

# СІМЕЙНЕ ДРЕВО ЛАНТАНОЇДІВ,

АБО МАЙЖЕ

ДЕТЕКТИВНА ІСТОРІЯ  
ПРО РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ  
ЕЛЕМЕНТИ  
Частина I

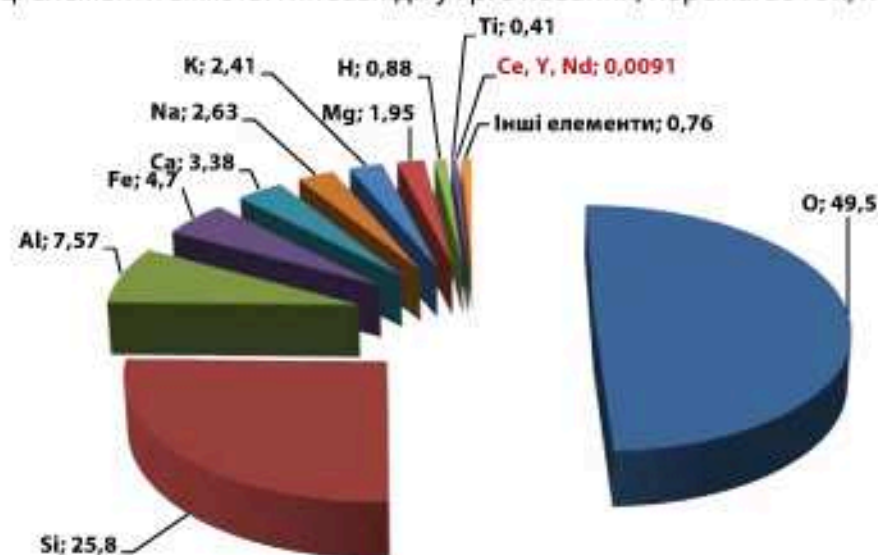


Ce Церій	Pm Прметій	Sm Самарій	Eu Європій	Gd Гадолій
Tb Тербій	Ho Гольмій	Er Ербій	Tm Тім	Yb Ітербій
				Lu Лютецій

З чим можна порівняти важливість рідкісноземельних елементів для сучасної цивілізації? З нафтою! Усі ми знаємо, як збагачуються країни за рахунок її запасів на своїй території та як вони потерпають, щоб ці запаси не вичерпалися<sup>1</sup>. Ось і рідкісноземельні елементи можуть похвалитися своєю цінністю. Без них ми не мали б ні плоских дисплеїв, ні жорстких дисків для наших комп'ютерів – таких любих нам та дорогих. І що ж би ми без них робили в епоху Інтернету? А що би робили сучасні медики без томографів і лазерів?

<sup>1</sup>Читай про це у статті Дарії Біди „Жива чи нежива, або Звідки взялося „чорне золото?“ у журналі „КОЛОСОК“ № 7/2013.

І так само, як нафта озолотила обраних, так і рідкісноземельні елементи вшанували своєю присутністю в земній корі лише деякі країни. Найбільше пощастило Китаю – він видобуває в середньому 119 000 т на рік. Відчутно менше видобувають США – 19 000 т. Значні запаси мають також Австралія, Бразилія, Індія, Малайзія, ПАР, Шрі-Ланка, Таїланд і Росія. А нещодавно японці натрапили на родовище рідкісноземельних елементів (в тому числі Диспрозію, який використовують для виробництва смартфонів) із запасами, яких їм вистачить щонайменше на 200 років з їхніми обсягами виробництва техніки та електроніки. І де ж, ви думаєте, знайшлися ці „земельні“ елементи? У Тихому океані, на глибині приблизно 6 км! Що не кажи, а переховуватись ці елементи вміють! І як завжди у грі в хованки, перемагає той, хто мен-



Мал. 1. Вміст хімічних елементів у земній корі, масові відсотки

ший, а у випадку з хімічними елементами – ті, яких менше. І хоч кількісно рідкісноземельних елементів чимало (14 лантаноїдів та ще й Ітрій, Скандій і Лантан), але за вмістом у земній корі їм до лідерів ой як далеко (див. мал. 1). А історія відкриття усіх цих елементів сповнена непевностей, непередбачуваних поворотів, вражаючих здогадок та разючих спростувань.

## ЗВІДКИ РОДОМ ЛАНТАНОЇДИ?

Кожна сім'я має рідну землю. Здавалося б, у чому тут загадка: за всіма законами логіки рідкісноземельні елементи мають походити з рідкісних земель, хіба ні? І відразу маємо перше спростування. Ні, назва „рідкісноземельні“ говорить зовсім не про це. Насправді наприкінці XVIII століття, коли лише розпочалася історія відкриття рідкісноземельних елементів, землями



називали оксиди деяких металів: Магнію, Кальцію та Барію. Ці оксиди вважали за окремі хімічні елементи, які за нагрівання не плавившись і не змінювали зовнішнього вигляду, майже не розчинялись у воді та не виділяли газу, взаємодіючи з кислотами. Коли у досить рідкісних на той час мінералах були виявлені речовини зі схожими властивостями, їх охрестили „рідкісними землями”. Тож, як ви вже, мабуть, здогадались, усі рідкісноземельні елементи були початково відкриті у складі своїх оксидів. Та крім того, що „земельна” частина назви не відповідає нашим припущенням, ще й означення „рідкісні” не зовсім справедливе. Сьогодні відомо понад 250 мінералів, що містять такі елементи. До того ж, сучасна геологія свідчить про те, що частка деяких рідкісноземельних елементів (Лантану, Ітрію та Неодиму) у земній корі більша, ніж частка таких відомих і доволі поширених елементів, як Плюмбум, Аргентум та Меркурій.

**На честь селища Іттербю названі одразу 4 хімічні елементи: Ітрій, Ербій, Тербій та Ітербій**

Та повернімося до з'ясування родоvodu Лантаноїдів. Де ж ті „рідкісні землі”, що подарували нам цей рід? Є у Швеції невеличке селище Іттербю, поблизу якого колись був кар'єр. Там лейтенант шведської армії Карл Арреніус, що мав за хобі мінералогію, влітку 1787 року знайшов ще не відомий на той час тяжкий і чорний мінерал, схожий на вугілля. Арреніус назвав свою знахідку „ітербіт” за назвою її місця.

### ПЕРШІ ВІДКРИТТЯ ТА ПЕРШІ ЗАГАДКИ

На відміну від Арреніуса, досвідчений науковець Юхан Гадолін спромігся дослідити склад мінералу і навіть виділив 1794 року оксид невідомого елемента, тобто невідому землю. Дещо пізніше шведський вчений Аксель Екеберг назвав її „ітрієвою землею”, або Ітрієм, за назвою мінерала ітербіту та селища Іттербю. Водночас Екеберг перейменовує ітербіт на гадолініт, вшановуючи у такий спосіб відкривача оксиду першого рідкісноземельного елемента. Та чи справедливий цей титул? Для відповіді на це питання звернімося до фактів, як і належить справжнім детективам.

**На честь Юхана Гадоліна, який перший отримав рідкісноземельні елементи з мінералу, названий Гадолініт.**

Гадолін встановив частку нової землі у мінералі: 38 %. Екеберг скорегував ці дані до 55 %. Пізніше за дослідження цього мінералу бралися різні вчені, і кожен з них отримував різний вміст Ітрію, хоча методи визначення були однакові. Так, француз Ніколя Воклен визначає частку ітрієвої землі 35 %, а німець Мартін Клапрот називає цифру 60 %. За однією з версій, що пояснюють такі значні розбіжності, гадолініт містить інші речо-



вини, які складно відділити від Ітрію. Для перевірки цієї версії добре було би віднайти інший мінерал, що містить Ітрій.

Зачіпкою у цій справі став мінерал, який вчені давно підозрювали у вмісті невідомого елемента. За „допит” підозрюваного взявся ще один швед, знаменитий хімік Єнс Берцеліус, який разом з Вільгельмом Гізінгером ретельно

**Церій завдячує назвою карликовій планеті Церері**

дослідив цей мінерал. Хоч Ітрію в ньому й не знайшли, та з'ясували, що мінерал таки причетний до справи рідкісноземельних елементів. Він містить речовину, що за властивостями дещо нагадує ітрієву землю, але водночас має й відмінності – за нагрівання жовтіє. Тож 1803 року Берцеліус і Гізінгер повідомили, що відкрили нову речовину – оксид металу, який назвали Церієм на честь карликової планети Церери.

Того ж року незалежно від них цей мінерал досліджував німецький вчений Мартін Клапрот. Йому також вдалося виділити Церій, ось тільки ця назва не припала йому до душі. На його думку, якщо вже пов'язувати його з Церерою, то метал мусить називатися Церерій, а назва „Церій” може призвести до плутанини, адже латиною вона схожа на „сега”, що позначає віск. Та Берцеліус не здавався: у своєму підручнику з хімії він зазначив, що слово „Церерій” складно вимовляти. В російській літературі на початку XIX століття Церій називали також Церь, Церін, Цер, Церіум. І лише в середині XIX століття назва „Церій” стала загальноприйнятною.



Цереру відкрили 1801 року, а Церій – 1803 року

### ПОЯВА НАЩАДКІВ

Ось тільки що саме називали Церієм? Та й точний вміст Ітрію у гадолініті досі не з'ясований. Усі ці загадки розв'яжемо в ході подальшого розслідування. На початку XIX століття його провадив Берцеліус: він знайшов декілька нових мінералів, які містили обидві вже відомі рідкісні землі, і навіть винайшов метод відокремлення їх одна від одної. А ще дослідник визначає атомні ваги нових елементів і формули їхніх оксидів (YO та CeO).

Учні Берцеліуса теж фігурують у розслідуванні. Вони побачили те, чого їхній вчитель не помітив: 1826 року Карл Мосандер висловив підозру, що у церієвій землі є ще якийсь оксид невідомого елемента. Він зміг його розшукати 1839 року і назвав Лантаном (у перекладі з грецької – „схований”). Як показало подальше розслідування Мосандера, Лантан ховався не сам, а разом з „братом-близнюком” – Дідимом (у перекладі з грецької його назва так і звучить – близнюк).

**Лантан – у перекладі з грецької „схований”**



Лантан

## Наука і техніка

Розшукавши Церієвих „нащадків”, Мосандер вирішив дослідити родовід Ітрію, і 1843 року той „розколовся” на Ербій, Тербій і власне Ітрію. Як бачимо з назв, Мосандер не забув, звідки родом рідкісноземельні елементи.

### ВІДКРИТТЯ ПРОДОВЖУЮТЬСЯ

Наступного разу назва славнозвісного селища Іттербю прозвучало у назві чергового рідкісноземельного елемента за 35 років! Така затримка була пов’язана з відсутністю у слідства нових матеріалів. Усі відомі мінерали вчені невтомно досліджували, та не знаходили вже нічого нового. І ось 1878 року у США виявили новий мінерал. Щоправда, він раніше був помічений на території Росії, на Уралі і отримав там свою назву – самарскіт – на честь інженера В. Є. Самарського. У американському самарскіті 1878 року було проголошено відкриття відразу шести нових рідкісних земель. П’ять із них

**Самарій завдячує назвою мінералу самарскіту, з якого його отримали**

виявилися помилками, а шостий – Ітербій – отримав швейцарець Шарль Маріньяк. Він довів, що Ербій, який Мосандер отримав з гадолініту, містив домішку Ітербію.

Та вкотре виявилось, що нововідкритий елемент насправді є сумішшю елементів. Ітербій приховував у своєму складі рідкісноземельний елемент, який 1879 року відділив шведський хімік Ларс Нільсон. Як з’ясувало слідство, цей елемент дев’ять років тому був оголошений у розшук Д. І. Менделєєвим. Дмитро Іванович передбачив його за допомогою періодичного закону, назвав Екабором (адже за хімічними властивостями він мав нагадувати Бор) і залишив для нього порожню клітинку під Алюмінієм. Ім’я Екабор елемент змінив на Скандій (на честь Скандинавії, батьківщини Нільсона), а місце, люб’язно надане Менделєєвим, зайняв. Не всі рідкісноземельні елементи так легко „вирішили квартирне питання” у періодичній таблиці. Коли 1869 року Менделєєв спробував систематизувати хімічні елементи у таблицю, рідкісноземельних елементів було лише шість. Та з цією шестіркою у науковця виникло чимало клопоту, тож учений залишив рідкісноземельні елементи поза системою.

**Гольмій названий на честь Стокгольму**

Здавалося б, після того, як у Ербії знайшли Ітербій та Скандій, хто б міг запідозрити його у вмісті ще якогось елемента? А пильний співвітчизник Нільсона, Пер Клеве спромігся видобути з нього навіть два нові елементи: Гольмій і Тулій. У назві першого увічнили давню назву столиці Швеції Стокгольма – Гольміа, у назві другого – міфічний крижаний острів Туле, описаний ще у III столітті до нашої ери давньогрецьким дослідником Піфеєм.

## Наука і техніка



Гадоліній

Що ж до нащадків Церію, то й тут Мосандеровими „близнюками” справа не обмежилась. У самарскіті містився Дідим, який взявся досліджувати французький хімік Поль Лекок де Буабодран. І вже 1879 року він повідомив про відкриття нового рідкісноземельного елемента – Самарію. Згодом, 1886 року Лекок де Буабодран відкрив ще один новий елемент – Гадоліній, який відразу не помітив у Самарії.

**Тулій завдячує назвою міфічному острову Туле**

всього рідкісноземельного елемента – Самарію. Згодом, 1886 року Лекок де Буабодран відкрив ще один новий елемент – Гадоліній, який відразу не помітив у Самарії.

А Дідим 1882 року відомий австрійський хімік Карл Ауер фон Вельсбах розділив так, що той зовсім зник. Це унікальний випадок в історії рідкісноземельних елементів. Коли з інших сумішей виокремлювали їхні компоненти, то хоча б один з них називали так, як до цього звалася суміш елементів. Наприклад, з Церію виділили Лантан і Церій, з Лантана – Лантан і Дідим. І аж ось ланцюжок урвався: у Дідимі Дідиму не знайшли – тільки Празеодим („зелений близнюк”), який давав солі зеленого кольору, та Неодідим („новий близнюк”), солі якого були від рожевого до фіолетово-червоного кольору. Згодом назву Неодідиму спростили до Неодиму.

Саме час розкрити методи, якими користувались хіміки-слідчі у нашій детективній історії. Як і належить родичам, лантанойди дуже схожі між собою

**У перекладі з грецької назва Празеодиму означає „зелений близнюк”, а Неодиму – „новий близнюк”**

за хімічними властивостями, тому й у мінералах вони містяться групами, і розділити їх вкрай складно. Складно, але можливо – методом дробної кристалізації, в процесі якої десятки, а то й тисячі разів науковці повторювали операції кристалізації та раз у раз

вимірювали атомні ваги отриманих фракцій. Цей метод потребує витримки та є дуже непевний. Альтернативою йому є вже відомий нам спектральний аналіз<sup>2</sup>, але у випадку рідкісноземельних елементів він більше заплутував, аніж допомагав із визначенням елементів. Їхні оптичні спектри складаються з такої великої кількості ліній, що використання спектрального аналізу призвело до безлічі помилкових відкриттів. Та траплялися серед них і зерна істини. Так, спектральний аналіз прислужився для відкриття Гольмію, Гадолінію та Диспрозію. Останній містився у вже відомому Гольмії та був відділений від нього Маріньяком 1886 року.

**Диспрозію у перекладі з грецької означає „важкодоступний”**

**Далі буде.**



Диспрозію

<sup>2</sup>Читай статтю Катерини Нікішової „Лінійці періодичної системи” у журналі „КОЛОСОК” № 6/2014.