bergman sobre el nombre del nuevo metal y otras cuestiones de interés científico a la luz de la teoría del flogisto. El borrador de la carta está fechado en Cartagena de Indias el 3 de noviembre.
- 1785 • Xabier María de Munibe e Idiáquez, octavo conde de Peñaflorida, fallece en Vergara el 13 de enero.

Cuando Juan José Delhuyar encontró al profesor Bergman en Uppsala tenían 27 y 46 años, respectivamente. El profesor Bergman y su discípulo, colaborador y amigo Carl Wilhelm Scheele eran dos de los pilares de la Química de la época. Ambos eran dos extraordinarios experimentalistas y defensores acérrimos de la teoría del flogisto, a la luz de la cual trataban de explicar sus hallazgos científicos.

## **TORBERN OLOF BERGMAN, LOS HERMANOS DELHUYAR Y EL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO**

Torbern Olof Bergman nació en Katrineberg (Suecia) el 9 de marzo de 1735, fue el hijo mayor del matrimonio formado por Barthold Bergman -jefe de policía del lugar- y Sara Hägg. A los once años fue enviado a Skara donde hizo grandes progresos en Lenguas Clásicas, Teología y Ciencias Naturales, familiarizándose con la flora y la fauna de la región gracias a su profesor del Gymnasium Sven Hof. En el otoño de 1752, ingresó en la Universidad de Uppsala y se graduó en 1756, después de estudiar Astronomía, Filosofía, Física y Matemáticas. Se doctoró en 1758 con la tesis *De Interpolatione Astronomica*, que fue publicada bajo el título de *De Attractione Universali* y consiguió un puesto de profesor ayudante el mismo año. En 1761, obtuvo la plaza de profesor asociado de Matemáticas y en 1767, fue designado por el entonces príncipe de la Corona, más tarde rey Gustavo III, para suceder a Johan Gottschalk Wallerius (1709-1785) en la Cátedra de Química de la Universidad de Uppsala, una materia que era nueva para él pero en la que sería famoso. Sólo se presentó con un trabajo en Química sobre la preparación del alumbre, pero su gran capacidad científica quedó demostrada frente a competi-



dores más viejos que él y expertos en Química. Una vez que tomó posesión de la Cátedra en 1767 comenzaron sus grandes contribuciones como profesor e investigador. Transformó el instituto de Química que se hallaba en un lamentable estado, convirtiéndolo en museo y centro de investigación. También remodeló el departamento de Química introduciendo líneas de investigación prácticas y adquirió equipamiento científico apropiado. Combinó sus clases teóricas con el trabajo de laboratorio porque pensaba que las demostraciones experimentales eran de gran importancia en la enseñanza de la Química.

Los cursos impartidos por Bergman fueron seguidos por un gran número de científicos procedentes de otros países y de entre ellos destacaremos a varios químicos ilustres y, en particular, a Juan José Delhuyar. Con sus discípulos mantuvo una relación paternal y aunque su salud era muy precaria continuó enseñando mientras pudo. Supo granjearse el respeto y la admiración de sus discípulos, que se mantuvieron vinculados a él a pesar de la distancia como muestra la rica correspondencia sostenida con ellos.

Al lado de esta labor docente, no se puede olvidar su labor investigadora. Se conoce una relación de 306 publicaciones de Bergman en diferentes idiomas publicada por Moström en 1957. En esta recopilación no aparece la correspondencia que Bergman mantuvo con investigadores científicos extranjeros de Europa y América y que apareció más tarde.

El soplete se venía usando por los químicos suecos desde los primeros años de la década de 1740, también introdujeron el carbonato de sodio, el bórax y el hidrógenofosfato de sodio y amonio (la sal microcósmica) como fundentes. En *De tubo feruminatoria* (1779) Bergman recogió una exhaustiva relación del equipamiento científico. En la obra distingue entre llamas oxidantes y reductoras, como se les conoce ahora; reconoce que el soplete era un excelente instrumento para el análisis cualitativo pero inadecuado para el análisis cuantitativo, una rama que él desarrolló por vía húmeda. Bergman publicó un gran número de análisis de minerales y aguas minerales y ensayos sobre la mayor parte de los metales. De esta época datan sus obras: *De analysi aquarum* (1778), *De minerarum docimasia humida* (1780) y *De praecipitatis metallicis* (1780). En sus trabajos, Bergman aceptó que el flogisto era perdido por el metal, adoptó la explicación flogística de la combustión y la calcinación propuesta por Carl Wilhelm Scheele. Todas las sustancias combustibles contienen el hipotético elemento del fuego, el flogisto, que se desprende al arder o al oxidarse. Trató de cuantificar el flogisto intercambiado en los procesos de combustión de los metales; aunque la idea era errónea, fue el primero en introducir el concepto de equivalente químico.

Siguiendo a Linneo, Bergman dividió las sustancias inorgánicas en clases, géneros y especies; definió cada clase y género por una letra y cada especie por

dos. Había cuatro clases: sales (incluyendo los ácidos y los álcalis como sales neutras), tierras, metales y materiales flogísticos. La nomenclatura de Bergman estaba muy relacionada con su clasificación de los minerales en función de la composición química.

En 1771, Bergman contrajo matrimonio con Catherine Trast. La muerte de Bergman ocurrió el 8 de julio de 1784 en Medevi (Suecia).

Torbern Olof Bergman y Carl Wilhelm Scheele fueron dos importantes científicos en la definición de la Química moderna del siglo XVIII. En su época, fue tan grande el prestigio de Bergman entre los químicos de todo el mundo que cuando se descubría un nuevo elemento era habitual enviar una muestra al profesor Bergman para que certificara la legitimidad del descubrimiento. Aunque él mismo no descubrió ningún elemento químico, sí lo hicieron algunos de sus discípulos y colaboradores; entre ellos hay que citar a Juan José Delhuyar Lubice.

De la relación científica entre Torbern Olof Bergman y Juan José Delhuyar quedan dos documentos de extraordinario interés. El primero de ellos se refiere a los "Apuntes hechos por Dn. Juan Josef Delhuyar en el curso de Química particular que siguió en el año de 1782 en la Unibersidad de Uppsala en Suecia con el profesor Mr. Bergman sobre los nuebos descubrimientos en dicha Ciencia". Este documento de gran interés científico se encuentra en la Biblioteca Nacional de Bogotá (Colombia), Sección Pineda N° 162, págs. 75 y siguientes, Sala de Libros Raros y Curiosos. Existe una copia microfilmada en la Biblioteca de la Real Academia de Ciencias de Suecia. Los Apuntes redactados en francés han sido publicados por Fredga y Rydén y, con posterioridad, han merecido la atención de Román y Schuffle. La importancia de este documento radica en que demuestra que Juan José estuvo al lado del profesor Bergman durante casi un semestre. El segundo documento aparece citado en la obra de Carlid y Nordström en la que se recoge la correspondencia que mantuvo Bergman con 85 corresponsales de diferentes nacionalidades. En esta publicación se hace mención a las dos cartas que le envió Fausto Delhuyar y al borrador de la carta que Juan José escribió al profesor Bergman. No se sabe si Juan José envió el original de esta carta desconociendo que su maestro había fallecido o, en el caso de haberla enviado, si los descendientes del profesor Bergman la recibieron. Hasta ahora no se ha encontrado el documento original.

Juan José permaneció en Suecia desde diciembre de 1781 hasta julio de 1782. Juan José coincidió en Suecia con un francés interesado por la ciencia y presidente de la "chambre des comptes" de Dijon, el Sr. Charles André Hector Grossart de Virly. El propio Bergman indica cual fue el objeto del curso realizado: "Junto con el Sr. de Virly, y con el mismo objeto vino a Uppsala el Sr. Luyarte, de España y no solamente terminaron 'privatissime' todo un curso de alta química, sino que tam-

bién siguieron otras clases privadas, en el arte de la Docimasia, concluyendo cada uno los 'ensayos' que les fueron puestos delante. Se quedaron hasta clausurado el semestre". No se sabe con certeza cuando se conocieron Juan José Delhuyar y el Sr. de Virly; parece que se encontraron en Uppsala.

Tampoco es muy precisa la duración del curso de alta química. Según Juan José en carta dirigida a Werner el 10 de mayo de 1782 desde Uppsala, se encontraba en Estocolmo a principios de diciembre de 1781, allí permaneció seis semanas y a mediados de enero de 1782 se encontraba en Uppsala. Otros autores citan la duración del curso desde febrero a junio de 1782. En esta carta, Juan José comunica a Werner la extraordinaria habilidad de Bergman, que no hubiera querido perderse por nada del mundo el curso que estaba realizando y que la salud del profesor Bergman está muy resentida; tanto es así que predice que no vivirá mucho tiempo. Además, le comenta la alta calidad humana de Bergman por su carácter, bonhomía, sabiduría y su saber basado en la experiencia. En esta carta Juan José comunica a su amigo Werner los progresos que ha hecho con el profesor Bergman y le dice que han descubierto la "pierre pesante" (la piedra pesada, que más tarde recibiría el nombre de scheelita para honrar a Scheele). El día 9 de mayo de 1782 había acabado el curso con el profesor Bergman y se lo comunica a Werner diciéndole: "hier j'ais fini le cours de Chimie".

Juan José y el Sr. de Virly se despidieron de su maestro y profesor por carta la tarde del 22 de junio de 1782. Esta carta sólo aparece firmada por de Virly, aunque está escrita en plural y se refiere a los dos ya que Juan José olvidó firmarla, según la carta que el propio de Virly envía a Bergman fechada en Estocolmo el 4 de julio de 1782. Al finalizar el curso, Juan José Delhuyar y el Sr. de Virly visitaron a Carl Wilhelm Scheele durante dos días en Köping donde vivía el sabio sueco. En carta fechada en Köping el 5 de julio de 1782 y dirigida a Bergman, dice Scheele: "Los señores extranjeros estuvieron conmigo dos días; me fue muy grato de veras conversar con ellos sobre asuntos químicos; y es que no eran nada inexpertos en la materia".

Desde septiembre de 1781 y hasta la muerte del marqués González de Castejón, Juan José vivió con el dinero prestado por unos amigos para continuar su viaje hasta Suecia, como le hace saber al nuevo Secretario de Estado para las Indias, José de Gálvez, marqués de Sonora. Juan José regresó a Vergara cargado de deudas. El mismo día que los hermanos Delhuyar presentaban su trabajo original sobre el wolframio en Vitoria, se denegaba a Juan José por el rey Carlos III la petición para saldar la deuda de 832 pesos que había contraído con José de Onís, Ignacio María de Corral, el Sr. de Virly, el conde de Peñafiorida y el marqués de Narros como consecuencia de sus viajes y estancia en Europa. Juan José visitó las minas de Komsberg en Suecia y, más tarde, otras de Noruega, inició su

regresó a Vergara creyendo que se apreciaría su esfuerzo y se utilizarían sus amplios conocimientos científicos y técnicos. Al final del otoño de 1782 se encuentra en Amsterdam a donde llegó desde Christiania (hoy Oslo) y aquí se embarcó camino de París. La mayor parte de los autores sitúan a Juan José en Vergara en el otoño de 1782. Sin embargo, el 12 de mayo de 1783, Juan José escribe a Werner desde París, donde se encuentra desde hace cinco meses, sobre su intención de ir a Inglaterra o regresar a España. Es muy probable que Juan José regresara el mes de mayo o junio de 1783 a Vergara.

Desde el 8 de octubre de 1781, Fausto se hallaba en Vergara y desde el día siguiente a la festividad de San Carlos (posiblemente, el día 5 de noviembre) impartía las enseñanzas de Mineralogía, Ciencias Subterráneas y Metalurgia en el Real Seminario Patriótico. Tras más de un año y medio de separación los dos hermanos se reunieron en Vergara en mayo o junio de 1783.

A pesar de las dificultades de comunicación impuestas a su misión, Juan José mantuvo en todo momento informados a los responsables de la Bascongada acerca del cambio de planes y de su decisión de dirigirse a Suecia en lugar de a Carron, por encontrarse España e Inglaterra en guerra en esas fechas y por haber tenido conocimiento de la prueba de cañones realizada en Hamburgo y dar mejor resultado los cañones suecos que los de Carron. Sin duda, la Bascongada y el propio Juan José tomaron una decisión patriótica en el sentido de inclinarse por aprovechar al máximo los conocimientos científicos de Juan José y adquirir el mayor número posible de informes relacionados con la fabricación de cañones y otros aspectos de la Mineralogía, la Metalurgia y la Química.

Sin embargo, a pesar de su gran preparación científica y tecnológica, el marqués González de Castejón estaba profundamente disgustado con los resultados obtenidos en la misión encomendada a Juan José y prefirió el método de vaciado en hueco que el propuesto por Juan José para la fabricación de los cañones suecos en la fábrica de Aker por el método de la "fundición sin alma". El Ministro de Marina mostró un profundo desprecio por los grandes conocimientos técnicos y científicos que poseía Juan José Delhuyar. Postergó a éste y se quedó sin empleo a su vuelta de un viaje que había comenzado en 1778 y terminaba a comienzos del verano de 1783. En aquella fecha Juan José era el químico y metalúrgico español con mayor y mejor formación científica de todos los reinos de España. A la muerte del marqués González de Castejón (19 de marzo de 1783) le sucedió en el Ministerio de Marina Antonio Valdés y Bazán, quien también infravaloró a Juan José, enviando un oficio al marqués de Sonora comunicándole que lo transfería junto con Ignacio de Montalvo a la jurisdicción del Ministro de Indias para que les diese destino en la fábrica de armas menores de Jimena (Cádiz) en lugar de las Reales Fábricas de cañones y armamento de La Cavada y Liérganes.

Antes de llegar Juan José Delhuyar a la Universidad de Uppsala, tanto Bergman como Scheele habían realizado experimentos con la “piedra pesada”, *tungsten* o *lapis ponderosus*, que más tarde recibiría el nombre de scheelita, en honor del químico sueco, es decir, con el ahora conocido wolfrato de calcio,  $\text{CaWO}_4$ . Bergman había intuido que la “piedra pesada” contenía, entre otras cosas, un nuevo metal sin descubrir todavía y así lo comunica a la Real Academia Sueca de Ciencias (Actas de abril-junio de 1781) en su comentario al trabajo realizado por Scheele sobre los componentes de la “piedra pesada” titulado “Tillägging om Tungsten”, o sea, “Addenda sobre la Piedra Pesada”. Al finalizar el curso de Química Mineralógica, Juan José analizó la “piedra pesada” por encargo de Bergman, siendo uno de los últimos trabajos prácticos que realizó durante su estancia en la Universidad de Uppsala. Bergman comunicó por carta a Scheele: “Un español que lleva aquí medio año, acaba de analizar esta misma especie, por cuestión práctica. Halló algo de silicio, cantidad de hierro, mucha cal, apenas algún vestigio de arcilla y nada en absoluto de magnesia”.

En los Apuntes de Juan José Delhuyar tomados del profesor Bergman durante su estancia en Uppsala entre enero-mayo de 1782 aparecen referencias al ácido molíbdico y al final del apartado dice “un Alumno de Bergman ha encontrado el medio de reducirlo a metal y el Régulo metálico no tenía ninguna semejanza con los metales conocidos”. Este alumno es Peter Jacob Hjelm (1746-1813), químico, alumno y colaborador de Bergman y Scheele, quien aisló el molibdeno a finales de 1781 y que era profesor de Docimasia cuando Juan José visitó Uppsala. Ahora sabemos que el comportamiento químico del molibdeno es muy parecido al del wolframio, pero en aquel entonces era difícil de intuir.

El ácido “tungústico” o wolfrámico es descrito inmediatamente después en los Apuntes de Juan José, indicando su composición, su reactividad con álcalis y ácidos por vía seca y húmeda, la separación del ácido wolfrámico y el color de los polvos que van apareciendo en las distintas reacciones. Hace referencia al estudio comparativo entre la “molibdena” (molibdenita o sulfuro de molibdeno(IV),  $\text{MoS}_2$ ) y la “piedra pesada”. Al final del apartado escribe “el ácido pesado forma con la tierra pesada [óxido de bario,  $\text{BaO}$ ] una sal insoluble, descompone la sal molíbdica en base de tierra pesada, este ácido parece metálico por su densidad, sabor metálico y precipitación por el álcali flogistizado.”

Los Apuntes están divididos en partes o capítulos aunque no figuren especificados. Por el contenido del temario podría decirse que es un curso completo de Química, en el que se indica el estudio sistemático de los elementos y los compuestos inorgánicos y orgánicos descubiertos hasta entonces junto con los aspectos más importantes relacionados con la teoría del calor. Es un curso moderno donde se exponen los últimos avances científicos y los experimentos más recien-

tes sobre la Química. Hay citas bibliográficas referidas a publicaciones del propio Bergman o de otros autores, incluso de Lavoisier con quien mantenía una batalla científica. La primera vez que se refiere a él en los Apuntes dice “La experiencia de Mr. Lavoisier que pretende que el ácido Vitriólico se carga en la combustión [del] azufre de aire desflogistizado se explica fácilmente por nuestra teoría [...] El aire Vital se carga en la combustión del azufre con el flogisto de éste y entra en la composición del ácido Vitriólico como materia del calor que Aumenta el peso del ácido.”

Como puede verse en esta cita las dos concepciones que pugnaban por explicar los hechos experimentales en Química están recogidos con gran claridad: la teoría del flogisto –defendida por Bergman– frente a la teoría de la combustión u oxidación –defendida por Lavoisier. En la correspondencia de Bergman con investigadores extranjeros no se encuentra Lavoisier, sin embargo, los corresponsales extranjeros se refieren al químico francés en 22 ocasiones.

## **PRINCIPALES HECHOS CIENTÍFICOS DEL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO**

Con ocasión de los actos académicos en homenaje a los hermanos Delhuyar celebrados en Bergara en el bicentenario del aislamiento del wolframio, Laborde Werlinden presentó un minucioso comentario técnico de la memoria presentada por los hermanos Delhuyar con motivo del descubrimiento del metal wolframio. En él revisa cada uno de los trece capítulos de que se compone la memoria comentando los aspectos más notables desde un punto de vista tecnológico. Por ello, en lo que sigue se destacan los aspectos científicos del trabajo de los hermanos Delhuyar.

El trabajo original donde se da cuenta por vez primera del aislamiento del wolframio y se analiza minuciosamente el mineral wolframita titulado: “Análisis químico del volfram, y exàmen de un nuevo metal, que entra en su composicion” fue presentado por los hermanos y Socios de la Bascongada, Juan José y Fausto Delhuyar, en las Juntas Generales celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País en Vitoria el 28 de septiembre de 1783 y apareció publicado en los Extractos de las Juntas Generales de la Bascongada en la sección correspondiente a las Comisiones Segundas de Ciencias y Artes útiles con el número I y estaba incluido entre las páginas 46 y 88. El trabajo se compone de trece capítulos divididos en diversos apartados. Más tarde, se publicó en español en forma de Memoria, que fue traducida a varios idiomas, entre ellos, el francés, inglés, alemán y sueco debido a su enorme importancia científica.

En la Tabla 6, se recogen los principales hechos científicos relacionados con el aislamiento del wolframio. El trabajo comienza en el primer capítulo con una

cuidadosa revisión de las principales aportaciones realizadas por los mineralogistas en sus obras en francés, alemán y latín sobre la composición del volfram a lo largo de la historia. Henckel en el capítulo 9 de su obra "Pyritologie" dice que "el volfram es una mina de estaño arsenical y ferruginosa". Cronsted y Valerio consideran que contiene alabandina (manganeso) mezclada con hierro y estaño. Justi afirma que el volfram contiene hierro, arsénico, algo de estaño y una tierra no metálica; a todos éstos Baumer les añade azufre y tierra caliza. Scopoli asegura que el volfram: "es una mina de estaño, que da veinte y ocho libras por quintal". Más adelante escriben que: "Mr. Sage piensa que es una combinación del hierro con el basalto, y otros autores lo hacen compuesto de otras varias mezclas". Es Lehmann quien les merece más crédito, por la multitud de experimentos llevados a cabo, de los cuales extrae la conclusión que "[el volfram] está compuesto por una tierra vitrescible combinada con mucho hierro, y una porción muy pequeña de estaño". A pesar de la credibilidad de sus experimentos, estos no son del todo correctos, por lo que los Delhuyar corrigen a este autor en su trabajo. En la segunda parte de este capítulo, dan detalles sobre el origen de la palabra volfram, asegurando que los alemanes lo llaman *wolfram* ó *wolfarth* y cuyo nombre se ha traducido al latín por *spuma lupi* y afirman que sólo se ha encontrado hasta aquel momento en las minas de estaño y que no existe para este fósil ningún nombre español ni que se haya hallado aún en España por lo que se utiliza el nombre alemán.

El capítulo II recoge la descripción detallada del fósil volfram, refiriendo su color pardo negruzco, su forma de presentarse cristalizado en la naturaleza, sus propiedades físicas, entre ellas, la densidad  $6.835 \text{ g.cm}^{-3}$  y la procedencia del volfram empleado en los experimentos: "era de las minas de estaño de Zinnualde en las fronteras de la Saxonia, y de la Bohemia."

En el tercer capítulo dan cuenta de los cinco ensayos a los que se ha sometido el volfram. En primer lugar, el tratamiento bajo la acción del soplete, seguido de los ensayos con los fundentes empleados en la época: la sal microcósmica (hidrógenofosfato de sodio y amonio tetrahidratado,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el bórax (tetraborato de sodio decahidratado,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), la acción de un fuego fuerte en un crisol y la reacción con el nitro (nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$ ) a partes iguales.

El capítulo IV lo dedican a estudiar la reactividad del volfram con el álcali vegetal (carbonato de potasio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) seguido de otros cuatro ensayos más donde concluyen que el volfram contiene: "una mezcla de hierro y alabandina (manganeso)", aunque el manganeso se halla en mayor proporción que el hierro. El manganeso había sido aislado por el químico sueco Johan Gottlieb Gahn en 1774 y Bergman le dió el nombre de "magnesium". Para evitar confusiones con una tierra (óxido) del mismo nombre, los Delhuyar prefieren utilizar el nombre de alabandina. En este capítulo aparecen las primeras referencias a pesadas

precisas en los experimentos. A lo largo del trabajo los Delhuyar utilizan como unidad de masa el grano que equivale a 0.04992 g; es decir, 100 granos son 4.992 g. Siempre que pueden toman una masa de 100 granos o un número de granos relacionado fácilmente con esta cantidad.

**Tabla 6. Principales hechos científicos del aislamiento del wolframio**

CAPITULO I

- Exhaustiva revisión bibliográfica sobre el mineral wolfram: Henkel, Cronsted, Valerio, Justi, Baumer, Scopoli, Sage y Lehmann.
- El wolfram sólo se encuentra en las minas de estaño.
- Hasta el presente: no se conoce el nombre del wolfram en español ni se ha hallado en España.
- Uso del nombre alemán: wolfram. En alemán: *wolfram* ó *wolfarth*. En latín: *spuma lupi*.

CAPITULO II

- Propiedades físicas y cristalográficas del wolfram: color; cristalización y densidad (6.835 g.cm<sup>3</sup>).
- Origen de las muestras del wolfram: minas de estaño de Zinnualde, frontera de Sajonia y Bohemia.

CAPITULO III

- Ensayos por vía seca del wolfram. I.
- Ensayos al soplete.
- Ensayos con fundentes: sal microcósmica, NaNH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O, bórax, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 10H<sub>2</sub>O, y nitro, KNO<sub>3</sub>.
- Ensayo con un fuego fuerte en un crisol.

CAPITULO IV

- Ensayos por vía seca del wolfram. II.
- Reactividad del wolfram con el álcali vegetal, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Análisis cualitativo: el wolfram contiene hierro y alabandina (manganeso).
- Primeras referencias a pesadas precisas.
- Toman muestras de 100 granos (4.992 g).

CAPITULO V

- Ensayos por vía húmeda del wolfram. I.
- Reactividad del wolfram con el ácido marino, HCl.
- El ácido wolfrámico: Polvo amarillo, WO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O; polvo blanco, WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.
- Relación del polvo blanco con el hallado por Scheele en la *tungstene*.
- Ref. (*k*): actualización y control de la bibliografía. *Journal de Phystique*, Febrero 1783.
- Gangas que acompañan al wolfram: cuarzo y estaño.
- Reactividad del wolfram con los ácidos vitriólico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y nitroso, HNO<sub>3</sub>.
- Análisis cuantitativo del wolfram: 22% MnO<sub>2</sub> (alabandina), 13% FeO (hierro), 65% WO<sub>3</sub> (wolframio), y 2% residuo (cuarzo y estaño).
- Justificación de los 102 granos encontrados experimentalmente en el análisis cuantitativo del wolfram.
- “La sal simple ácida [de Scheele y Bergman] es una sal muy compuesta”



Concluidos los ensayos por vía seca, comienzan en el capítulo V los experimentos por vía húmeda. En el primer ensayo hacen reaccionar 100 granos de volfram molido con ácido marino (ácido clorhídrico, HCl) obteniendo un precipitado blanco de carácter ácido (§. IV. n. 5.) que les hace sospechar que es el mismo que había encontrado el químico sueco Carl Wilhelm Scheele “en una piedra llamada *tungstene* o piedra pesada. (k).” La referencia (k) corresponde al *Journal de Physique* del mes de febrero de 1783, donde Scheele había publicado sus resultados. Esta referencia denota los profundos y actualizados conocimientos que los hermanos Delhuyar tenían sobre el tema. Por otro lado, hay que recordar que Juan José conocía personalmente a Scheele a quien había visitado en su retiro de Köping en junio de 1782.

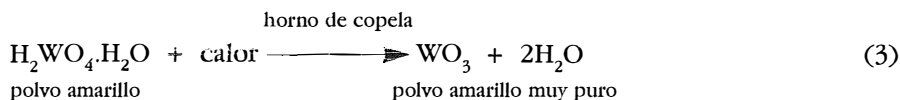
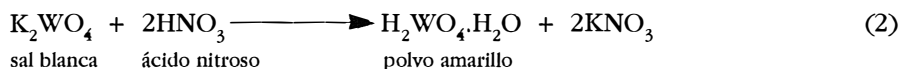
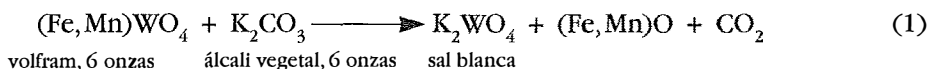
Además, consiguen identificar las gangas que acompañan al volfram: el cuarzo y el estaño. En el resto del capítulo V recogen seis ensayos más por vía húmeda. En el segundo concluyen que: “no podemos asegurar que fuese verdaderamente estaño, porque su pequeña cantidad no permitió el hacer los experimentos necesarios para confirmarlo.” Hacen reaccionar el volfram con los ácidos vitriólico (ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ ) y nitroso (ácido nítrico,  $HNO_3$ ). En los apartados 5 y 6 proponen un método alternativo a los conocidos de Bergman para separar el hierro de la alabandina. Hacen referencia a la presencia de una muy pequeña cantidad de tierra caliza (óxido de calcio, CaO), que atribuyen a las aguas que han empleado y sugieren que se podría evitar poniendo mucho cuidado en la destilación del agua.

Los experimentos llevados a cabo en el último apartado del capítulo V conducen al análisis cuantitativo preciso del volfram que contiene: 22% de alabandina en estado de cal negra (dióxido de manganeso,  $MnO_2$ ), 13% de cal de hierro (óxido de hierro(II), FeO), 65% de la materia amarilla (trióxido de wolframio,  $WO_3$ ) y 2% de residuo de cuarzo y estaño.

El resto del apartado lo dedican a justificar porque no consiguen un resultado de 100 granos en lugar de los 102 granos encontrados para los componentes del volfram. Concluyen este apartado comparando sus resultados sobre la materia amarilla con los hallados por Scheele en el análisis de la piedra pesada y los obtenidos por ellos mismos en una piedra pesada de las minas de Schlackenualde en Bohemia en la que encuentran un 68% de materia amarilla y un 30% de cal. Por último, los Delhuyar establecen con contundencia que lo que Scheele y Bergman han considerado “como una sal simple ácida, es una sal muy compuesta, que varía según los procedimientos que se emplean para formarla, como se verá por los experimentos siguientes hechos con la materia amarilla.”

Para confirmar la naturaleza de la materia amarilla ( $WO_3$ ) preparan una gran cantidad de ella modificando ligeramente el procedimiento empleado en el capí-

tulo IV para obtener la materia amarilla con la mayor pureza posible. El capítulo VI describe el procedimiento refinado que emplean en la preparación de la sal blanca (wolframato de potasio,  $K_2WO_4$ ) según la reacción (1). Luego, la sal blanca es tratada con ácido nitroso ( $HNO_3$ ) y aparece un polvo amarillo (ácido wolfrámico,  $H_2WO_4 \cdot H_2O$ ) (Reacción 2) que se calcina “en una mufla de un horno de copela, y salió muy amarillo y puro.” (Reacción 3).



En el capítulo VII recogen cinco experimentos en otros tantos apartados. En el primero indican el sabor y la densidad ( $6.12 \text{ g cm}^3$ ) de la materia amarilla de este modo: “Esta materia es enteramente insípida, y su pesadez específica es: 1: 6,12. (o).” La referencia (o) es una exquisita y muy precisa descripción del método que emplean para la determinación de la densidad y los diferentes resultados que se obtienen al variar el método empleado en su determinación y la naturaleza física de la materia amarilla: “pedacitos del grosor de una lenteja” o “polvo fino”.

La materia amarilla es sometida a los tratamientos habituales con el soplete en ausencia y presencia de carbón; es decir, ensayos a la llama oxidante y reductora, y ensayos con fundentes.

Por su gran trascendencia en el aislamiento del wolframio y por ser el experimento precursor en la obtención del wolframio se recoge literalmente el apartado segundo: “2. Ensayada por si sola [la materia amarilla] con el soplete se conserva amarilla en la llama exterior, aunque sea sobre un carbón, pero en la interior se vuelve negra, y se hincha, pero no se funde.”

Los ensayos 3, 4 y 5 recogen los resultados de fundir la materia amarilla con los fundentes sal microcósmica ( $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ ), bórax (tetraborato de sodio decahidratado,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) y álcali mineral (carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$ ).

El capítulo VIII contiene tres experimentos en los que los Delhuyar detallan las características químicas de la materia amarilla ( $WO_3$ ). Resaltan que es insoluble en agua, aunque el polvo forma una emulsión que por su tamaño atraviesa los filtros, formando un coloide que dificulta la obtención rentable del ácido

wolfrámico. El apartado 2 recoge los resultados de tratar la materia amarilla con los ácidos vitriólico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitroso ( $\text{HNO}_3$ ) y marino ( $\text{HCl}$ ) con los que no reacciona ni aún reducida a polvo muy fino. El ácido acetoso (ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) le confiere un color azul, pero no la disuelve.

La reacción de la materia amarilla con el álcali vegetal caústico ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) tanto por vía seca como húmeda se presenta en el apartado 3. La disolución así obtenida cuando se trata con ácido nitroso ( $\text{HNO}_3$ ) forma un precipitado blanco (ácido wolfrámico,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) que relacionan con la materia blanca encontrada en el capítulo IV, ensayo número 5, "y es también la misma que obtuvo Scheel en su análisis de la piedra pesada [ $\text{CaWO}_4$ ] (§. 1. let. f.); à la qual dió el nombre de ácido, mirandola como un ácido simple." Realizan una serie de experimentos para conocer mejor la naturaleza del precipitado blanco, que piensan se trata de una sal compuesta. Comprueban que no se disuelve con un exceso de ácido nitroso ( $\text{HNO}_3$ ). Sin embargo, cometen un error en la caracterización del precipitado blanco al que identifican con una sal cuando dicen: "queda sobre el filtro una sal blanca, y el licor que pasa claro, contiene nitro [ $\text{KNO}_3$ ], y una porcion de esta misma sal. La sal que queda sobre el filtro tiene despues de edulcorada un sabor dulce al principio, y despues picante y amargo, y produce una sensación desagradable en la garganta: se disuelve en el agua, y su disolución hace rojear el papel azul de girasol."

**Tabla 6 (Cont.). Principales hechos científicos del aislamiento del wolframio**

**CAPITULO VI**

- Ensayos por vía húmeda del volfram. II. (Reacciones 1-3)
- Preparación en gran cantidad y en estado puro de la materia amarilla,  $\text{WO}_3$ .
- Síntesis de la sal blanca, el polvo amarillo y el polvo amarillo muy puro.
- Volfram + Alkali vegetal  $\longrightarrow$  Sal blanca ( $\text{K}_2\text{WO}_4$ )
- Sal blanca + Acido nitroso  $\longrightarrow$  Polvo amarillo ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- Polvo amarillo + calor  $\longrightarrow$  Polvo amarillo muy puro ( $\text{WO}_3$ )

**CAPITULO VII**

- Ensayos por vía seca de la materia amarilla. I.
- Propiedades de la materia amarilla,  $\text{WO}_3$ ; sabor y densidad ( $6.12 \text{ g.cm}^{-3}$ ).
- Puesta a punto y descripción de diversos métodos para determinar la densidad.
- Ensayos al soplete: en ausencia / presencia de carbón.
- Ensayos con fundentes: sal microcósmica,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , bórax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , y álcali mineral,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**CAPITULO VIII**

- Ensayos por vía húmeda de la materia amarilla. I.
- Nula reactividad de la materia amarilla con el agua: emulsión coloidal.

- Nula reactividad de la materia amarilla con los ácidos vitriólico,  $H_2SO_4$ , nitroso,  $HNO_3$ , y marino,  $HCl$ .
- Escasa reactividad de la materia amarilla con el ácido acetoso,  $CH_3COOH$ : coloración azul.
- Reactividad de la materia amarilla con el álcali vegetal,  $K_2CO_3$ ; sal blanca ( $K_2WO_4$ ).
- Reactividad de la sal blanca con el ácido nitroso,  $HNO_3$ ; polvo blanco ( $H_2WO_4$ ).
- Relación del polvo blanco con el compuesto obtenido por Scheele en la piedra pesada ( $CaWO_4$ ).

#### CAPITULO IX

- Ensayos por vía seca y húmeda para identificar a la “sal blanca” ( $K_2WO_4$ )
- Acción del soplete.
- Calcinación de la sal blanca en una cazuelilla.
- Reacción con los ácidos vitriólico,  $H_2SO_4$ , nitroso,  $HNO_3$ , y marino,  $HCl$ .
- Reacción con el ácido acetoso,  $CH_3COOH$ .
- La sal blanca es una sal compuesta: materia amarilla,  $WO_3$ , álcali fijo,  $K_2CO_3$ , y ácido precipitante.
- Ensayos con diferentes reactivos: conocer la naturaleza de la sal blanca.

En el capítulo IX profundizan los Delhuyar con cinco nuevos experimentos en la identificación de la “sal blanca” (wolframato de potasio,  $K_2WO_4$ ) que suponen una sal del ácido wolfrámico y del catión procedente del álcali que emplean. Corrigen a Scheele quien caracteriza la “sal blanca” como un ácido simple. Sin embargo, la “sal blanca” que obtienen aparece impurificada con otras sales con las que coprecipita. Esto se pone de manifiesto en el ensayo 2 cuando dicen: “2. Puesta á calcinar [la sal blanca] en una cazuelilla, despide un olor de ácido nitroso [ $HNO_3$ ], y se vuelve amarilla”.

Someten a la “sal blanca” a los ensayos habituales: acción del soplete (ensayo 1); calcinación en una cazuelilla y fusión del residuo al soplete (ensayo 2); reacción de los ácidos vitriólico ( $H_2SO_4$ ), nitroso ( $HNO_3$ ) y marino ( $HCl$ ) tanto por ataque directo como en disolución (ensayo 3). En el experimento 4 estudian la reactividad de la “sal blanca” con el “ácido acetoso ( $CH_3COOH$ ), ó vinagre destilado” que le disuelve en ebullición. La aparición de un precipitado de “vitriolo de cobre” ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) hace suponer que emplean algunos productos y reactivos impurificados en sus análisis.

Finalizados los análisis del apartado 4 pasan a los del 6, omitiendo el 5 por error. Los experimentos del apartado 6 van encaminados a demostrar que la “sal blanca” es una sal compuesta por la materia amarilla ( $WO_3$ ), el álcali fijo ( $K_2CO_3$ ) y el ácido precipitante. Para ello, los hermanos Delhuyar emplean los siguientes reactivos: “disoluciones vitriolicas de hierro, cobre y zinc; disoluciones de la sal marina mercurial, alumbre y álcali prusiano” y “nitro calizo y las sales acetosas de cobre y plomo”, con las primeras no reacciona, pero si lo hace con las segundas.

El capítulo X consta de tres apartados. En el primero disuelven la materia amarilla o polvo amarillo ( $\text{WO}_3$ ) en álcali volátil ( $\text{NH}_3$ ), así obtienen una disolución de wolframato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  (Reacción 4). En el segundo apartado logran un nuevo compuesto de gran importancia por evaporación de la disolución anterior en baño de arena, y lo expresan del modo siguiente: "se formaron unos cristalillos en forma de agujas, que tenían un sabor picante y amargo, y hacían una impresión desagradable en la garganta, y su disolución hacía rojear el papel de girasol." Se trata del parawolframato de amonio decahidratado,  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Reacción 5). A partir de esta sal por calcinación obtienen de nuevo la materia amarilla ( $\text{WO}_3$ ) en ambiente oxidante.

En el apartado 3, a partir de una disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , ácido nitroso ( $\text{HNO}_3$ ) y exceso de álcali ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) consiguen el precipitado blanco hallado con anterioridad (Reacción 6), aunque impurificado con  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Tabla 6 (Cont.). Principales hechos científicos del aislamiento del wolframio**

CAPÍTULO X

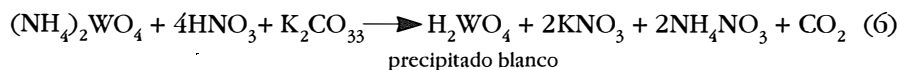
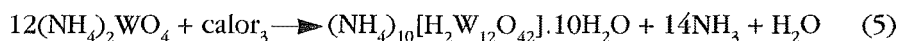
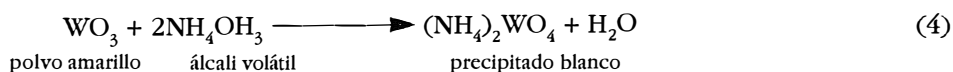
- Nuevos compuestos a partir de la materia amarilla. (Reacciones 4-9)
- Disolución de la materia amarilla,  $\text{WO}_3$ , en álcali volátil,  $\text{NH}_3$ ; disolución del precipitado blanco,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ .
- Síntesis del parawolframato de amonio,  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- Disolución del precipitado blanco + calor  $\longrightarrow$  Nuevo compuesto
- Parawolframato de amonio: cristales en forma de agujas.
- Síntesis del primer polioxometalato,  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , en 1783 (Berzelius, 1826).
- Síntesis del primer compuesto de valencia mixta: W(VI)/W(V): azul de wolframio.
- Síntesis en el laboratorio a partir del wolfram de la piedra pesada,  $\text{CaWO}_3$ .
- Exquisita referencia a Bergman y Scheele.

CAPÍTULO XI

- Ensayos con la materia amarilla: Nuevos compuestos. (Reacciones 10-12)
- Acción de la luz solar sobre la materia amarilla: reacción fotoquímica. Azul de wolframio,  $\text{WO}_x$ ,  $2 < x < 3$ .
- Acción del calor (sin aire) sobre la materia amarilla: reacción térmica. Azul de wolframio,  $\text{WO}_x$ ,  $2 < x < 3$ .
- Reacción de la materia amarilla con exceso de azufre:  $\text{WS}_2 / \text{WS}_3$ .
- Aislamiento del wolframio (Reacciones 13<sup>44</sup>)
- Reacción de la materia amarilla con exceso de carbón (sin aire): Polvo gris, W.
- Reacción del wolframio caliente con el aire: materia amarilla,  $\text{WO}_3$ .
- Densidad del wolframio:  $17.6 \text{ g.cm}^3$ . (En la actualidad:  $19.250 \text{ g.cm}^3$ ).
- Reacciones del polvo gris: Wolframio
- Calcinación del polvo gris:  $\text{WO}_3$ .
- Acción de los ácidos vitriólico, nitroso y marino.
- Acción del agua regia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ).

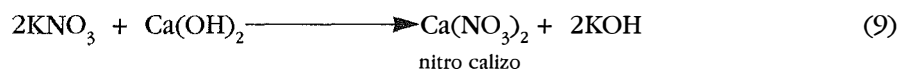
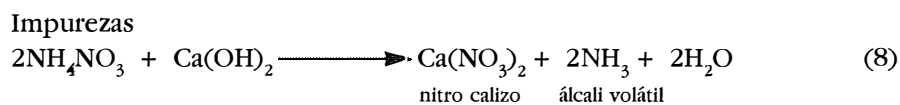
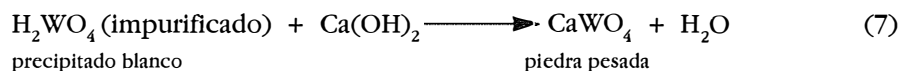
CAPITULO XII

- Nuevos ensayos de la materia amarilla: aleaciones
- Reactividad de la materia amarilla con 10 metales: oro, platino, plata, cobre, hierro, plomo, estaño, antimonio, bismuto y mineral de alabandina (manganeso). (Reacción 16)
- Lapsus en el apartado 2 del texto. Escriben plata cuando se están refiriendo a la platina (platino).
- Preparación de nuevas aleaciones: hierro y plata las mejores.
- Obtención de la aleación de ferrowolframio en 1783 (Berthier, 1834, Annales de Chimie et Physique).



Los Delhuyar logran preparar un polvo azul partiendo de una disolución del precipitado blanco; es el azul de wolframio, es decir, un compuesto que presenta valencia mixta W(VI)/W(V) y que al calcinarlo forma la materia amarilla ( $\text{WO}_3$ ).

Más adelante, los autores escriben “5ª. que con el agua de cal [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], además de formar una piedra pesada reengrendrada, despide al mismo tiempo olor de alkali volátil [ $\text{NH}_3$ ], y evaporado el licor, despues de decantado, dá solamente nitro calizo [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ].” (Reacciones 7-9).



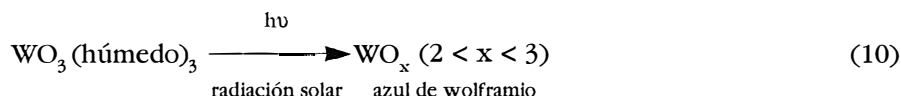
Al final del capítulo X, hay una referencia muy elegante a Bergman y Scheele en la página 78 donde dicen: “Sinembargo no podemos menos de hacer justicia á los Señores Scheele y Bergman. Sabemos que la piedra pesada, de la qual

han sacado estos productos, es un fósil muy raro, y poco conocido, y nos consta particularmente que han tenido muy poca cantidad para hacer con formalidad su exámen; pues de lo contrario no hubieran dexado de indagar sus propiedades con la exáctitud y sagacidad que reynan en sus obras maestras. Continuemos ahora con la materia amarilla.”

Sin duda alguna, el capítulo XI constituye una de las joyas de la literatura científica escrita en lengua española. Es aquí donde describen en cuatro apartados los ensayos con la materia amarilla que van a conducir a los hermanos Delhuyar al aislamiento del wolframio.

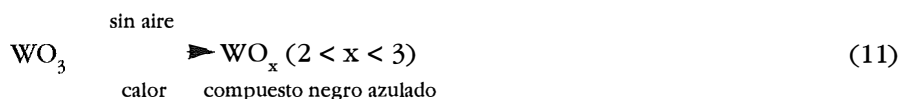
Inician el capítulo XI con una preciosa, importante y muy actual reacción fotoquímica (Reacción 10) que les lleva a la descripción del primer compuesto azul de wolframio, un compuesto de valencia mixta W(VI)/W(V) que puede formularse del modo siguiente:  $WO_x$  ( $2 < x < 3$ ).

La reacción 10 se produce por la acción de la luz solar cuando el polvo amarillo ( $WO_3$ ) está ligeramente húmedo.

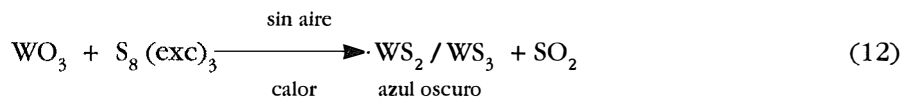


Los hermanos Delhuyar describen esta reacción del siguiente modo: “1. Ese polvo [ $WO_3$ ] se vuelve azul dexándolo en un parage claro, y con mucha mas prontitud exponiéndolo al sol, y el azul es mas intenso en este último caso.”

Los Delhuyar se van acercando a su objetivo con el experimento del apartado 2. Es una reacción semejante a la del apartado anterior en la que utilizan la energía térmica en lugar de la energía solar y obtienen un compuesto negro azulado (Reacción 11). Este ensayo es exactamente el mismo que el que emplean para aislar el wolframio pero no han puesto carbón.



En el apartado 3 describen la reacción del polvo amarillo ( $WO_3$ ) con un exceso de azufre para dar un sulfuro de wolframio o una mezcla de sulfuros de wolframio (Reacción 12). La descripción por el color no es suficiente para saber si se trata del  $WS_2$  o del  $WS_3$ . El  $WS_2$  se presenta en forma de cristales hexagonales de color gris oscuro, mientras que el  $WS_3$  lo hace como un polvo marrón chocolate.



Los Delhuyar alcanzan el cenit de su trabajo en el apartado 4 cuando, empleando la metodología de la Metalurgia de polvos, aislan el wolframio gracias a su sagacidad, ingenio, talento y profundos conocimientos científicos. La clave de su éxito está en utilizar un polvo amarillo,  $\text{WO}_3$ , previamente preparado por ellos de una elevada pureza, como indican en el capítulo VI; un crisol de Zamora que resiste la acción de hornos para alcanzar altas temperaturas; carbonilla (carbón) como reductor y, sobre todo, “bien tapado”, es decir, emplean una atmósfera reductora como la que genera el monóxido de carbono (Reacción 13).

La obtención del wolframio se recoge magistralmente en la página 80 del trabajo original de este modo: “4. Habiendo puesto otros cien granos de este polvo en un crisol de Zamora, guarnecido con carbonilla, y bien tapado, á un fuego fuerte, en el qual estuvo hora y media, encontramos rompiendo al crisol despues de enfriado, (q) un boton que se reducía á polvo entre los dedos. Su color era gris, y exâminándolo con un lente, se veía un conjunto de globos metálicos, entre los quales habia algunos del tamaño de una cabeza de alfiler, cuya fractura era metálica, y de color del azero. Pesaba sesenta granos, y por consiguiente habia disminuido quarenta. Su pesadez específica era :: 1: 17, 6.”

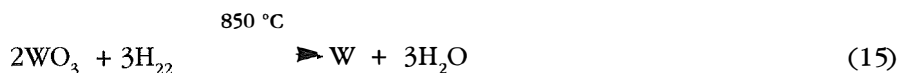
Una de las observaciones más interesantes es la referencia (q) de un gran valor científico, que aparece al pie de la página 80 y dice: “(q) La primera vez que hicimos este experimento rompimos el crisol, sin dexarlo enfriar enteramente; y así que tuvo la materia contacto con el ayre, se encendió, y su color gris se volvió en un instante amarillo.” En este experimento los Delhuyar obtienen el wolframio, pero al no estar suficientemente frío el crisol vuelve a reaccionar el metal con el aire a esa temperatura para dar el trióxido de wolframio, es decir, el producto de partida (Reacción 14).



Actualmente el wolframio en polvo, químicamente puro, se obtiene partiendo de los minerales wolframita o scheelita, empleando las mismas procedi-



mientos químicos que los utilizados por los Delhuyar en 1783. Únicamente en la fase final para la reducción de  $\text{WO}_3$  a metal se lleva a cabo con hidrógeno en lugar de carbono (Reacción 15)



El wolframio en la actualidad sirve como materia prima para la fabricación de materiales duros tipo Widia, blindajes para radiaciones, elementos para reactores y proyectiles espaciales, filamentos de lámparas eléctricas, núcleos anti-tanques, tubos de rayos X, válvulas electrónicas y estudios con el radioisótopo  $^{185}\text{W}$ .

El aislamiento del wolframio es una de las gestas científicas más importantes del último tercio del siglo XVIII que ni siquiera está al alcance de todos los grandes científicos de la época. El químico y farmacéutico alemán Martin Heinrich Klaproth, que él sólo aisló tres elementos químicos, reconoce humildemente en 1786, tres años más tarde del aislamiento del wolframio en Vergara por los hermanos Delhuyar que: "hasta el presente sólo Hr. Elhuyar ha tenido éxito en conseguir el metal."

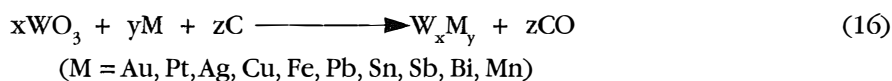
Los ensayos del apartado 4 recogen la densidad experimental del wolframio cuyo valor es  $17.6\text{ g.cm}^{-3}$ , que resulta inferior al valor real conocido hoy en día:  $19.250\text{ g.cm}^{-3}$ . La diferencia hay que atribuirla probablemente a la parcial impurificación con los carburos de wolframio  $\text{WC}$  y  $\text{W}_2\text{C}$ , cuyas densidades son  $15.6$  y  $17.15\text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente. También puede contribuir a la disminución del peso específico la presencia de impurezas de hierro procedentes del carbón empleado que los propios autores indican, y que más tarde eliminan para aislar el wolframio químicamente puro.

Cuando los Delhuyar calcinan el wolframio obtienen el polvo amarillo de partida,  $\text{WO}_3$ . A continuación, someten al polvo gris a la acción de los ácidos vitriólico, marino y nitroso ( $\text{HNO}_3$ ) y agua regia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ).

En el capítulo XII se recogen en diez apartados los nuevos experimentos de los hermanos Delhuyar con el polvo amarillo y diferentes metales. En los tres primeros apartados estudian la reactividad con el oro, platino y plata. Continúan examinando la reactividad del polvo amarillo con el cobre (ensayo 4); hierro (ensayo 5) con el que forma una importante aleación; plomo (ensayo 6); estaño (ensayo 7); antimonio (ensayo 8); bismuto (ensayo 9) y mineral de alabandina (ensayo 11). Se observa que falta el apartado 10.

En el apartado 2 se refieren los Delhuyar a la reacción de la plata con el polvo amarillo. Sin embargo, durante el resto de la descripción escriben platina. Debe tratarse de un error y lo que realmente estudian es la reacción en estado sólido de la materia amarilla con la platina [platino, Pt]. Esto parece confirmarse, ya que el ensayo 3 recoge la reacción con la plata. Al final del apartado los hermanos Delhuyar concluyen que con el hierro y la plata se forman las mejores aleaciones y lo expresan así: “Este boton [W<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>] pesaba ciento quarenta y dos granos, y es la aligación mas perfecta que hemos logrado despues de la del hierro [W<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>].”

Todos los ensayos que se exponen en este capítulo, tratan de conseguir nuevas aleaciones de wolframio con diferentes metales (Reacción 16). Parece como si los hermanos Delhuyar intuyeran las futuras aplicaciones del nuevo metal. Los Delhuyar son unos adelantados de su tiempo cuando anuncian en el apartado 5 la preparación del ferrowolframio. Esta ferroaleación es la materia prima para la fabricación de herramientas de corte o de deformación, como: brocas, buriles, cuchillas, escariadores, fresas, machos, matrices, punzones, terrajas de roscar y sierras.



Generalmente, la preparación del ferrowolframio se atribuye a Berthier por su trabajo publicado en los *Annales de Chimie et Physique* del año 1834. Más tarde, es citado por Bernouilli cuando lo obtiene por calentamiento de la fundición de hierro con ácido wolfrámico en 1860. Lo cierto es que esta aleación estaba perfectamente descrita por los hermanos Delhuyar desde 1783.

**Tabla 6 (Cont.). Principales hechos científicos del aislamiento del wolframio**

CAPITULO XIII

- Conclusiones sobre el nuevo metal
  - La materia amarilla, WO<sub>3</sub>, es una cal de naturaleza metálica, de ella se obtiene el régulo metálico.
  - La materia amarilla es de color amarillo, el nuevo metal es blanco-grisáceo.
  - El flogisto disminuye en la cal y aumenta en el nuevo metal.
  - La materia amarilla pesa 100 granos, el nuevo metal 60 granos. Por tanto, hay una disminución en el peso en el nuevo metal de 40 granos.
  - La densidad de la materia amarilla es de 6.12 g.cm<sup>3</sup>, el nuevo metal tiene una densidad de 17.6 g.cm<sup>3</sup>. Es decir, hay un aumento importante en la densidad del nuevo metal.

- Conclusiones generales
  - Obtención de la materia amarilla,  $\text{WO}_3$ .
  - Justificación de la reactividad de la materia amarilla por la teoría del flogisto.
  - Aislamiento por vez primera de un nuevo metal: el wolframio.
  - Definición de las propiedades físicas y químicas del wolframio.
  - Nuevas aleaciones de wolframio con otros metales.
  - Aislamiento del ferrowolframio.
  - Obtención del ácido wolfrámico: lo confunden con una sal compuesta.
  - Preparación de nuevos compuestos de wolframio con el amonio:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , y  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
  - Propuesta de nombre para el nuevo metal: wolframio.

En el capítulo XIII se presentan las conclusiones más relevantes del trabajo científico de los hermanos Delhuyar. Al comienzo se vuelven a referir a Bergman y la teoría del flogisto de este modo: “Estos experimentos realizan las sospechas de Bergmann, que considerando la pesadez específica de esta materia, y la propiedad de colorar la sal microcósmica, y el borax, congetura (r) que es de naturaleza metálica. La mudanza de su color al paso que se carga de flogisto: la dimunición de peso absoluto, y aumento de pesadez específica en la misma proporcion: el aspecto metálico que recibe á un fuego fuerte con la carbonilla, y las propiedades que presenta en este estado: las diferentes aligaciones mas ó menos perfectas que forma con los metales: y la diminucion de pesadez específica, y aumento de peso absoluto á medida que disminuye en su combinacion el flogisto, son pruebas incontestables de su naturaleza metálica. El polvo amarillo debemos pues considerarlo como una cal metálica, y el boton regulino que se logra combinando este polvo con el flogisto por medio de la carbonilla, como un verdadero metal.” La referencia (r) se refiere a una publicación de Bergman aparecida en la revista *Journal de Phisique* de febrero de 1783.

Los hermanos Delhuyar concluyen que han obtenido el polvo amarillo,  $\text{WO}_3$ , y a partir de él un verdadero metal. Más adelante indican que puede prepararse el ácido cuando dicen: “Pero ademas de estos dos estados puede este metal, como el arsénico, reducirse á ácido; pues aunque no hemos podido lograrlo hasta ahora libre de toda combinacion con propiedades verdaderamente ácidas, las combinaciones que forma con los alkalis, y sobretodo con el volátil, cuyo compuesto presenta propiedades ácidas, nada equívocas, son suficientes para asegurar que verdaderamente toma el estado ácido, y tal vez multiplicando los experimentos, podrá descubrirse en breve el método para tenerlo puro, como se ha hecho con el ácido arsenical.”

En la página 87 del trabajo de los Delhuyar resumen en nueve puntos las propiedades físicas y químicas determinadas experimentalmente del nuevo

metal. De entre ellas, destacaremos las siguientes: la densidad (menor que la real); la formación de vidrios con los fundentes; dificultad de fundir (el punto de fusión del wolframio, 3695 K, es el más elevado de todos los metales); el color amarillo de la cal (trióxido de wolframio,  $\text{WO}_3$ ) y su elevado punto de fusión; las aleaciones que forma con otros metales; el metal es insoluble en ácidos y se vuelve amarillo con el nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) y el agua regia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ); el óxido se combina con los álcalis formando las sales correspondientes; la aparición de la emulsión del óxido con agua; el óxido es insoluble en los ácidos vitriólico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitroso ( $\text{HNO}_2$ ), marino ( $\text{HCl}$ ) y acetoso ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), con este último se vuelve azul.

Después de enunciar las características del nuevo metal los hermanos Delhuyar reclaman la gloria del descubrimiento cuando escriben: "Todas estas diferencias son bastante notables, para que podamos mirar esta materia metálica como un metal *sui generis*, distinto de todos los demas."

Juan José y Fausto Delhuyar están tan seguros de su hallazgo que proponen el nombre del nuevo metal. Les asiste la razón y así se lo reconocen las más altas instituciones que velan por la propiedad intelectual de un descubrimiento de tanta importancia.

Finalmente, en la página 88 de la memoria se refieren al nombre que hay que dar al nuevo metal, privilegio que corresponde a los hermanos Delhuyar por ser quienes obtuvieron el elemento metálico en estado puro en primer lugar. Es su testamento científico y dicen: "Daremos á este nuevo metal el nombre de volfram, tomándolo del de la materia, de la qual lo hemos sacado, y miraremos ésta como una mina, en que este metal está combinado con el hierro y la alabandina, como queda probado. Este nombre le corresponde mejor que el de tungsteno ó tungsteno, que pudiéramos darle en atención á haber sido la tungstene ó piedra pesada la primera materia de que se ha sacado su cal, por ser el volfram un mineral que se conocía mucho antes que la piedra pesada á lo menos mas generalmente entre los mineralogistas, y que el término volfram está ya recibido en casi todos los idiomas de Europa, aun en el mismo Sueco. Mudamos su terminacion m. en n. para acomodar mejor al genio de nuestra lengua las denominaciones de las sales que se formen con esta substancia, llamándolas sales volfránicas"

En la literatura castellana relacionada con el wolframio suele aparecer el término tungsteno para designar al mismo elemento, que es una voz incorrecta. Esta aclaración se introduce para indicar que se trata del mismo metal. Sin embargo, hay que mencionar que el verdadero nombre castellano de este elemento es: wolframio o volframio, que de las dos formas se puede escribir, ya que es un privilegio reconocido por las más altas instituciones científicas que sus descubridores tienen el honor de dar nombre al elemento que han descubierto.

Los hermanos Delhuyar decidieron dar al elemento aislado por ellos el nombre de volfram por haberlo obtenido de la wolframita. En la literatura anglófona, generalmente, al wolframio se le llama tungsten o una voz derivada. Otro tanto ocurre con sus compuestos, que suelen derivarse del nombre del elemento. En cualquier caso, su símbolo químico es la W mayúscula.

El trabajo publicado por los hermanos Delhuyar en los Extractos de las Juntas Generales de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País en septiembre de 1783, es posiblemente el mejor artículo aparecido en la revista científica de la Bascongada. Las innovaciones que introducen los autores, la presentación del mismo y los importantes logros científicos y técnicos que alcanzan merecería que hoy, sin ninguna duda, salvando los doscientos quince años que nos separan, este trabajo podría publicarse en revistas de gran prestigio científico mundial como *Angewandte Chemie*, *Journal of the American Chemical Society*, *Nature* o *Science*.

Las enseñanzas de Bergman pueden apreciarse en el trabajo presentado por los hermanos Delhuyar "Análisis químico del volfram, y exámen de un nuevo metal, que entra en su composición". En los ensayos a los que someten a la wolframita,  $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ , mineral con el que van a trabajar para aislar el wolframio siguen la metodología aprendida por Juan José en la Universidad de Uppsala, es decir, acción al soplete; reacción por vía seca con los fundentes sal microcósmica, bórax y nitro; reacciones por vía húmeda con agua destilada, y diversos ácidos y álcalis; precisión en las pesadas y, en particular, en los valores de las densidades encontradas y el exquisito método empleado para analizar la wolframita; orden y minuciosidad en el trabajo; comprobación del sabor y gusto de los sólidos y las disoluciones obtenidas; reacción por vía seca y húmeda del polvo amarillo; formación de aleaciones con distintos metales como oro, platino, plata, cobre, hierro, plomo, estaño, antimonio, bismuto y manganeso. La influencia del profesor Bergman se ve claramente cuando los hermanos Delhuyar utilizan la teoría del flogisto para interpretar los fenómenos de la combustión cuando escriben en las páginas 85 y 86 de su trabajo: "Estos experimentos realizan las sospechas de Bergmann, que considerando la pesadez específica de esta materia, y la propiedad de colorar la sal microcósmica, y el borax, congetura (*r*) que es de naturaleza metálica. La mudanza de su color al paso que se carga de flogisto: la dimunición de peso absoluto... y aumento de peso absoluto á medida que disminuye en su combinacion el flogisto, son pruebas incontestables de su naturaleza metálica.". De nuevo en la página 87 vuelven a citar el flogisto y escriben: "8º. la emulsion que forma su cal triturándola con agua, aun quando tiene cierta cantidad de flogisto"

Sin menoscabo de la aportación de Fausto, es necesario hacer justicia y reconocer que la mayor parte de las investigaciones sobre el descubrimiento del wolframio se debieron a Juan José. Por ello, es preciso recordar la opinión de Bernardo J. Caycedo, descendiente de Juan José y entusiasta biógrafo de su antepasado, de él dice: "Juan José fue el verdadero descubridor del metal wolframio, aunque Fausto le ayudó en sus investigaciones". Leandro Silván, tal vez más imparcial en su juicio dice: "Quienes se han ocupado de estudiar y comentar ese hecho memorable, están de acuerdo en considerar a Juan José como principal autor del descubrimiento; y es natural que así fuese, ... Pero estimamos erróneo subestimar la intervención de Fausto en las tareas llevadas a cabo para alcanzar la meta pretendida".

Debido a su carácter retraído y olvidadizo Juan José no comunicó al profesor Bergman su hallazgo y encargó a su hermano que lo hiciera en su nombre. Bergman recibió información del descubrimiento del nuevo metal a través de una carta enviada por Fausto Delhuyar, el 15 de enero de 1784 desde Vergara, poco tiempo después de que Juan José se hubiera marchado con destino a Cádiz donde embarcaría, el 18 de julio de 1784, para desempeñar el cargo de Director General de las Fundiciones del Reino de Nueva Granada en América. Una vez conocida la noticia, Bergman hace partícipe a su amigo Scheele y éste contesta a Bergman desde Köping con fecha del 2 de abril de 1784 diciéndole: "Celebro que el Sr. Luyarte haya obtenido regulum tungsten; espero que haya enviado al Señor Profesor muestras de él."

Las palabras de Scheele hay que analizarlas desde una doble perspectiva. En primer lugar, reconoce el honor del descubrimiento a los hermanos Delhuyar y, muy en particular, a Juan José que era a quien él personalmente conocía. Como hemos visto por las referencias de la memoria de los hermanos Delhuyar, Scheele junto con Bergman eran los únicos que podían cuestionar el descubrimiento del wolframio. En segundo lugar, era habitual en aquella época que cuando se producía el hallazgo de un nuevo elemento se enviaran muestras del mismo a Bergman debido a su gran prestigio y saber científico para la confirmación del descubrimiento.

Fausto Delhuyar envió una nueva carta a Bergman desde Vergara fechada el 17 de junio de 1784, donde le da las gracias por los libros recibidos y le sugiere que le envíe otros. Asimismo, le da algunas informaciones sobre los experimentos realizados en el aislamiento del wolframio.

Juan José recibió una carta de Bergman fechada en Uppsala el 18 de marzo de 1784, que se supone contestó desde Cartagena de Indias el 3 de noviembre de 1784. De ella se conserva el borrador que se encuentra en la biblioteca de la Universidad de Uppsala. Juan José contesta a Bergman que el nombre de wol-

framio es el más apropiado ya que “sigue la ley (aunque defectuosa pero difícil de reformar) de otros semimetales que han recibido su denominación del mineral de donde se les ha descubierto en primer lugar”. Más adelante, le aclara algunos conceptos de su trabajo de una manera clara y precisa a la luz de la teoría del flogisto.

Cuando Juan José escribió este borrador no sabía que Bergman había fallecido en Medevi el 8 de julio de 1784. Un mes más tarde falleció su padre en Bayona el 15 de agosto. Sin duda alguna que estas dos grandes pérdidas junto con la del conde de Peñafiorida, ocurrida el 13 de enero de 1785, afectaron profundamente a Juan José y Fausto Delhuyar.

### **AISLAMIENTO, PROPIEDADES Y USOS DEL WOLFRAMIO**

En la segunda edición del libro de Greenwood y Earnshaw publicada en 1997, uno de los libros de texto de Química más famosos y ampliamente conocidos en todo el mundo, dicen refiriéndose al aislamiento del wolframio: ‘En 1781 Carl Wilhelm Scheele y Torbern Olof Bergman aislaron otro nuevo óxido a partir de un mineral, conocido ahora como la scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), pero entonces llamado “tungsten” (Del sueco *tung sten*, piedra pesada). Dos años más tarde, los hermanos españoles Juan José y Fausto Delhuyar mostraron que el mismo óxido formaba parte del mineral wolframita y lo redujeron al metal al calentarlo con carbón. El nombre de “wolframio”, a partir del cual deriva el símbolo del elemento, es utilizado profusamente en la literatura alemana y es recomendado por la IUPAC, pero también permite el nombre alternativo de “tungsten” en el mundo de habla inglesa.’

Para entender este texto hay que referirse a otro de los descubrimientos de Scheele. Unas líneas más arriba escriben: ‘En 1778 el famoso químico sueco Carl Wilhelm Scheele obtuvo a partir de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) el óxido de un nuevo elemento, diferenciando de este modo el mineral del grafito con quien hasta entonces se le había considerado idéntico. El metal molibdeno fue aislado 3 ó 4 años más tarde por Peter Jacob Hjelm al calentar el óxido con carbón. El nombre deriva de la palabra griega plomo (molibdos,  $\mu\omicron\lambda\nu\beta\delta\omicron\zeta$ ) debido a la antigua confusión entre cualquier mineral blando y negro que pudiera ser utilizado para escribir (además, esto se ilustra por el uso de los nombres “plombagina” y “plomo negro” para el grafito).’

El wolframio ocupa el lugar cincuenta y cuatro entre los elementos por su abundancia en la corteza terrestre. Se presenta en la naturaleza formando wol-

framatos. De ellos, los más importantes son la scheelita,  $\text{CaWO}_4$ , y wolframita,  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ .

La wolframita es una mezcla de los isomorfos ferberita,  $\text{FeWO}_4$ , y hubnerita,  $\text{MnWO}_4$ . De color negro parduzco, monoclinica, cristaliza en prismas hexaédricos chatos apuntados. Es muy densa, densidad 7.1 - 7.5  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , semidura, 5.0 - 5,5, fácilmente exfoliable, semiopaca o traslúcida con brillo entre metálico y resinoso. Su polvo es de color pardo negruzco. Funde con dificultad, dando lugar a glóbulos magnéticos. Es insoluble en ácidos. Se encuentra en grandes depósitos en China (se cree que tiene el 75% de las reservas mundiales), Birmania, Malasia, Corea del Sur, la antigua Unión Soviética, América del Sur (Argentina, Bolivia, Brasil, Perú), Estados Unidos, Canadá, Australia, Italia y Portugal. En España se hallan algunos yacimientos de wolframita en Galicia, León, Andalucía y Cáceres, principalmente, dada su importancia para la industria bélica, estos yacimientos fueron explotados por los alemanes entre 1936-1939. Sin embargo, fue durante la segunda guerra mundial cuando adquirió importancia su explotación en España, convirtiéndose en uno de los principales productos exportados (4.038 Tm producidas en 1943). Posteriormente, con la distensión internacional, disminuyó la producción (690 Tm en 1962).

La scheelita es tetragonal, de color amarillo verdoso o gris rojizo, sus cristales forman bipirámides octaédricas deformadas. De elevada densidad (5.9 - 6.1) y semidura (4.5 - 5.0), frágil, exfoliable, transparente, con brillo vítreo-adamantino. Su polvo es blanco. Funde con dificultad. Es soluble en ácidos. A veces, se halla acompañada de molibdeno. Se encuentra en China, Birmania, Malasia, Japón, Bolivia, Brasil y Estados Unidos. En España se hallan algunos yacimientos de scheelita en Estepona, Mérida, Montoro y Ponferrada.

Otros minerales que contienen wolframio son: reinita,  $\text{FeWO}_4$ , ácido wolfrámico hidratado natural, raspita y stolcita (ambas contienen  $\text{PbWO}_4$ ), ocre de wolframio y tungstenita,  $\text{WS}_2$ .

El wolframio se presenta en dos formas alotrópicas  $\alpha\text{-W}$  y  $\beta\text{-W}$ , siendo la forma  $\alpha\text{-W}$  la más estable. El wolframio natural es una mezcla de cinco isótopos estables de números másicos: 180, 182, 183, 184 y 186. Se han descrito hasta diecisiete isótopos radiactivos con número másico, A, entre 173 y 189. Los núclidos  $A = 185$  ( $\beta$ , 75 días) y 187 ( $\beta$ , 24 horas) se emplean como trazadores en forma metálica o en disolución de wolframato.

En la Tabla 7, se presentan algunas de las características y propiedades más interesantes del wolframio, que es un elemento que pertenece al grupo 6 y periodo 5, entre ellas hay que destacar que es el metal con el punto de fusión más alto. En estado puro, el wolframio se emplea -por su gran resistencia eléc-



trica, su débil tensión de vapor a altas temperaturas y sus propiedades como material refractario- para la fabricación de hilos de las lámparas de incandescencia, hilos de resistencias para hornos eléctricos con atmósferas reductoras o neutras, filamentos para tubos de rayos X, piezas de utilización en contactos eléctricos reemplazando al platino. El wolframio es uno de los metales más densos; es un buen conductor de la electricidad, es dúctil y bastante frágil a temperatura ambiente, existiendo un gran peligro de agrietamiento o rotura.

**Tabla 7. Características y propiedades del wolframio**

- Nombre: Wolframio
- Símbolo: W
- Número atómico: 74
- Peso atómico: 183.84(1)
- Número de grupo: 6
- Número de periodo: 6
- Densidad (20 °C): 19.250 g. cm<sup>3</sup>
- Volumen molar: 9.47 cm<sup>3</sup>
- Punto de fusión: 3422 °C
- Punto de ebullición: (5500) °C
- Estado estándar: Sólido (a 25 °C)
- Color: Metal blanco-grisáceo lustroso
- Estados de oxidación: -4, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
- Año del aislamiento: 1783
- Descubridores: Juan José y Fausto Delhuyar
- Abundancias
- Universo: 0.0005 ppm
- Corteza terrestre: 1 ppm
- Agua del mar: 0.00012 ppm
- Plantas terrestres: 0.07 ppm
- Toxicidad del metal: No es tóxico
- Toxicidad de los compuestos: Muy tóxicos
- N° registro CAS: [7440-33-7]

En la actualidad, el aislamiento del wolframio se produce por la formación de “ácido wolfrámico” (W<sub>3</sub> hidratado), pero la ruta química elegida depende de la mena de partida. Tras pulverizar y concentrar la mena se pueden seguir dos caminos:

1. La wolframita se convierte en wolfrato soluble del álcali bien por fusión con NaOH y lixiviando el producto enfriado con agua, bien a ebullición prolongada con un álcali acuoso.
2. La scheelita se convierte en ácido wolfrámico insoluble por tratamiento directo con ácido clorhídrico y separándolo de las sales solubles de otros metales.

El ácido wolfrámico se tuesta a W<sub>3</sub> que se reduce al metal al calentarlo con hidrógeno a 850 °C. La mitad del wolframio producido se usa como carburo, WC, que es extremadamente duro y resistente y es ideal para las herramientas de corte. Otros usos importantes son la producción de numerosas aleaciones resistentes al calor, pero el uso más importante del metal puro es todavía como filamento en las bombillas eléctricas, en las que su papel no ha sido mejorado

desde que fue usado por vez primera en 1908. En 1995, la producción de menas de wolframio alcanzó las 31.000 toneladas de wolframio.

En la Tabla 8 se han seleccionado algunos de los usos más importantes tanto del metal como de algunos de sus compuestos y aleaciones.

**Tabla 8.** *Algunos usos del wolframio puro, en aleaciones y compuestos*

- Soldaduras vidrio a metal: Su expansión térmica es próxima a la de los vidrios de borosilicato.
- El wolframio y sus aleaciones son ampliamente utilizados para filamentos de lámparas y para trabajos de evaporación de metales.
- Tubos de TV (Tubos de emisión de electrones).
- Tubos de rayos X (Filamentos).
- Elementos calefactores para hornos eléctricos y estufas.
- Dispositivos estabilizadores sometidos a altas presiones y temperaturas, y grandes esfuerzos.
- Industria aeroespacial y fabricación de inyectores de cohetes.
- Industria bélica: fabricación de armas de fuego.
- Misiles y dispositivos que soportan altas temperaturas.
- Aceros al wolframio para aumentar la dureza y la resistencia.
- Herramientas de acero al wolframio que trabajan a alta velocidad.
- Aleaciones de wolframio y metales no ferrosos para la fabricación de herramientas de corte y las que trabajan altas temperaturas: barrenas y brocas.
- El carburo de wolframio es importante para las industrias metalúrgica, minera y del petróleo.
- El disulfuro de wolframio ( $WS_2$ ) es un lubricante de alta temperatura estable hasta los 500 °C.
- Los bronce de wolframio y otros compuestos de wolframio se emplean en pinturas.
- Los wolframatos de calcio y magnesio se emplean en la fabricación de tubos fluorescentes.
- Las sales de wolframio se usan en la industria química y del curtido.

Formando aleaciones, el wolframio encuentra sus aplicaciones más importantes en los aceros y aleaciones para herramientas. El carburo de wolframio es de una elevada dureza que persiste hasta alcanzar los 800 °C. Se emplea en la fabricación de herramientas capaces de alcanzar unas velocidades de corte muy grandes y trabajar con materiales muy duros. El carburo de wolframio es frágil lo que limita su uso en máquinas sometidas a grandes vibraciones. Por su gran dureza, el carburo de wolframio es muy útil en la fabricación de filamentos, toberas perforadas y martillos neumáticos.

Las aleaciones de tipo estelita, que contienen carbono, cromo, cobalto, hierro y wolframio, se emplean para herramientas que trabajan en condiciones muy difíciles (metales duros, forrajes) o para el revestimiento de válvulas de escape de motores.

**BIBLIOGRAFÍA**

- ARNÁIZ, A., "Don Fausto de Elhuyar y de Zubice", *Revista de Historia de América*, 1939, 2, 75.
- BABOR, A.B. e IBARZ, J., "Química general moderna", 7ª edición, 3ª reimpresión, Editorial Marín, Barcelona, 1965.
- BAULNY, O., "Los hermanos Elhuyar y la metalurgia de su tiempo", Bicentenario del wolframio 1783-1983. *Homenaje a los hermanos Delhuyar*, Instituto de Estudios Riojanos, Logroño, 1983.
- BAULNY, O., "Los hermanos Elhuyar y la minería indiana", *Boletín de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Año XXXIX, San Sebastián, 1983.
- BAULNY, O., "Los hermanos Elhuyar y los químicos de su tiempo", *Bicentenario del wolframio 1783-1983. Homenaje a los hermanos Elhuyar*, Gobierno Vasco y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián y Bergara, 1983.
- BOCKLUND, U., "Carl Wilhelm Scheele", En Dictionary of Scientific Biography, Gillispie, C. C., editor, Charles Scribner's Sons, New York, 1985, vol. 11, págs. 143-150.
- CALVO, F., "Química y metalurgia del wolframio", Sesión de apertura del curso académico 1982-1983 celebrada el 21 de octubre de 1982 en la Real Academia de Farmacia, Instituto de España, Madrid, 1982.
- CARLID, G. y NORDSTRÖM, J., "Torbern Bergman's foreign correspondence", Almqvist & Wiksell, Estocolmo, 1965, vol. 1.
- CAYCEDO, B. J., "Delhuyar y el Siglo XVIII Neogranadino", *Ediciones de la Revista Ximénez de Quesada*, Bogotá, Colombia, 1971, vol. XXIII.
- CAYCEDO, B.J., "El Sabio Delhuyar", *Berceo*, 1964, 70, 56.
- CAYCEDO, B.J., "El Sabio Delhuyar", *Berceo*, 1964, 71, 151.
- DE LUYART, J.J. y DE LUYART, F., "Análisis químico del volfram, y examen de un nuevo metal, que entra en su composición" *Extractos de las Juntas celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Vitoria, septiembre 1783, págs. 46-88.
- Enciclopedia Planeta-deAgostini S. A., Multimedia Ediciones, S. A., CD-ROM, Barcelona, 1994.
- Extractos y Resúmenes de las Actas de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, Juntas Generales*, Sección Primera, Vitoria, Septiembre 1783, págs. 3-4.
- FAGES, J., "Los químicos de Vergara y sus obras", Discurso leído ante la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, el día 27 de junio de 1909, Tipografía Pontejos, Madrid, 1909.

- FREDGA, A. y RYDÉN, S., "Juan José Delhuyar anteckningar efter Torbern Bergmans föreläsningar 1782", *Lychnos*, 1959, 161-208.
- GAGO, R., "Bicentenario de la fundación de la cátedra de Química de Vergara. El proceso de constitución", *Llull*, 1978, 2, 5.
- GAGO, R., "La introducción e institucionalización de la Química en España: 1756-1808", Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1982.
- GÁLVEZ CAÑERO, A., "Apuntes biográficos de D. Fausto de Elhuyar y de Zubice", Aparte del tomo LIII del Boletín del Instituto Geológico y Minero de España, Gráficas Reunidas, S. A., Madrid, 1933.
- GÁLVEZ CAÑERO, A., "El primer centenario de Don Fausto Delhuyar", *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, 1933, 31, 117.
- GONZÁLEZ GARMENDIA, M. J., "El wolframio como elemento químico", *Bicentenario del wolframio 1783-1983. Homenaje a los hermanos Elhuyar*, Gobierno Vasco y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián y Bergara, 1983.
- Gran Enciclopedia Larousse, 1ª edición, Editorial Planeta, S. A., Barcelona, 1990, Tomo 2, pág. 1318; Tomo 12, pág. 11579.
- HILL, C. L. (Guest editor): "Polyoxometalates", *Chemical Reviews*, 1998, 98, 1-387 (Special edition).
- LABORDE, M., "Exposición y comentario técnico sobre la memoria presentada por los hermanos Elhuyar con motivo de su descubrimiento del metal tungsteno o wolframio", *Bicentenario del wolframio 1783-1983. Homenaje a los hermanos Elhuyar*, Gobierno Vasco y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián y Bergara, 1983.
- LÓPEZ DE AZCONA, J.M., "Biografía de los hermanos Elhuyar", Sesión de apertura del curso académico 1982-1983 celebrada el 21 de octubre de 1982 en la Real Academia de Farmacia, Instituto de España, Madrid, 1982.
- MARTÍNEZ, J., "Los hermanos Elhuyar", I Seminario de Historia de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, Bicentenario de la Muerte del Conde Peñaflores, Gráficas Izarra, San Sebastián, 1986.
- MOLES, E., "Elhuyar, químico. Primer centenario de Don Fausto de Elhuyar", *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, 1933, 31, 128.
- MOSTRÖM, B., "Torbern Bergman: A Bibliography of his works", Almqvist & Wiksell, Estocolmo, 1957.
- NORDENSKIÖLD, A.E., "Carl Wilhelm Scheele. Bref och anteckningar", Estocolmo, 1982.
- PALACIOS, J., "Dos cartas inéditas de Juan José y Fausto Delhuyar", *Llull*, 1992, 27, 651.

- PALACIOS, J., "Epistolario de Juan José y Fausto Delhuyar: 1777 a 1821. En el 200 aniversario de la muerte de Juan José Delhuyar (20-9-1796)", Consejería de Cultura, Deportes y Juventud, Gobierno de La Rioja, Logroño, 1996.
- PALACIOS, J., "Los Delhuyar", Consejería de Cultura, Deportes y Juventud, Gobierno de La Rioja, Logroño, 1993.
- PELLÓN, I. y GAGO, R., "Historia de las Cátedras de Química y Mineralogía de Bergara a finales del siglo XVIII", Bergarako Udala / Ayuntamiento de Bergara, Bergara, Gipuzkoa, 1994.
- PELLÓN, I. y ROMÁN, P., "La Bascongada y el Ministerio de Marina. Espionaje, Ciencia y Tecnología en Bergara (1777-1783)". En preparación, 1998.
- PÉREZ-BUSTAMANTE, J.A., "Highlights of Spanish chemistry at the time of the chemical revolution of the 18th century", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, 337, 225.
- RINGNES, V., "Origin of the Names of Chemical Elements", *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 731-738.
- ROMÁN, P., "Comentario sobre los Apuntes de Juan José Delhuyar tomados del profesor Torbern Olof Bergman en 1782 durante su estancia en la Universidad de Uppsala (Suecia)", *Boletín de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Año XLIII, Cuadernos 1-2-3-4, San Sebastián-Donostia, 1987, págs. 137-209.
- ROMÁN, P., "El aislamiento del wolframio por los hermanos Elhuyar (1783-1983)", *Afinidad*, 1984, 41, 11.
- ROMÁN, P., "Influencia científica de Torbern Olof Bergman en Juan José Delhuyar", V Seminario de Historia de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, "La RSBAP y Europa", En prensa, 1998.
- ROMÁN, P., "Juan José D'Elhuyar: espía y sabio", Conferencia pronunciada el 20 de Mayo de 1998 en la Universidad Jaume I, Castellón, En prensa, 1998.
- ROMÁN, P., "Los elementos químicos, su descubrimiento y la Bascongada", *Nuevos Extractos de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Bilbao, 1996, págs. 11-49.
- ROMÁN, P., "T.O. Bergman (1735-1784): Precursor del aislamiento del wolframio", *XX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, Castellón de la Plana, 1984, Comunicación 3-37.
- RYDÉN, S., "D. Juan José de Elhuyar en Suecia (1781-1782) y el descubrimiento del tungsteno", 2ª edición, Insula, Madrid, 1963.
- SCHUFLE, J.A., "Torbern Bergman, a man before his time", Coronado Press Inc., Lawrence, Kansas, USA, 1985.

- SILVÁN, L., "Los Elhuyar y La Rioja", *Bicentenario del wolframio 1783-1983. Homenaje a los hermanos Delbuyar*, Instituto de Estudios Riojanos, Logroño, 1983.
- SILVÁN, L., "Los estudios científicos en Vergara a fines del siglo XVIII", 2ª edición, Imprenta de la Diputación Provincial, San Sebastián, 1977.
- SILVÁN, L., "Noticia biográfica de Don Fausto de Elhuyar y Lubice", *Boletín de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Cuadernos 1º y 2º, San Sebastián, 1977.
- SILVÁN, L., "Noticias y comentarios sobre el aislamiento del wolframio", *Bicentenario del wolframio 1783-1983. Homenaje a los hermanos Elbuyar*, Gobierno Vasco y Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, San Sebastián y Bergara, 1983.
- SMEATON, W.A., "Torbern Olof Bergman", En *Dictionary of Scientific Biography*, Gillispie, C. C., editor, Charles Scribner's Sons, New York, 1985, vol. 3, págs. 4-8.
- WEEKS, M.E., "Descubrimientos y conquistas de la Química", 2ª edición, aumentada y revisada, 2ª impresión, Manuel Marín y Cía., Barcelona, 1954.
- WEEKS, M.E., "Discovery of the Elements", 1ª edición, aumentada y revisada, 2ª impresión, *Journal of the Chemical Education*, Easton, 1948.
- WEEKS, M.E., "The Scientific Contribution of the de Elhuyar Brothers", *J. Chem. Educ.*, 1943, 2, 413.
- WHITAKER, M.E., "The Elhuyar Mining Missions and the Enlightenment", *Hispanic-American Review*, 1951, 31, 557.
- WINTER, M., "WebElements 2.0", URL: <http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/>, University of Sheffield, England, 1998.

## FUENTES

Para la preparación del presente trabajo se ha consultado el Archivo General de Simancas (A.G.S., *Marina*, Legajo 718, Exp. de 1783, 1783, Agosto, 30. Vergara. Para ser publicado por Pellón y Román. Y *Marina*, Legajo 718, Exp. de 1783, 1783, Septiembre, 28. San Ildelfonso. Para ser publicado por Inés Pellón y Pascual Román) y el Archivo del Territorio Histórico de Álava (A.T.H.A. D.H. 1405-2, Para ser publicado por María Camino Urdiain, 1999.). El cuadro 1, la figura 1 y las tablas 1-8 han sido elaborados por el autor a partir de datos tomados de las referencias citadas más arriba.