



## LA CONTRACCIÓN LANTÁNIDA

Jorge Albino López Jiménez. Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n, CP 36050. albinol@ugto.mx

### Resumen

El estudio sobre la periodicidad en la tabla periódica, como es la variación en el tamaño atómico, su disminución en un periodo y su aumento en un grupo, son aspectos fundamentales de interés en el primer semestre de la licenciatura de Química, de manera particular, en la materia de química general. Menos frecuente, a pesar de su importancia, es el análisis de la contracción lantánida. En este ensayo, se revisan algunos aspectos fundamentales de las causas que conducen a la contracción lantánida, como son la penetración de los orbitales y los efectos relativistas. De igual manera, se abordan sus consecuencias, tanto en los lantánidos, como en elementos y sus compuestos más allá de dicha serie.

### Abstract

Fundamental topic of study in the first semester of Chemistry is the periodicity in the Periodic Table such as the variation in atomic size, that is, the diminution of the atomic size in a period and the increase in a group. However, the analysis of lanthanide contraction is less common. The present essay reviews some fundamental aspects of the causes and consequences of lanthanide contraction.

El 2 de noviembre del año pasado, la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), declaró al año del 2019 como el “Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos”, ya que se conmemora el 150 aniversario de que Dimitri I. Mendeléiev publicara en marzo de 1869 su tabla periódica, y cuyo éxito más importante fue la predicción de 5 elementos químicos y sus componentes, dejando espacio para estos elementos que habrían de descubrirse posteriormente. La Tabla Periódica fue parte constitutiva de su libro “Los Principios de Química”. En la Figura 1 se muestra la versión actual de la tabla periódica de los elementos en su versión larga.

A lo largo del siglo anterior y del presente, se han abordado diferentes temas relacionados con la tabla periódica, como su historia, periodicidad, variación y determinación de radios atómicos, iónicos y de Van Der Waals, propiedades de los elementos, etc. Uno de estos temas fascinantes es la llamada Contracción Lantánida, término acuñado en 1925 por el geoquímico noruego Víctor Goldschmidt, debido a la disminución de los radios iónicos de los 14 elementos del bloque “f” desde el Ce hasta el Lu (ver Tabla 1) lo que se traduce en que la separación de estos elementos de una manera económica y ambientalmente sustentable



representa una de las mayores urgencias a resolver de los problemas tecnológicos de nuestro tiempo. El nombre de lantánidos procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro de este grupo, dando un total de 15 elementos, o también llamados tierras raras, debido a que fueron encontrados como óxidos en forma de tierras “poco usuales” en su morfología, junto con los óxidos de itrio y escandio.

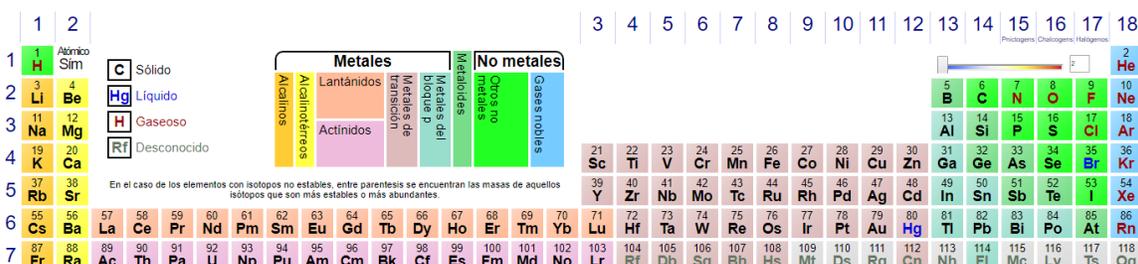


Figura 1. Tabla periódica de los elementos, versión larga.

Aunque la contracción lantánida ayuda a explicar varios fenómenos, como lo es el efecto del par inerte (ver más adelante), es cada vez menos común que en los cursos de química general se profundice en este tema. Como profesor de las materias de química inorgánica II y de química organometálica que se imparten en el 5° y 7° semestre de la licenciatura de químico, respectivamente, al inicio de los cursos frecuentemente pregunto sobre este tema, y en un gran porcentaje de los casos, la respuesta de los estudiantes es que no lo recuerdan.

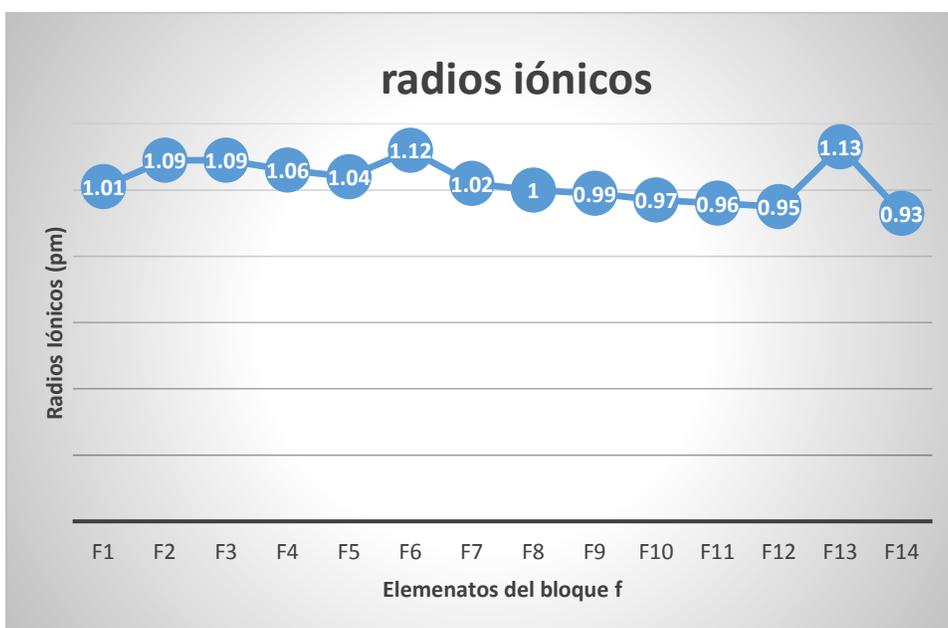


Tabla 1. Variación de los radios iónicos (+3) de los elementos del bloque “f”, excepto Ce(+4) e Yb(+2), valores dados en picómetros (pm).



## Causas de la contracción Lantánida

Es común hablar sobre el cambio en el tamaño de los lantánidos, pero menos frecuente hacer una discusión sobre la naturaleza y la magnitud de la contracción lantánida.

La disminución en el tamaño atómico es más pronunciada conforme se adicionan electrones a los orbitales “s”, y se vuelve progresivamente menor para cuando se añaden electrones a los orbitales “p”, luego a los “d” y finalmente a los “f”, lo cual está de acuerdo con el orden de penetrabilidad de los orbitales:  $s > p > d > f$ . Entonces ¿Por qué tiene más consecuencias la disminución del radio atómico de los lantánidos con respecto, por ejemplo, a la de los elementos de transición?

La poca penetrabilidad de los orbitales “f” implica que, conforme se van llenando estos orbitales, los electrones que los ocupan son poco apantallantes, es decir, el electrón externo siente mayor atracción por el núcleo, ya que aumenta la carga nuclear, disminuyendo el radio atómico (o el iónico, según sea el caso). Aunque la disminución del tamaño en la serie lantánida es muy pequeña, los efectos son muy pronunciados ya que se extienden a través de 15 elementos, incluyendo al lantano.

Por otro lado, en muchos tratamientos generales se asume que la masa del electrón en movimiento ( $m$ ) es igual a su masa en reposo ( $m_0$ ). Sin embargo, esta aproximación no es muy adecuada para átomos pesados, ya que cuando la carga nuclear aumenta, la atracción de los electrones hacia el núcleo crece, lo que ocasiona que la velocidad de los electrones aumente, acercándose en algunos casos a la velocidad de la luz. Se conoce por la Teoría de la Relatividad de Einstein, que la masa de cualquier objeto aumenta conforme aumenta su velocidad, haciéndose este efecto más notorio a velocidades muy grandes. Mediante el uso de las ecuaciones de Dirac, Einstein y Bohr (ver Esquema 1), se puede calcular de manera aproximado la disminución del tamaño de los elementos. Así, por ejemplo, en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos, la disminución del tamaño atómico del Zn y del Hg es, aproximadamente, del 5% y 20%, respectivamente. Cálculos más exactos, tales como cálculos ab-initio, pueden ser consultados en la bibliografía.

$$v = \frac{Z \cdot c}{137} \quad (1)$$

$m$  = masa relativista  
 $m_0$  = masa del electrón en reposo  
 $a_0$  = radio de Bhor  
 $v$  = velocidad del electrón  
 $c$  = velocidad de la luz

$$m = \frac{m_0}{[1 - (v/c)^2]^{1/2}} \quad (2)$$

$$a_0 = \frac{m_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \quad (3)$$

Esquema 1. Ecuaciones que relacionan la masa atómica con la velocidad y el radio de Bohr.



## Consecuencias de la contracción Lantánida

Conforme crece el número atómico en un grupo o familia en la tabla periódica, es decir, cuando el nivel de energía asciende, el tamaño atómico aumenta. Como se observa en la Figura 2, al pasar de los elementos de transición 3d a los elementos 4d, de la primera a la segunda serie de transición, se observa un incremento del radio atómico entre 20 a 30 pm. Sin embargo, al pasar de la segunda a la tercera serie de transición, este incremento no es tan significativo, de tal manera, que la diferencia de radios atómicos entre el Zr y el Hf es de escasos 2 pm.

Este hecho, causado por la contracción lantánida, y de los efectos relativistas, explica porque el Hg es líquido a la temperatura ambiente. Los electrones del nivel 6s, al sentir una mayor carga nuclear, debido al poco apantallamiento que ofrecen los electrones del nivel 4f, se encuentran más cercanos al núcleo y, por lo tanto, menos disponibles para la formación del enlace metálico, lo que se traduce en una menor fuerza del enlace metal-metal. Cabe señalar, que el punto de fusión bajo del galio (p.f.= 29°C) es consecuencia de su polimorfismo, y no del efecto del par inerte.

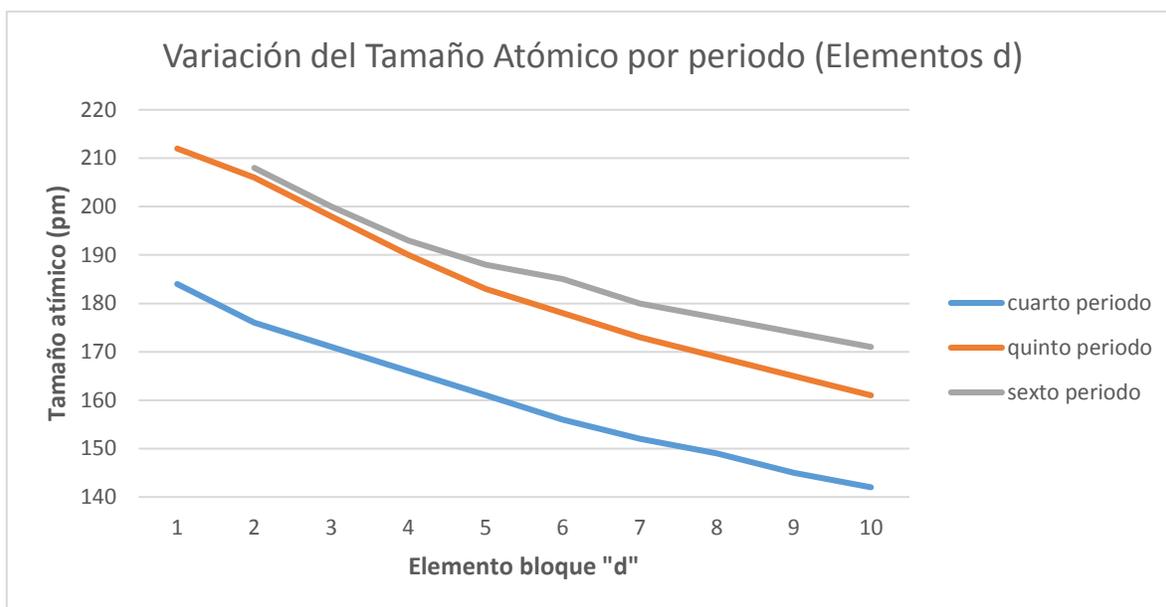


Figura 2. Radios atómicos calculados de los elementos de transición.

Debe puntualizarse así mismo que como consecuencia de la contracción lantánida, se encuentra el llamado “efecto del par inerte”, que a su vez se traduce en algunas propiedades y comportamientos de elementos del bloque p, y cuyo efecto se hace más pronunciado al pasar del cuarto, al quinto y al sexto periodo. Como se señaló anteriormente, el aumento en el nivel de energía en una familia conduce al incremento en el tamaño atómico; pero, en los





Así, los compuestos de los lantánidos se han utilizado como imanes moleculares (SMMs, por sus siglas en inglés), los cuales presentan una relajación lenta de la magnetización en ausencia de un campo magnético después de haber sido magnetizados, en analogía con las propiedades de un imán. Los lantánidos son ferromagnéticos y forman compuestos con metales de transición (como Fe, Co y Ni), cuya temperatura de Curie, es decir, temperatura a la cual se vuelven paramagnéticos, es incluso mayor que la temperatura ambiente.

Bibliografía consultada para este ensayo. Textos: a) *Fundamental of Chemistry*, James E. Brady and John R. Holm. Third Edition, 1988. b) *Química Inorgánica Básica*. F.A. Cotton and G. Wilkinson. Ed. Limusa 1ª Edición, 1986.

Artículos: a) O. D. Huges and col. *Nature*, 2007, 650-653. b) W. Kuchle, M. Dolg and Histoll. *J. Phys. Chem.* 1997, 101, 7128-7133. c) Muralee Murugasu and col., *Inorg. Chem* 2014, 53, 2002-2012. d) Kenneth N. Raymond, "The Lanthanide Contraction Revisited", *J. of Am. Che. Soc.* 2007, 11153-11160.