

Λανθανίδια και το ... νήμα της Αριάδνης στον λαβύρινθο της ιστορίας τους

58 Ce Cerium Δημήτριο	59 Pr Praseodymium Πρασεοδύμιο	60 Nd Neodymium Νεοδύμιο	61 Pm Promethium Προμηθειο	62 Sm Samarium Σαμάριο	63 Eu Europium Ευρόπιο	64 Gd Gadolinium Γαδολίνιο	65 Tb Terbium Τέρβιο	66 Dy Dysprosium Δυσπρόσιο	67 Ho Holmium Όλμιο	68 Er Erbium Ερβιο	69 Tm Thulium Θουλίιο	70 Yb Ytterbium Υττερβίο	71 Lu Lutetium Λουτέτιο
---------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--------------------------------------	--	-------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	--	---

Η συναρπαστική ιστορία των λανθανιδίων⁽¹⁾ αρχίζει το 1788, όταν ο Σουηδός υπολοχαγός ARRHENIUS ανακαλύπτει ένα ασυνήθιστο μαύρο ορυκτό κοντά στο χωριό Ύττερμπυ (Ytterby)⁽²⁾ πλησίον της Στοκχόλμης, το οποίο ονομάζει **υττερίτη** (ytterite). Το 1794, ο Φινλανδός χημικός GADOLIN κατορθώνει να διαχωρίσει από αυτό το ορυκτό μια άγνωστη μέχρι τότε γαία (οξειδίο). Το 1797, ο EKEBERG ονομάζει τη γαία **υττρία** (yttria) και αλλάζει το όνομα του υττερίτη σε **γαδολινίτη** (gadolinite) προς τιμήν του GADOLIN.

Το 1803, ο Γερμανός χημικός KLAPROTH και ανεξάρτητα από αυτόν, οι Σουηδοί χημικοί BERZELIUS και HISINGER απομονώνουν στη Σουηδία από ένα άλλο βαρύ ορυκτό (που είχε ανακαλύψει το 1751 ο CRONSTEDT) μια παρόμοια με την υττρία γαία, την οποία ονόμασαν **σερία** (ceria) και το ορυκτό **σερίτη** (cerite), με αφορμή την ανακάλυψη του αστεροειδούς Ceres⁽³⁾ δύο χρόνια νωρίτερα.

Έτσι λοιπόν, μέχρι το 1803 έχουμε δύο γαίες, την υττρία και τη σερία, για τις οποίες, αρχικά, πιστεύεται ότι πρόκειται για δύο απλές ενώσεις. Όμως, υπήρχαν σοβαρές ενδείξεις ότι η καθεμιά γαία «έκρυβε» μέσα της περισσότερες ενώσεις.

Οι επίμονες και ενδελεχείς έρευνες των MOSANDER, de BOISBAUDRAN, von WELSBACH, DEMARCAY και πολλών άλλων επιστημόνων οδήγησαν τελικά στη διάσπαση της αρχικής (παλαιάς) σερίας σε επτά οξείδια, γνωστά ως **σερία, λανθάνια, σαμαρία, γαδολινία, ευρωπία, πρασεοδυμία και νεοδυμία**⁽⁴⁾.

Ταυτόχρονα, γίνονται ανάλογες κοπιώδεις και πεισματικές, θα έλεγε κάποιος, προσπάθειες για τη διάσπαση της αρχικής (παλαιάς) υττρίας. Πρωταγωνιστές της έρευνας είναι και εδώ διάσημοι επιστήμονες της εποχής εκείνης, κυρίως χημικοί και ορυκτολόγοι. Εκτός από τους MOSANDER και de BOISBAUDRAN, στον επίπονο αυτό αγώνα εμπλέκονται οι DELAFONTAINE, MARIIGNAC, CLEVE, URBAIN, JAMES, BERLIN και αρκετοί άλλοι. Χρειάστηκαν περισσότερα από 60 χρόνια σκληρής δουλειάς για να αποκαλύψει η παλαιά υττρία ότι μέσα της έκρυβε δέκα οξείδια, γνωστά ως **υττρία, τερβία, ερβία, γαδολινία, υττερβία, σκανδία, λουτετία, ολμία, θουλία και δυσπρόσια**⁽³⁾.

Το ότι στο διάστημα αυτό υπήρχαν αντιγραφές εργασιών (λογοκλοπές!), ανακριβείς αναφορές, ψευδείς ισχυρισμοί ως προς κάποια ανακάλυψη, καθώς και αμέτρητες περιπτώσεις σύγχυσης ως συνέπεια των περιορισμών στην επικοινωνία, της έλλειψης οριστικών και σαφών μεθόδων χαρακτηρισμού και διαχωρισμού, είναι απόλυτα κατανοητό. Όσον αφορά στο τι επιτεύχθηκε κάτω από τις τότε υπάρχουσες συνθήκες, δεν μπορούμε παρά να εκφράσουμε τον θαυμασμό μας για την εφευρετικότητα, την επιμονή και την εγγενή ικανότητα των ερευνητών.

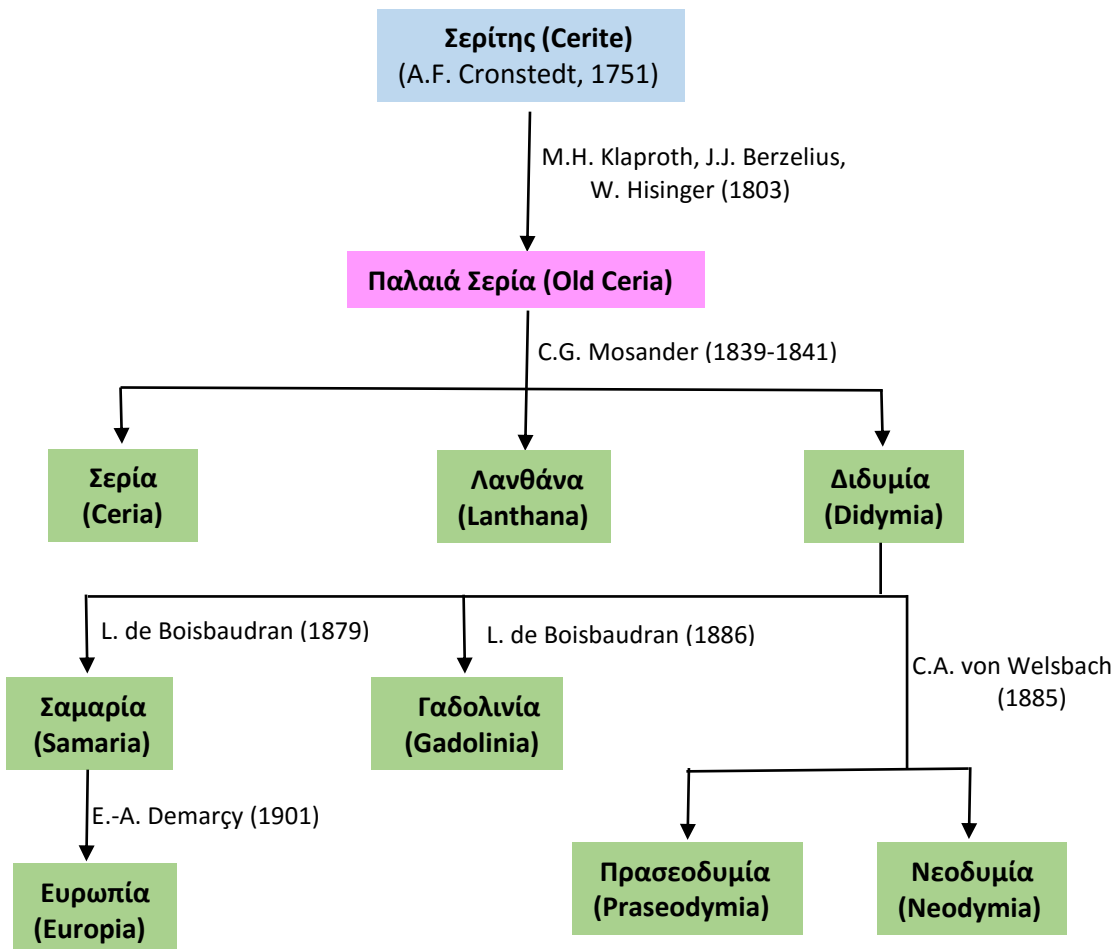


Γαδολινίτης⁽⁵⁾ και σερίτης: Βαριά πυριτικά ορυκτά των οποίων η ανάλυση, επίπονη και μακροχρόνια, οδήγησε στην ανακάλυψη των λανθανιδίων (πλην προμηθειού), καθώς και των στοιχείων λανθανίου, υττρίου και σκανδίου.

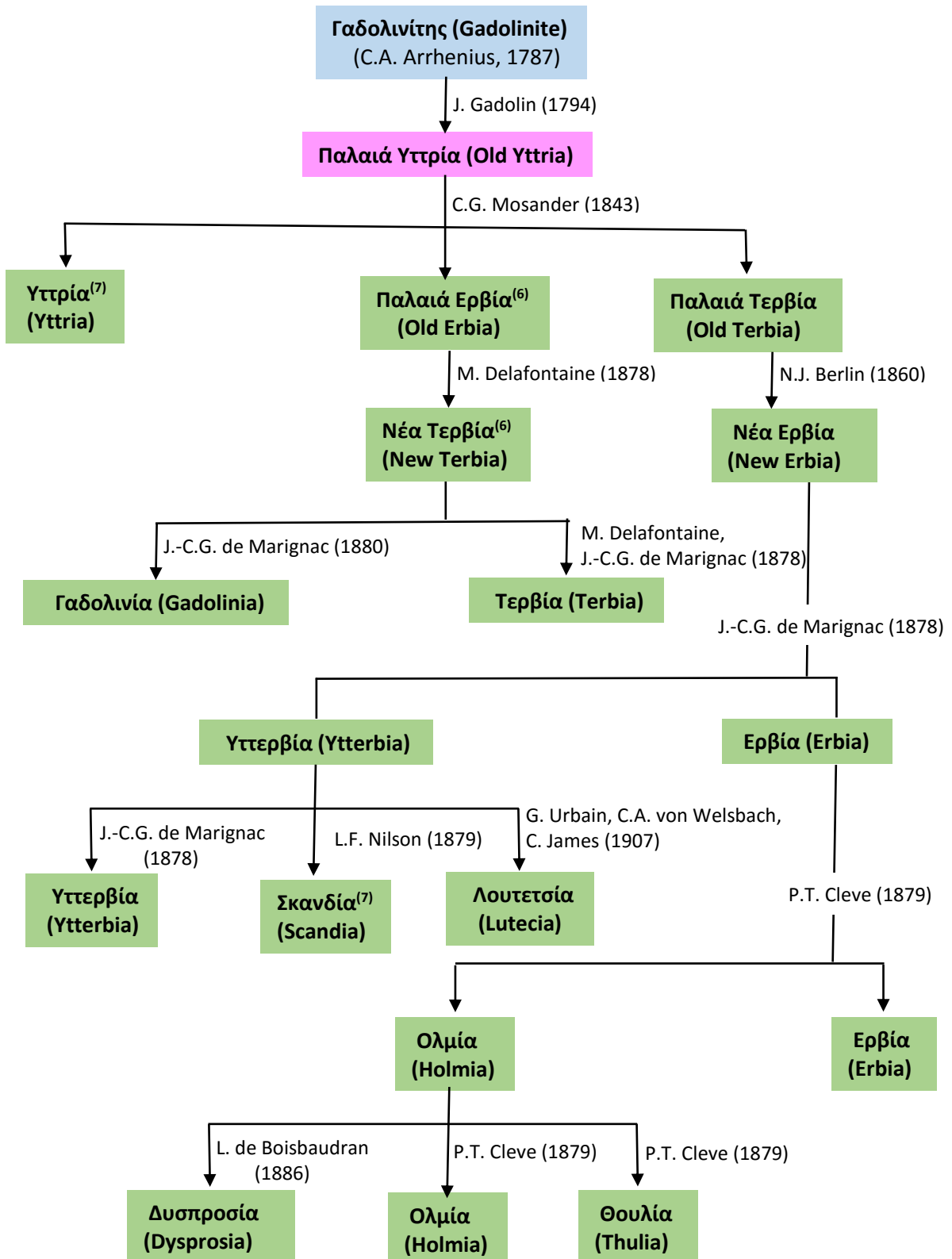
Στους παρακάτω Πίνακες 1 και 2, σκιαγραφούνται διαγραμματικά τα στάδια διάσπασης των δύο «μητρικών» γαιών, της σειράς και της υπτρίας, με τα ονόματα των σκαπανέων ερευνητών, στους οποίους αποδόθηκε τελικά η ανακάλυψη του αντίστοιχου οξειδίου, καθώς και με τη χρονολογία της ανακάλυψης.

Είναι σαφές, ότι οι εν λόγω ερευνητές ανακάλυψαν τις γαίες, (δηλαδή τα οξείδια των αντίστοιχων λανθανιδίων, M_2O_3) και προσδιόρισαν σε αυτές τα μέταλλα Μ. Την εξίσου επίπονη και χρονοβόρα εργασία απομόνωσης και μελέτης των καθαρών στοιχείων την επιτέλεσαν, για τα περισσότερα λανθανίδια, αρκετά χρόνια αργότερα άλλοι μεγάλοι ερευνητές⁽⁴⁾, οι οποίοι διέθεταν πλέον τον απαραίτητο εξειδικευμένο εξοπλισμό.

Πίνακας 1. Συνοπτική ιστορική παρουσίαση της διάσπασης της «μητρικής» γαίας **σειράς**, προερχόμενης από το ορυκτό **σερίτης**, σε διάφορες επιμέρους γαίες (οξείδια, M_2O_3).



Πίνακας 2. Συνοπτική ιστορική παρουσίαση της διάσπαση της «μητρικής» γαίας **υττρίας**, προερχόμενης από το ορυκτό **γαδολινίτης**, σε διάφορες επιμέρους γαίες (οξειδία, M_2O_3).



Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι σε περισσότερες από μία περιπτώσεις, άτομα εργαζόμενα ανεξάρτητα απομόνωσαν και ταυτοποίησαν το ίδιο υλικό. Κλασικό παράδειγμα η γαδολινία την οποία απομόνωσε για πρώτη φορά το 1880 ο MARGINAC από την υτρία και το 1885 ο de BOISBUDRAN από την σερία. Επίσης, η ανακάλυψη της λουτετίας ανακοινώθηκε το 1907, σχεδόν ταυτόχρονα, από τον Αμερικανό JAMES, τον Γάλλο URBAIN, και τον Αυστριακό von WELSBACH.

Το προμήθειο (Pm, ατομικός αριθμός 61) δεν περιλαμβάνεται στους Πίνακες 1 και 2 επειδή δεν απαντάται στη φύση, αλλά παράγεται τεχνητά. Ανακαλύφθηκε τελευταίο από όλα τα λανθανίδια. Το ότι ένα στοιχείο θα έπρεπε να εμφανίζεται ανάμεσα στο νεοδύμιο και το σαμάριο ήταν βέβαια προφανές, μετά την ανακάλυψη της έννοιας του ατομικού αριθμού από τον MOSLEY και την οριστικοποίηση των αντιλήψεων για την ηλεκτρονική διαμόρφωση των ατόμων. Ήταν το μοναδικό στοιχείο που έλειπε για να συμπληρωθεί η σειρά των λανθανιδίων. Κατά καιρούς, διάφοροι ερευνητές ισχυρίστηκαν ότι είχαν ανακαλύψει το στοιχείο με $Z = 61$ ή ότι είχαν διαπιστώσει τη δυνατότητα ύπαρξής του. Τελικά, η ανακάλυψη του προμηθείου έγινε το 1947 από τους Αμερικανούς επιστήμονες CORYEL, MARINSKY και GLENDENIN.

Σχόλια, επεξηγήσεις, αναφορές

1. Ως προς το όνομα: *Λανθανίδιο*, από το ρήμα λανθάνω = υπάρχω χωρίς να γίνομαι εύκολα αντιληπτός, είμαι κρυμμένος. Η μετάφραση στα ελληνικά του όρου lanthanides = λανθανίδες ελέγχεται ως προς την ορθότητά της. Με την ίδια «λογική», οι ομοιοκατάληκτες ενώσεις oxides, sulfides, nitrides κ.λπ. θα έπρεπε να αποδίδονται στα ελληνικά, αντίστοιχα, ως *οξείδες, σουλφίδες, νιτρίδες* κ.λπ., αντί των όρων *οξειδία, σουλφίδια, νιτρίδια* κ.λπ. που ορθώς χρησιμοποιούμε.

Γιατί όμως τα στοιχεία αυτά «ελάνθανον της προσοχής», δηλαδή δεν γίνονταν εύκολα αντιληπτά από τους ερευνητές; Διότι, λόγω της **λανθανιδικής συστολής**, οι ιοντικές ακτίνες των λανθανιδίων δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα οι ιοντικές ενώσεις αυτών, εν προκειμένω τα οξειδία τους, να χαρακτηρίζονται από παρόμοιες ενέργειες πλέγματος και ενέργειες υδάτωσης. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε παρόμοιες διαλυτότητες. Όμως, οι μέθοδοι διαχωρισμού που χρησιμοποιούνταν (και χρησιμοποιούνται) για τον διαχωρισμό ιοντικών ενώσεων στηρίζονταν ακριβώς στις *διαφορές διαλυτότητας*, οι οποίες εδώ ήταν από ασήμαντες έως ανύπαρκτες.

Εξάλλου, ο όρος «σπάνιες γαίες» («rare earths»), για τα λανθανίδια, ενώ αρχικά είχε κάποια βάση, λόγω της αντίληψης ότι πρόκειται για εξαιρετικά σπάνια στοιχεία, κατόπιν αποδείχθηκε ανεπίκαιρος, αφού βρέθηκε ότι αρκετά λανθανίδια απαντώνται σε αξιοσημείωτες αναλογίες στη φύση. Για παράδειγμα, το δημήτριο (Ce) απαντάται σε πολλαπλάσια αναλογία συγκριτικά με τον μόλυβδο (Pb) στον στερεό φλοιό της Γης, το δε θούλιο (Tm), το «πλέον σπάνιο» των λανθανιδίων, είναι αφθονότερο από τον άργυρο, τον χρυσό και τον λευκόχρυσο!

Για τα λανθανίδια, η IUPAC προτείνει τον όρο **λανθανοειδή** (lanthanoids).

Ως προς τη θέση των λανθανιδίων στον Περιοδικό Πίνακα: Η ανακάλυψη των λανθανιδίων «ταρακούνησε» τον περιοδικό πίνακα του Mendeleev, ο οποίος δεν γνώριζε σε ποια θέση του πίνακά του θα έπρεπε να τα τοποθετήσει. Αυτό τον ανάγκασε να κάνει πολλές τροποποιήσεις του πίνακα. Τελικά, τα λανθανίδια (μαζί με τα ακτινίδια αργότερα) τοποθετήθηκαν σε δύο ξεχωριστές σειρές, στο κάτω μέρος του περιοδικού πίνακα των 18 ομάδων, αποτελώντας τον λεγόμενο **τομέα f** (στοιχεία του f-block), ενώ κανονικά η πραγματική τους θέση είναι μετά το λανθάνιο ($Z=57$).

Πίνακας των 32 ομάδων:

http://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php?PT_id=445

Ως προς τις εφαρμογές των λανθανιδίων: Σήμερα, οι σπάνιες γαίες είναι εξαιρετικά σημαντικές για τη χρήση τους σε σκληρούς δίσκους, ηλεκτρικούς κινητήρες αυτοκινήτων και ανεμογεννήτριες, στην κατασκευή ισχυρών μόνιμων μαγνητών, ειδικών υαλοπινάκων και οθονών, σμάλτων κεραμικών, προστατευτικών γυαλιών, λείζερ, υπεραγωγών και πολλών άλλων υλικών της σύγχρονης τεχνολογίας.

2. Το χωριό Υττερμπυ (Ytterby) της Σουηδίας, όπου εντοπίσθηκαν ο γαδολινίτης, καθώς και άλλα ορυκτά των σπανίων γαιών, κατέχει ένα μοναδικό ρεκόρ: έδωσε τα ονόματα σε τέσσερις σπάνιες γαίες και, κατ' επέκταση, σε τέσσερα στοιχεία (τρία λανθανίδια και το ύτριο). Οι γαίες αυτές είναι: η υπερβία, η τερβία, η ερβία και η υτρία. Πάντως, τα ονόματα αυτά στερούνται κάθε φαντασίας...

3. Η ονομασία του ορυκτού σερίτης (εξ ου και η γαία σερία) προέρχεται από το όνομα του αστεροειδούς Ceres που είχε ανακαλυφθεί το 1801. Ceres ήταν το όνομα της θεάς της γεωργίας, η οποία λατρευόταν σε ένα μεγάλο μέρος της αρχαίας Ιταλίας. Η θεά αυτή «συνέπιπτε» με τη δική μας θεά της γεωργίας Δήμητρα. Έτσι, το στοιχείο cerium στα Ελληνικά αποδόθηκε με το όνομα δημήτριο. Κάποιοι βέβαια το ονομάζουν σέριο.

4. Για την προέλευση των ονομάτων των γαιών (και των αντίστοιχων λανθανιδίων που περιέχουν, Βλ. Η ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (Ν. Κλούρας, Εκδόσεις ΤΡΑΥΛΟΣ, Αθήνα, 2007).

5. Δύο ορυκτά πλούσια σε λανθανίδια είναι ο μοναζίτης (monazite) και ο μπαστναζίτης (bastnasite).

6. Στον Πίνακα 2, τα επίθετα «παλαιά» και «νέα» στα ονόματα των γαιών ερβία και τερβία προστέθηκαν μεταγενέστερα, σε μια προσπάθεια να αποφευχθεί η σύγχυση που δημιουργήθηκε, όταν ο BERLIN κατόρθωσε να πιστοποιήσει μόνο το ένα από τα δύο έγχρωμα οξειδία του MOSANDER. Εν συντομία, η ιστορία έχει ως εξής: Το 1843, ο MOSANDER διέσπασε την παλαιά υτρία σε τρεις νέες γαίες, την αληθινή υτρία (άχρωμο οξείδιο, Y_2O_3), την ερβία (κίτρινο οξείδιο) και την τερβία (ροζ οξείδιο). Το 1860, ο BERLIN αμφισβήτησε την ύπαρξη του κίτρινου οξειδίου, επιβεβαίωσε όμως την ύπαρξη του ροζ οξειδίου, στο οποίο παραδόξως έδωσε το όνομα ερβία! Το 1878, ο DELAFONTAINE επιβεβαίωσε την ύπαρξη και του κίτρινου οξειδίου του MOSANDER, το οποίο μετονομάζει σε τερβία, επειδή το όνομα ερβία είχε ήδη δοθεί. Έτσι, επήλθε μια ανταλλαγή ανάμεσα στα ονόματα ερβία και τερβία.

7. Παρατηρούμε ότι στις γαίες του Πίνακα 2 περιλαμβάνονται και δύο, η υτρία και η σκανδία, οι οποίες δεν περιέχουν κάποιο λανθανίδιο, αλλά τα συγγενή στοιχεία ύτριο (Y) και σκάνδιο(Sc), αντίστοιχα. Εξάλλου, στον Πίνακα 1, η γαία λανθάνια (La_2O_3) περιέχει το στοιχείο λανθάνιο, το οποίο αφού δεν έχει κανένα ηλεκτρόνιο στον υποφλοιό 4f, δεν ανήκει κανονικά στα λανθανίδια. Πολλοί όμως το εντάσσουν σε αυτά, λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ιδιοτήτων του προς αυτές των λανθανιδίων.

Οι σπουδαιότεροι πρωταγωνιστές στην ανακάλυψη των λανθανιδίων

ARRHENIUS, Carl Axel (Αρένιους, Σουηδός χημικός, 1757-1824)

BERLIN, Nils Johan (Βέρλιν, Σουηδός χημικός, 1812-1891)

BERZELIUS, Jöns Jacob (Μπερτσέλιους, Σουηδός χημικός, 1779-1848)

BOIBAUDRAN, Paul-Émile Lecoc de (Μπουαμπωντράν, Γάλλος χημικός, 1838-1912)
CLEVE, Per Theodor (Κλέβε, Σουηδός χημικός, γεωλόγος και βοτανολόγος, 1840-1905)
CORYEL, Charles DuBois (Κόρυελ, Αμερικανός χημικός, 1912-1971)
CRONSTEDT, Axel Fredrik (Κρούνσντετ, Σουηδός χημικός και ορυκτολόγος, 1722-1765)
DELAFontaine, Marc-Abraham (Ντελαφονταίν, Ελβετός χημικός, 1838-1911)
DEMARcAY, Eugène-Anatole (Ντεμαρσαί, Γάλλος χημικός, 1852-1904)
EKEBERG, Anders Gustaf (Έκεμπεργκ, Σουηδός χημικός και ορυκτολόγος, 1767-1813)
GADOLIN, Johan (Γκαντουλίν, Φινλανδός χημικός και φυσικός, 1760-1852)
GLENDENIN, Lawrence Elgin (Γκλεντένιν, Αμερικανός χημικός, 1918-2008)
HISINGER, Wilhelm von (Χίσινγκερ, Σουηδός ορυκτολόγος και γεωλόγος, 1766-1852)
JAMES, Charles (Τζέιμς, Αμερικανός χημικός, 1880-1928)
KLAPROTH, Martin Heinrich (Κλάπροτ, Γερμανός χημικός και φαρμακοποιός, 1743-1817)
MARIGNAC, Jean-Charles-Galinard de (Μαρινιάκ, Ελβετός χημικός, 1817-1894)
MARINSKY, Jacob Akiba (Μαρίνσκυ, Αμερικανός χημικός, 1918-2005)
MOSANDER, Carl Gustav (Μουσάντερ, Σουηδός, χημικός, γιατρός και ορυκτολόγος, 1797-1858)
MOSLAY, Henry Gwyn Jeffreys (Μόσλυ, Άγγλος φυσικός, 1887-1915)
URBAIN, George (Υρμπαίν, Γάλλος χημικός, 1872-1938)
WELSBACH, Carl Auer von (Βέλσμπαχ, Αυστριακός χημικός και μηχανικός, 1858-1929)

Βιβλιογραφία και πηγές από το διαδίκτυο

The chemistry of the lanthanides, Th. Moeller, Chapman & Hall Ltd. 1963
The discovery of the elements (Mary Elvira Weeks), Journal of Chemical Education, Easton, Pa 1935
The metals of the rare earths, J.F. Spenser, Longmans, Green and Co. London, 1919
Chemistry of the lanthanons, R.C. Vickery, Butterworth's Scientific Publications, London 1953
Η ταυτότητα των χημικών στοιχείων, Ν. Κλούρας, Εκδόσεις ΤΡΑΥΛΟΣ, Αθήνα, 2007
<https://www.britannica.com/science/rare-earth-element>
http://131.104.156.23/lectures/331/331_Chapter_11.htm
<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/earthelements.html>