

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»



Кафедра философии

Реферат по дисциплине: «История и философия науки»

на тему: «История открытия и исследования редкоземельных металлов»

Выполнил:

асп. Федоров А.Т.

Научный руководитель:

проф. Черемисина О.В.

Проверил:

Ларгашо

проф. Микешин М.И.

Санкт-Петербург  
2017

## **Оглавление**

Введение. ....	2
История открытия и исследования редкоземельных металлов. ....	4
Необыкновенный камень, найденный близ Иттербю. ....	4
Открытие нового элемента и первые исследования его свойств Юханом Гадолином. ....	5
Йенс Якоб Берцелиус и открытие церия. ....	9
Карл Густав Мосандер и его вклад в изучение редких земель.....	12
Переоцененная заслуга Самарского.....	20
Кассиопий, альдебараний и дидим. Редкоземельные курьезы.....	24
Заключение.....	27
Список использованной литературы.....	29

## Введение.

Можно до бесконечности перечислять приборы, содержащие редкоземельные металлы. В великом множестве инструментов и приборов, от смартфонов до гибридных двигателей и беспроводных электродрелей, есть щепотка редкоземельных металлов. Магниты, сделанные из них, во много раз сильнее обычных магнитов, а весят гораздо меньше. Благодаря «редким землям» многие электронные устройства стали такими компактными.

«Они буквально окружают нас, — говорит Карл Гшнайднер, старший металлург департамента энергетики в Эймсе, штат Айова. — Возьмем телевизионный экран — красный цвет получается благодаря европию. Каталитический преобразователь выхлопных газов, снижающий их токсичность, содержит церий и лантан. Если вы о них не знаете, кажется, что их и нет вовсе. И большинство людей даже не задумывается о существовании этих металлов, пока в продаже есть изделия из них».

Название «редкоземельные элементы» исторически сложилось в конце XVIII — начале XIX века, когда ошибочно считали, что минералы, содержащие элементы двух подсемейств, — цериевого (лёгкие — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и иттриевого (тяжёлые — Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) — редко встречаются в земной коре. Однако по запасам сырья редкоземельные элементы не являются редкими, по суммарной распространенности они превосходят свинец в 10 раз, молибден — в 50 раз, вольфрам — в 165 раз.

В связи с крупным ростом потребления редкоземельных металлов, мир пытается найти новые их источники. Такими источниками могут служить шламы многих химических и металлургических производств, например, фосфогипс — отход производства фосфорных удобрений, или красный шлам — трудноутилизируемый отход производства глинозема.

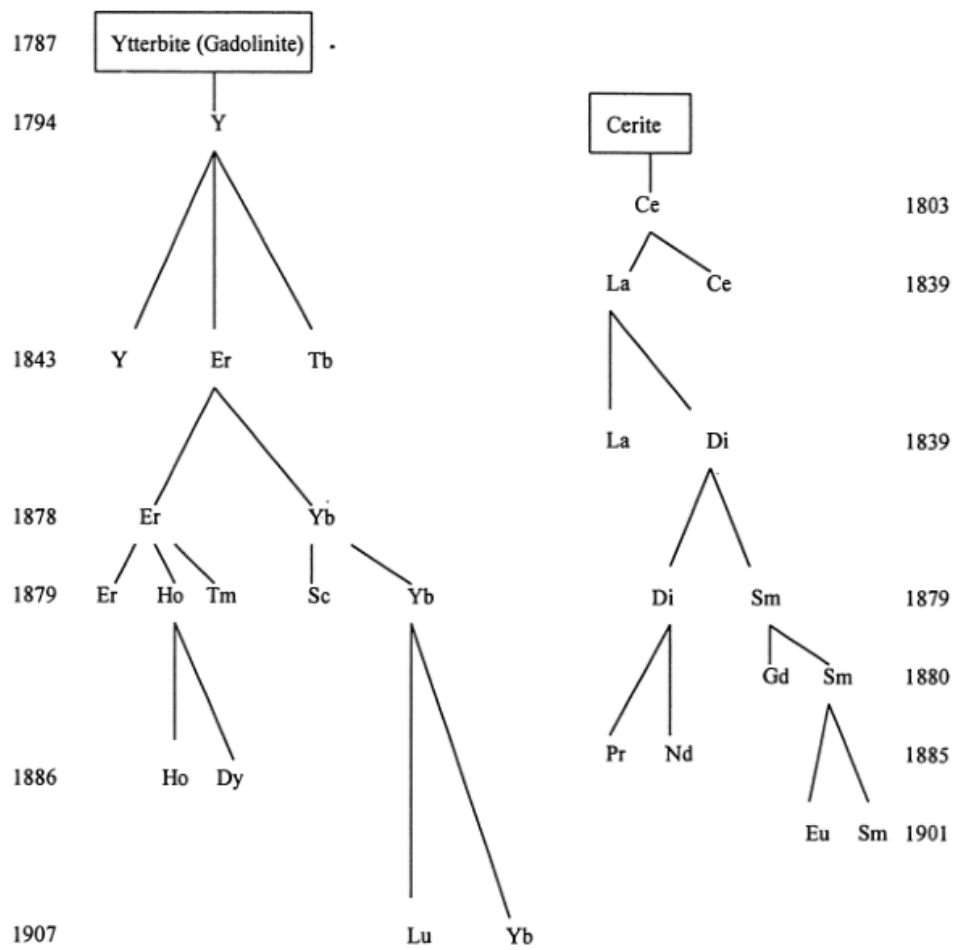


Рис.1. Хронология и дендрология выделения редкоземельных элементов

## **История открытия и исследования редкоземельных металлов.**

### **Необыкновенный камень, найденный близ Иттербю.**

Карл Аррениус, однофамилец нобелевского лауреата Августа Сванте Аррениуса, будучи по совместительству лейтенантом шведской армии, поддавшись зову своей страсти к камням, решил провести свой летний отпуск 1787 года в окрестностях Стокгольма. Объектом любопытства шведского лейтенанта стал один из давно забытых и заброшенных карьеров, находящихся рядом с небольшой деревней рыбаков, шахтеров и камнетесов Иттербю. В этом карьере молодой ученый надеялся найти очередной экспонат своей уже не маленькой к тому времени коллекции минералов.

Днями напролет Аррениус тщательно, но к своему глубокому сожалению безрезультатно, обследовал буквально каждый квадратный сантиметр карьера. Так продолжалось несколько недель, пока Карл не обнаружил странный черный тяжелый камень, похожий на каменный уголь, но значительно более плотный, отличающийся необычайным бархатистым цветом.

Отпуск лейтенанта закончился, он вернулся домой и описал найденный им минерал, назвав его в честь деревни, где он был найден – «иттербит», и Аррениус со спокойной совестью продолжил нести военную службу, изредка совершая вылазки для пополнения личной коллекции, но так ничего больше ценного и не нашел, но несмотря ни на что, прославился на весь мир.

Работа по изучению иттербита, опубликованная Гейером в 1788 году, была настолько краткой, что была полностью перепечатана на обложке «Тезисов и программы» 2-ой Международной Конференции по Лантаноидам и Actиноидам в Лиссабоне в 1987. В ней Гейер описывает физические свойства минерала: черный, похожий на асфальтовый или угольный, цвет, с высокой плотностью 4.223, и отсутствием магнетизма в самом минерале, в оксиде, и в восстановленном металле. Были проведены подготовительные эксперименты с использованием паяльной лампы и последующей

кальцинацией. Предварительное заключение предполагало, что образец может содержать вольфрам.

Сам минерал иттербит прославил не только своего первооткрывателя, но и многих знаменитых химиков, которые взялись за изучение находки Аррениуса. Таким образом, случайная находка шведского лейтенанта стала неким катализатором для целой череды химических открытий.

### **Открытие нового элемента и первые исследования его свойств Юханом Гадолином.**

Юхан Гадолин родился в городе Турку (Або), Финляндия, которая была тогда частью Швеции. Он начал учиться в Королевской Академии в Або в 1775, но позже продолжил учебу в Упсала, где в 1781 получил научную степень. Позже, в 1785 году, он стал профессором в Або и занимал этот пост вплоть до своей отставки в 1822 году.

В 1794 году будущий член-корреспондент Петербургской академии наук профессор Гадолин исследовал иттербит и обнаружил в нем среди соединений магния, железа и кремния неизвестную ранее примесь, похожую одновременно и на оксид кальция, и на оксид алюминия. Он назвал эту примесь «иттербиевой землей».

Рукопись Гадолина 1794 года была отправлена профессору Дж. С. Вилке. В сопроводительном письме, от 22 мая 1794 года, Гадолин благодарил капитана Аррениуса за предоставление несколько лет образца черного, блестящего камня, найденного среди красного полевого шпата в шахте около Иттербю.

«Если бы у меня было больше камня, я бы не подумал, что мои эксперименты закончены».

«Я осмеливаюсь говорить о новой земле с большим беспокойством, поскольку сейчас их становится слишком много, разве что кто-то в скорейшем времени не найдет способ исследовать их глубже. Тем не менее,

мне кажется, что моя земля должна иметь некоторую схожесть с циркониевой землей Клапрота...»

«Если иттербиевая земля будет идентичной циркониевой, можно будет многое понять, хотя, как я считаю, будет фатально, если каждая из новых земель будет находиться только в каком-нибудь одном месте или в одном минерале.»

Для любопытства, отметим примечание редактора на 313 странице работы Гадолина: Письмо с просьбой автора было датировано 3 июля 1794 года, но достигло Крелла 26 марта 1796 года, возможно потому, что письмо, по-видимому, было дано путешественнику. «Между тем, документ ничего не потерял, но, если бы он был написан сейчас, то должен был содержать некоторые разъяснения из-за вклада профессора Клапрота».

Первое подтверждение результатов Гадолина было опубликовано в 1797 году Андерсом Густавом Экебергом, который для этих целей получил от капитана Аррениуса большой образец минерала без полевого шпата. Это обстоятельство уменьшило количество получаемых оксидов кремния и алюминия. Далее приведены результаты, полученные Экебергом: кремнезем – 25 частей, оксид железа – 18 частей, оксид алюминия – 4,5 частей, новая земля – 47,5 частей, потери – 5 частей. (Оборачиваясь назад, отметим, что минерал «гадолинит» имеет следующий состав  $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ . Алюминий был спутан с бериллием.)

Свойства новой земли полностью соответствовали свойствам, заявленным Гадолином. Дальнейшее исследование Экеберга выявило сладковатый вкус, «похожий на вкус сплавов свинца, но не такой гадкий, но более вяжущий. Ацетат, на мой вкус, такой же сладкий как свинцовый сахар (ацетат свинца [2])».

Им были получены и в деталях описаны прекрасные, стабильные на воздухе кристаллы сульфата и ацетата неизвестного элемента. Была рассмотрена растворимость в мышьяковой кислоте и растворимость

полученного арсената. Экеберг сделал подробное заключение о различиях между новой землей и предыдущими. Наконец, он предположил, что иттрий, чьи растворы обладают таким оригинальным вкусом, может быть использован в медицине.

Примечателен тот факт, что проявив уважение к финскому ученому, Экеберг спустя три года после открытия иттриевой земли предложил переименовать иттербит в гадолинит. После описанного открытия многие знаменитые ученые проявили необычайный интерес к иттриевой земле и минералу гадолиниту. Некоторые из них, проводя свои эксперименты по изучению этого минерала, независимо друга от друга приходили к выводу, что в иттриевой земле «прячется» один из неизвестных до этого времени химических элементов. Этому способствовало быстрое развитие методов и повышения точности анализа. Большая часть этого развития в аналитической химии может быть приписана Якобу Берцелиусу.



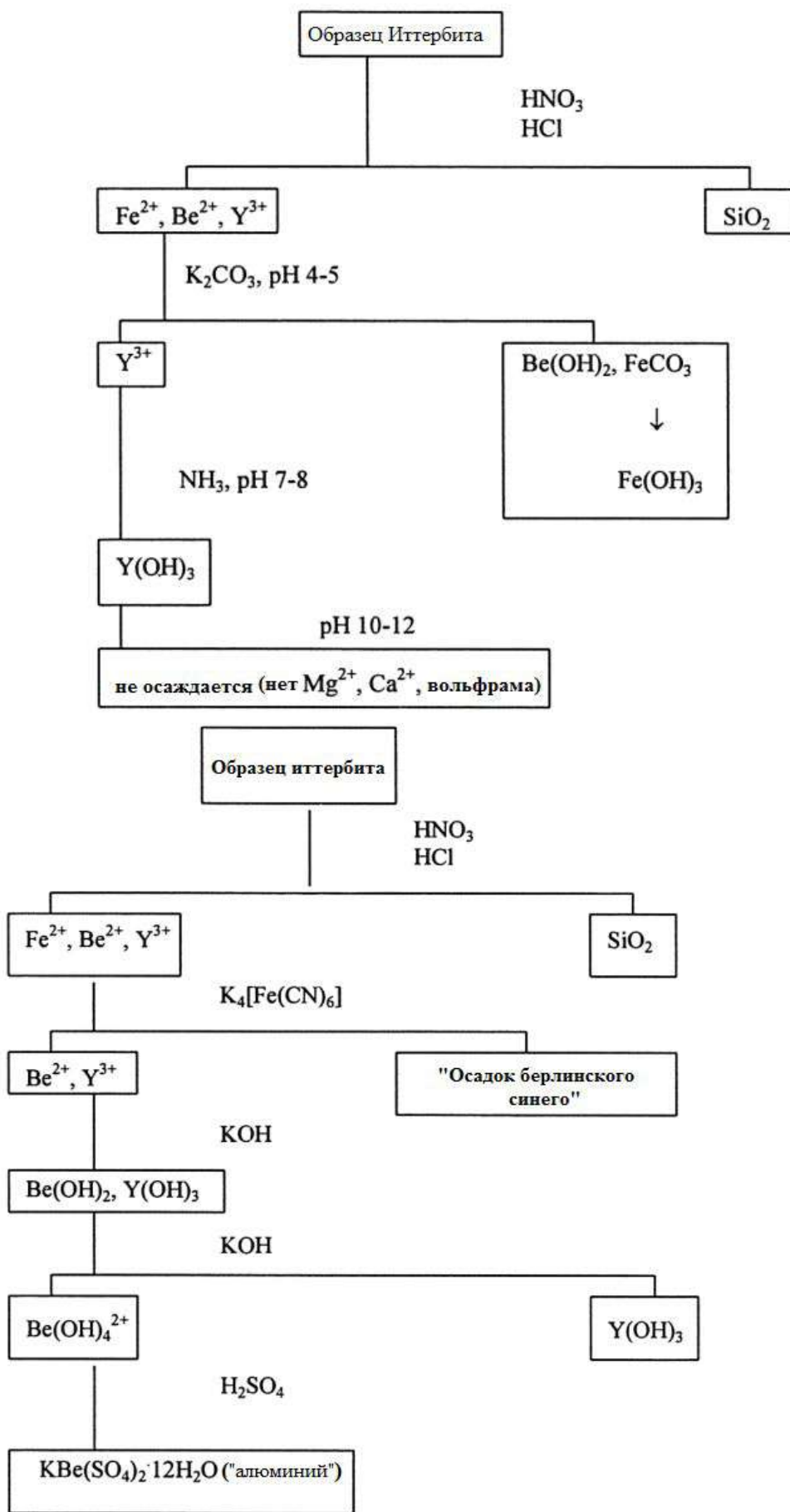


Рис.2. Схемы анализа, использованные Гадолином.

## **Йенс Якоб Берцелиус и открытие церия.**

Йенс Якоб Берцелиус, барон и рыцарь, президент Шведской академии наук и автор одного из прототипов Периодической системы элементов, будучи уникальным ученым, не только подарил научному миру понятия «органическая химия», «катализатор» и «изомерия», но и открыл целых три элемента: радиоактивный торий, селен и церий. Но главное, он воспитал целую группу молодых ученых, которым впоследствии будут приписаны открытия большинства редкоземельных металлов.

Мастер железных дел Вильгельм Хизингер задумался о том, можно ли найти иттрий в минералах около городов Скиннскаттеберга и Фалунь. Первые исследования были многообещающими, что вызвало оживленные дискуссии. Когда молодой Якоб Берцелиус весной 1803 года посетил его в Вастманланде, было естественно, что они рассмотрели различные минералы с гадолинитом в качестве отправной точки своей работы. Пользуясь случаем, они также обсудили ранние исследования Бастнииского вольфрама, который, по мнению Шееле, не выявлял вольфрамовую кислоту. Тогда вопрос состоял в том, был ли иттрий причиной высокой плотности минерала. В предварительных экспериментах они обнаружили элемент, который был схож с иттрием по нескольким характеристикам, но отличался от него по другим. После множества сравнительных экспериментов, они заключили, что в минерале присутствует совершенно новый элемент. Эти исследования продолжились в Стокгольме зимой 1803-4 годов.

Вводные эксперименты были завершены вовремя, в 1804 году. Берцелиус, как обычно, делал записи о результатах эксперимента с Бастнийским вольфрамом. Тогда он использовал символьную систему, опубликованную в 1787 французами Ж.-А. Гассенфратцем и П.-О. Аде. Что особенно важно, уже на ранних стадиях его исследований он был уверен, что он нашел оксид нового металла. Новый элемент получил предварительное название – бастий – по имени места открытия металла. Металл проявлялся в двух оксидных формах (протоксид и пероксид) и из-за чего получилось два

вида соли, одна бесцветная, а другая была окрашена в желтый или красный цвет. Вскоре, название металла было изменено на «церий», а минерал, из которого он был получен, назвали «церит», в честь планеты Цереры, открытой в 1801 году астрономом Джузеппе Пиацци.

Какую же технологию анализа применили Хизингер и Берцелиус для определения оксида нового металла? Сначала, они удалили кремний и железо обработкой образца концентрированными кислотами, затем, подогревая получившийся коричневый порошок, его обработали концентрированной уксусной кислотой. При охлаждении смеси выпали кристаллы, предположительно, ацетата иттрия. Часть растворившегося в этиловом спирте осадка была обработана концентрированным аммиаком и, после фильтрации, в растворе осадилась карбонат кальция и карбонат аммония. Кристаллы, которые образовались после воздействия уксусной кислоты, состояли из мела и неизвестной субстанции, после нагрева превратившейся в красный твердый осадок. Этот осадок растворился в соляной кислоте с выделением хлора, что Берцелиус объяснил содержанием кислорода в порошке. В то время хлор считался соляной кислотой, насыщенной кислородом! Поэтому, он сделал вывод, что этот неизвестный порошок – оксид металла. Тогда речь пошла о выделении оксидов всех известных металлов при помощи реакций на осаждение и последующего описания солей нового металла. В ходе эксперимента были обнаружены соли следующих кислот: азотной, соляной, фосфорной, мышьяковой, молибденовой, щавелевой, винной, карбоновой, бензойной, лимонной, уксусной, янтарной, галлиевой и синильной. Совместно с анализом оксида неизвестного металла при помощи паяльной трубки (метода сухого озоления), эти эксперименты полностью удовлетворили критериям определения нового элемента. На первый взгляд, результаты могли показаться неточными, но тогда необходимо иметь в виду потребность обладания высокими навыками экспериментатора, для правильной оценки результатов. Оксид железа в церите, например, расплавленный совместно с

различными флюсами перед использованием метода сухого озоления, дает такой же цветовой спектр, что и цероксид.

Как молодой ученый, Берцелиус уже показал впечатляющую оригинальность и необычную четкость в аргументации, а также выдающиеся лингвистические способности. Он методично искал возможные ошибки в своих исследованиях. Его навык владения пером и стиль, позволяющий описать химические опыты в краткой, простой и правильной форме была потрясающей. Различие в его точности и мастерстве высока, даже в сравнении с более опытными химиками того времени - Йоханом Афцелиусом и Андерсом Густавом Экебергом. К слову, Экеберг часто скептически относился к химическим анализам Берцелиуса.

Молодой Берцелиус многому научился из случаев, связанных с открытием церия. Как ясно видно из всех его писем, молодой ученый был чрезвычайно зрелым в научной аргументации своих выводов и хорошо знал реакции различных соединений. Нападки на него по разным причинам заставили его потерять доверие и уважение к установившейся ситуации в науки того времени, что сделало его еще более уверенным в себе. Почему он должен бояться людей вроде Клапрота, Воклена, Экеберга и других известных ученых? Здесь мы уже можем заметить новую тенденцию с четко определенными вопросами и ответами, основанную на строгих эмпирических данных. Много экспериментов пришлось повторять до тех пор, пока исследователь не приобрел навык, необходимый для оценки результатов. Для этого было необходимо иметь много терпения, качества, которое со временем обрел Берцелиус.

Потребность в точности и аккуратности быстро росла, что демонстрируется тщательностью анализа церий-содержащих минералов. В качестве логического следствия этого направления, из этих минералов удалось выделить редкоземельные металлы, очень похожие на церий по химическим свойствам. Благодаря этому, Берцелиус сделал себе имя в научном мире! Он пришел в науку, чтобы остаться там – остаться надолго.

Кроме собственных совершенных открытий, Берцелиус сумел воспитать целую плеяду ученых-химиков. Например, в 20-х годах XIX века, воспитанник Берцелиуса Шерер при нагревании иттриевой земли обнаружил, что со временем в сером порошке начинали появляться странные желтые вкрапления. Шерер предложил, что эти желтые вкрапления являются оксидом неизвестного элемента. Но подтвердить свои суждения он так и не смог.

В 1828 году еще одному ученику Берцелиуса Фридриху Веллеру после необычайно трудоемкой и сложной работы удалось выделить более или менее чистый металлический иттрий, содержащий, однако, до 25 % примесей. Это событие прославило Веллера и окончательно утвердило за открытым более 30 лет назад элементов название «иттрий».

Но главные открытия по делу Иттербю были еще впереди. И принадлежат они наверно одному из самых талантливых учеников Берцелиуса – Карлу Мосандеру.

### **Карл Густав Мосандер и его вклад в изучение редких земель.**

В то время как Шерер исследовал необычные примеси в иттриевой земле, Мосандер увлекся изучением другой редкой земли – цериевой, доказав, что и в ней содержится несколько неизвестных науке элементов и, предположив, что такие тайны скрывает и иттриевая земля. Самое удивительное, что именно он, обнаружив в цериевой земле следы нового элемента лантана, буквально скрывавшегося за церием (отсюда и его название – «лантан» — от греческого слова «скрытый»), предложил назвать все похожие на него элементы «лантанидами» или «лантаноидами». Так или иначе, но любопытство Мосандера заставило его вновь обратиться к изучению иттрия и иттриевой земли. Эксперимент затянулся на несколько месяцев – столь долгое время химик пытался по частям осадить все примеси иттриевой земли, тем самым доказав наличие в ней смеси оксидов различных лантаноидов.

Открытия лантана и дидима в церии и эрбия и тербия в иттрии, совершенные Мосандером, были сообщены в работе, зачитанной им на 13-ой встрече Британской Ассоциации Содействия Развития Науки, проводившейся в городе Корк, в Ирландии в 1843 году. Работа была озаглавлена «О новых металлах, Лантане и Дидиуме, связанных с Церием; и Эрбии и Тербии, связанных с Иттрием». Эта работа привлекла большое внимание, и была напечатана в том же году в октябрьском издании Философского журнала, а затем переведена и напечатана в немецких и французских журналах.

Исследования Мосандра побудили многих химиков к исследованию минералов, содержащих церий или иттрий, но прогресс в этом направлении был очень медленным до тех пор, пока химики в конце 1870-х годов не научились использовать новую технологию спектроскопии и не улучшили свои техники разделения веществ. После этого прогресс был быстрым. В 1907 году, несмотря на большое сходство и редкость, были открыты и получены оксиды 14 из 16 элементов, находившихся между барием и танталом. Это исследование, проведенное без помощи периодической таблицы Менделеева, было описано Дьёрдем де Хевеши в 1926 как «одно из самых блестящих достижений экспериментальной химии».

Карл Густав Мосандер родился 10 сентября 1797 года в Калмаре на восточном шведском побережье в 400 километрах южнее Стокгольма. В 1809 году он переехал в Стокгольм, где в возрасте 15 лет стал подмастерьем в аптеке Угглан. Он сдал фармацевтический экзамен и, казалось, что он будет аптекарем. Его внимание, тем не менее, привлекла медицина и в 1820 году он начал медицинские исследования в Каролинском институте, где Берцелиус пробудил свой интерес к химии. Мосандер прошел медицинскую аттестацию в 1825 году. Почти сразу же он начинает работать учителем химии под руководством Берцелиуса в Каролинском институте. Берцелиус в 1828 назначил его хранителем коллекции минералов Академии, а также, он

получил собственную лабораторию и квартиру в новом здании Академии, в Дроттнинггатане.

В 1832 году Мосандер сменил Берцелиуса в качестве профессора химии и фармакологии в Каролинском Институте. Отставка Берцелиуса в возрасте 53 лет была, частично, его свадебным подарком Мосандеру.

С 1845 года Мосандер был профессором химии не только в Каролинском институте, но и в Фармацевтическом Институте, а также был инспектором от этого института, что означало необходимость в проведении инспекционных визитов в аптеки по всей Швеции. Он провел много времени, организуя коллекции минералов Академии Наук, и Государственного Музея Естественной Истории в Стокгольме.

В своей первой работе Мосандер показал так называемое железно-агломерат, оксидную пленку, формирующаяся на железе, при нагреве железа на воздухе, не является – как утверждал французский химик Пьер Бертье – хорошо определенной смесью оксида железа,  $\text{FeO}$ , и – оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в молярном соотношении 2 к 1. Мосандер установил, что она состоит из двух слоев, внутреннего, гораздо более богатого  $\text{FeO}$ , чем установил Бертье, и внешнего переменчивого состава.

В своей второй работе Мосандер проанализировал змеевидные образцы из Гульшьо в Северной Швеции. В связи с этой работой, Мосандер обнаружил, что сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , использовалась для осаждения тальковой земли в виде карбоната, образовывалась двойная соль соды и карбонат магния, что загрязняло карбонат магния. Этим он показал, что до сих пор все анализы минералов, содержащих магний, приводили к слишком высокому проценту магния.

Когда Мосандер закончил свои первые две работы летом 1825 года, Берцелиус попросил его определить, образуется ли «серный церий», то есть сульфид церия, при сильном нагреве оксида церия в атмосфере сероуглерода, и, через несколько недель, он сделал то, что Берцелиус в письме к Wohler

назвал «самыми замечательными вещами, проведенными на церии». Мосандер получил «серный церий», соответствующий оксиду  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ , как из оксида в парах дисульфида углерода, так и из оксида, когда его нагревали совместно с полисульфидом калия. И это новое соединение дало с хлором безводный хлорид  $\text{CeCl}_3$ , который - в отличие от гидратов галогенидов церия, образующихся при кристаллизации из водных растворов - легко восстанавливался парами калия, что позволило впервые в истории получить церий в металлической форме. Мосандер определил, что это самый активный металл из известных. Даже при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  он разлагал воду, что затрудняло Мосандеру удаление хлорида калия, образующегося вместе с металлом в процессе восстановления. Когда он удалил его водой, вместо металлического церия он получил смесь церия и его оксида, так как часть металла реагировала с водой. Наилучшие результаты были получены при использовании 75% спирта вместо воды для растворения хлорида калия. В той же работе Мосандер также подготовил селенид, фосфид и карбид церия.

Мосандер упомянул в своей лекции на встрече в Стокгольме в 1842 году, что он убедился, что используемый оксид церия, который он использовал, был не чистым оксидом, а смесью оксидов металлов. Он уже пришел к такому заключению в связи с его работой над церием в 1825-26 годах, опубликованной под названием «Что-то в церии». Он, однако, не смог разделить компоненты этой смеси и, потратив весь свой оксид церия, бросил этим заниматься.

В течение следующих нескольких лет Мосандер часто напоминал Берцелиусу, что «с церием не все хорошо», но прошло двенадцать лет, прежде чем он подготовил новый образец оксида церия и приступил к работе над этой проблемой.

Осенью 1838 года Мосандер собирал мелкие блоки церита и церина на куски, пригодные для коллекции полезных ископаемых, при этом образовалось значительное количество отходов. Из этих отходов один из его учеников приготовил 1,3 килограмма двойной соли сульфата калия и церия,



из которой Мосандер приготовил оксид церия и ряд его солей. Изучая их, он еще больше убеждался, что в них содержится более одного металла. Однако его усилия по их разделению были напрасными, пока он не догадался о том, что оксид металла, который он должен смешивать с «истинным» оксидом церия, может быть более основным, чем самый высокий оксид «истинного» церия. Это оказалось так, и Мосандер теперь мог извлечь из оксида церия предполагаемый неизвестный металл при помощи хлорной воды в виде хлорида и, при добавлении разбавленной азотной кислоты, в виде нитрата. Оксид, который он получил из этих солей, не был ни окисляемым, ни легко восстанавливаемым до более низкого оксида, то есть он полностью отличался от оксидов «истинного» церия и не был идентичен ни одному из известных оксидов металлов. Мосандер обнаружил новый элемент впервые после открытия Габриэлем Сефстромом ванадия в 1830 году.

Как следует из лабораторного дневника Мосандера «C.G. Mosanders Laborations-Bok», в ноябре 1838 года он открыл новый оксид. Он начал свое первое успешное разделение оксида церия 20 ноября, и похоже, что пять дней спустя, 25 ноября, он понял, что нашел новый оксид; но он никому не сказал об этом. Ему, конечно, удалось разделить оксид церия на две фракции, но он хорошо знал, что разделение далеко не завершено, и новый оксид, казалось, был загрязнен чем-то большим, чем просто остатком оксида церия. Он даже не рассказал Берцелиусу о своем открытии, несмотря на то, что они жили и работали в одном доме и ежедневно встречались. Возможно, Мосандеру было неудобно сообщать Берцелиусу эту новость, поскольку это открытие означало, что Берцелиус ошибался в церии последние 35 лет! На Рождество, однако, Мосандер решился сказать ему.

Аксель Эрдманн - молодой сотрудник Сефстрорма в Фалуне - послал 5 мг оксида Берцелиусу и попросил его расследовать его с помощью дутьевой трубки. Эрдманн изолировал его от нового минерала, найденного в Бревике, Норвегия, и он подумал, что это оксид нового металла. Когда Берцелиус рассказал об этом Мосандеру во время Рождества и показал ему оксид

Эрдманна, Мосандер стал беспокоиться, что этот оксид был идентичен его собственному новому оксиду и сообщил Берцелиусу о своем открытии и передал ему грамм нового оксида для изучения. Берцелиус сначала надеялся, что Мосандер ошибался, но уже во время рождественских каникул он понял: Мосандер действительно нашел новый оксид в оксиде церия, пропущенный им самим и Хизингером в 1803 году, а также, что он сильно отличается от оксида Эрдманна. Берцелиус попросил Мосандера назвать свою «находку» и предложил для него имя лантан от греческого слова «скрытый», так как металл всегда скрыт церием. Мосандер принял это имя в начале февраля 1839 года. В своих лабораторных записях от 3 февраля он все еще называл этот оксид «Х-оксидом», но через три дня, 6 февраля, уже упоминается «оксид лантана». И Мосандер (в своих записях), и Берцелиус сначала считали его землей. Берцелиус подчеркивал его сходство с магнием и предполагал, что его можно отнести к щелочной земле. Вскоре, однако, и Берцелиус, и Мосандер перестали считать оксид лантана землей, а воспринимали его как обычный оксид металла.

Когда он был выделен из оксида церия, оксид лантана был легко отличен от двух оксидов церия, но при смешивании с ними он очень мало менял свои свойства. Берцелиус и Мосандер ошибочно полагали, что два оксида церия имели формулы  $\text{CeO}$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , а оксид лантана –  $\text{LaO}$ .

Об открытии Мосандером лантана быстро стало известно благодаря письмам Берцелиуса об этом коллегам за рубежом в феврале 1839 года. Выдержки из его письма Жюлю Пеллоузу в Париже, датированные 22 февраля, появились как уведомления в Отчетах об исследованиях в различных отраслях науки Академии наук Парижа, и, когда Королевская шведская академия наук 2 апреля 1839 года отметила свое столетие, Берцелиус сообщил об обнаружении лантана. Мосандер был награжден так называемой премией Линдбома за открытие. В феврале он подготовил сульфид лантана, восстановил безводный хлорид лантана с металлическим калием до лантана в металлической форме и нашел, что его атомный вес

ниже, чем у церия. Берцелиус сообщил об этом в письме, датированном 3 мая 1839 года, Иоганну Христиану Поггендорфу, который опубликовал уведомление об этом в своем «Ежегоднике».

Веллер с нетерпением ждал, когда полный текст его друга Мосандера по лантану будет опубликован в «Ежегоднике по Химии и Фармацевтики», который он редактировал вместе с Либихом, но «Pater Moses» - прозвище, придуманное Берцелиусом и Веллером, для Мосандера - не был готов к публикации чего-либо о лантане. Вместо этого он продолжал исследование - далеко не каждый день, но иногда, когда у него было время, - нового оксида, и вскоре он обнаружил, что это смесь нескольких окислов. Он содержал не только остатки оксида церия, но также известь и оксиды железа, меди, олова, никеля и чего-то похожего на уран. Когда он были очищен от этих оксидов, оксид лантана оказался кирпично-красного цвета, но стал грязно-белым при нагревании добела на воздухе. Он терял свой цвет и при нагревании в газообразном водороде, без ощутимой потере массы. Эти явления и тот факт, что интенсивность его кирпично-красного цвета смещается от эксперимента к эксперименту, заставил Мосандера предположить, что его оксид лантана и красновато-коричневый оксид церия, оставшийся после извлечения из него оксида лантана азотной кислотой, сопровождались каким-то неизвестным оксидом.

В январе 1840 года Мосандер сумел разделить свой сульфат лантана аметистового цвета на две фракции. Когда он нагревал раствор этой соли, которая, как ему уже было известно известно, более растворима на холоде, чем в теплой воде, - от 9 до 40 °C выпали светлые кристаллы аметистового цвета. Когда их обрабатывали одинаково, после 10-15 операций, получали бесцветные кристаллы. При добавлении щелочи и последующем нагревании образованного оксида-гидрата они получали белый оксид, по-видимому, «истинный» оксид лантана. Мосандер назвал это в своей записной книжке La-a. Из раствора аметистового цвета он получил красные кристаллы, по-видимому содержащие сульфат неизвестного оксида. В своей записной

книжке Мосандер назвал этот оксид La-r, где r предположительно = rod (красный). Кристаллы красного сульфата давали со щелочью сине-фиолетовый оксидный гидрат, который при нагревании терял воду, оставляя оксид. При нагревании добела он принимал грязный белый цвет, приближающийся к серо-зеленому. Он оказался более слабым основанием, чем оксид лантана, и дал аметистово-красные соли.

Мосандер с этого момента смог приготовить довольно чистый, почти белый оксид лантана и светло-желтый оксид церия и доказать, что аметистовый цвет, часто приписываемый солям этих оксидов, был вызван его La-r оксидом, а также коричневым цветом, который эти оксиды принимали при нагревании до красна в воздухе.

Мосандер позже назвал неизвестный металл в La-r оксиде дидимом от греческого слова «*didios*», обозначающего близнецов, потому что он был обнаружен, то есть родился, в соединении с лантаном, подобно тому, как близнецы рождаются вместе.

## **Переоцененная заслуга Самарского.**

Большинство студентов химических вузов, когда им задают вопрос касательно истории происхождения названия элемента № 62 – «самария» – гордо отвечают, что название восходит к имени города Самара. Но так ли это?

Разумеется, история этого элемента теснейшим образом связана с Россией, точнее Российской империей XIX века, поэтому патриоты могут спокойной выдохнуть. Но название «самарий» было дано новому элементу в результате неоднозначной череды событий, происходящих только благодаря широте русской души.

В 40 – 60 гг. XIX века в Ильменских горах Урала (на территории современной Челябинской области, фотография слева) нес свою службу один русский горный инженер, выходец из томских дворян, полковник Горного корпуса Василий Евграфович Самарский-Быховец. Самарский был переведен на Урал из Санкт-Петербурга и был назначен на должность начальника корпуса горных инженеров и председателя комиссии по пересмотру Горного устава (одного из первых законодательных документов, регулирующих не только горнодобывающую, но и обрабатывающую и обогатительную деятельность). Человеком он был властолюбивым, но при этом не отличался никакими особыми успехами в горном деле, зато уверенно шел вверх по службе и часто отмечался орденами и медалями. Подчиненные, работающие в достаточно суровых условиях, которые ни малейшим образом не смягчались присутствием их строгого начальника, пытались всячески облегчить жизнь себе и поэтому старались угодить Самарскому-Быховцу.

Однажды в одном из Ильменских рудников был обнаружен неизвестный черно-бархатистый (вспомните иттербит!) минерал. Рабочие тут же принесли находку полковнику Самарскому. А далее, как пишут в своем труде 1961 года «От водорода... до нобелия» химики-технологи П. Р. Таубе и Е.И. Руденко, «присутствовавший при этом [при демонстрации рабочими находки] угодливый чиновник предложил назвать минерал в честь

смотрителя [собственно, Самарского] горного округа самарскитом... «находчивость» чиновника была одобрена, минерал окрещен и вошел в коллекцию». По названию минерала, в котором был открыт новый элемент, Лекок де Буабодран назвал его самарием. Так было увековечено имя инженера Самарского, ничем не заслужившего такой чести». Возвращаясь к вопросу о происхождении названия элемента «самария», точнее в оправдание ответа большинства студентов, стоит заметить, что фамилия инженера Самарского в любом случае восходит к названию города на Волге. Небезынтересен и тот факт, что почти через столетие в Верхнеуральском районе Челябинской области был основан поселок Самарский. Многие считают, что бывшие казацкие хутора засели выходцы из Самарской губернии, но учитывая историю, пересказанную выше, вряд ли можно что-либо утверждать однозначно...

Касательно истории открытия самария существуют и другие точки зрения. По одной из них минерал, найденный в Ильменских горах, предложил назвать «самарскитом» немецкий геолог и минералог Густав Розе. Образец минерала ему выслал сам Самарский-Быховец, поэтому название «самарскит» по этой версии появилось исключительно из-за щедрости русского горного инженера и благодарности немецкого профессора. Но и эта история не так проста. В то время как Розе исследовал геологические образования Сибири, Берцелиус изучал найденный в Швеции черный минерал, содержащий иттриевую землю, оксид тантала, окиси вольфрама, урана и некоторых других элементов. Состав этого минерала –  $((Y,Ce,U,Fe)_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16})$  – почти полностью совпадал с составом куска самарскита, подаренного спустя почти двадцать лет Самарским Розе. Тогда Густав Розе предложил назвать минерал не самарскитом, а все же «уранотанталом», такое название прочил этому минералу и Берцелиус. Через семь лет, а именно в 1846 году в эту историю вновь вмешиваются отечественные ученые: русский химик, Р.И. Герман, предлагает назвать уранотантал «иттроильменитом», так как полагал, что минералообразующим элементом является все же иттрий, а неизвестным науке элементом является

загадочный «ильмений», но это название не было одобрено ученым миром... Возможно все было бы не так и мы знали бы сейчас элемент №62 именно под именем «ильмений», если бы не родной брат Розе.

Генрих Розе, профессор химии Берлинского университета, подверг критике все данные о составе «уранотантала-иттроильменита», в том числе и те, что были получены его собственным братом. Генрих установил, что элемента тантала в минерале почти нет, но присутствует ближайший сосед — ниобий, что «ильмениевая земля», открытая Германом, всего лишь смесь оксидов вольфрама и ниобия. И вот, наконец, истина была найдена, сам Генрих Розе писал: «Я предлагаю изменить название уранотантал на самарскит, в честь полковника Самарского, по благосклонности которого я был в состоянии производить над этим минералом все изложенные наблюдения». Берлинский профессор уточнял, что в самарските прячется новый элемент, предложив ему современное название — «самарий».

Как и в истории иттрия, после утверждения присутствия в самарските некоего нового элемента, исследовать минерал бросились многие ученые Европы. Но особенно преуспели в изучении нового минерала французские химики.

Успеху французов способствовало изобретение в 1859 году физико-химиками и астрономами Кирхгофом и Бунзеном нового метода качественного анализа элементов, названного «спектральным анализом». В 1860 году Кирхгоф и Бунзен при помощи предложенного метода открыли цезий, а в 1861 году — рубидий. Этот метод взял на вооружение и французский ученый Делафонтен, один из исследователей самарскита.

В 1878 году Делафонтен сумел выделить из минерала оксид дидима. Дидимом в то время назывался новый редкоземельный элемент, открытый не раз упомянутым Мосандером. Но дидим, хоть и просуществовал не один десяток лет как индивидуальный элемент, таковым не является, и открытие Мосандера оказалось ошибочным.

Исследуя спектральные линии дидима, Делафонтен обнаружил следы нового элемента, которого он окрестил «деципий» (от латинского слова *decipere* — одурачивать, обманывать). Были и другие сообщения о найденных новых линиях в спектре дидима. Этот вопрос был решен в 1879 году, когда Лекок де Буабодран, пытаясь разложить дидимиевую землю, постановил, что спектроскопический анализ одной из фракций дает две голубые линии с различными характеристиками. Он пришел к выводу, что эти линии не идентичны линиям деципия Делафонтена, и предложил назвать новый элемент самарием, подчеркнув этим, что он выделен из самарскита. Деципий в итоге оказался смесью самария с другими элементами дидимиевой земли. Открытие Лекока де Буабодрана подтвердил в 1880 году Мариньяк, которому при анализе самарскита удалось получить две фракции, содержащие новые элементы. Мариньяк обозначил фракции «Ybeta» и «Yalfa». Позднее, элемент, присутствующий во фракции «Yalfa», получил название гадолиний (имя одного из родоначальника исследований редких земель Юхана Гадолина наконец-то было увековечено), фракция же «Ybeta» имела спектр, аналогичный спектру самария Лекока де Буабодрана.

Чистый металл самарий был получен через двадцать с лишним лет. Так, историю самария начали писать российские ученые, а закончили французские. Остается упомянуть тот факт, что после обнаружения на Урале самарскит стали находить во многих уголках Земли, особенно много его оказалось в Америке, но состав этого удивительного минерала достоверно точно не установлен и до сих пор.



## **Кассиопий, альдебараний и дидим. Редкоземельные курьезы**

Однажды Джон Дальтон впервые в истории современной науки предложил атомную теорию строения вещества, во многом опираясь на древнегреческих натурфилософов Левкиппа и Демокрита. Атом Дальтона оформился и стал неделимым, но к власти в области физики пришел Резерфорд и доказал, что атом еще как можно разделить, раздробить на отдельные, самостоятельные частицы. Так и с редкоземельными металлами: после многолетних трудов команды Берцелиуса и коллег выделили вполне «неделимые» земли: эрбиевую, тербиевую, цериевую, иттриевую, лантановую – и посчитали, что эти оксиды образованы только соответствующими элементами.

Но спектральный анализ поставил все на свои места, все более углубляясь в изучение открытых редких земель, ученые обнаруживали все новые и новые элементы, подчас повторяя успехи других химиков и заявляя, что именно им принадлежит приоритет открытия того или иного элемента. Если бы они были более убедительны, то немалое время научный мир был бы знаком с такими уникальными элементами, как уже названный деципий, а также филиппий, демоний и метацерий, дамарий, космий и неокосмий, глаукодим и инкогнитий, кассиопий и альдебараний и, конечно же, дидимий (дидим), пожалуй, самый изученный и распространенный псевдоэлемент.

Дидим (от латинского слова «Didymium», означающего буквально «двойной близнец») был открыт в 1839 году Карлом Мосандером, выделивший дидимиевую землю из иттриевой и цериевой окиси. Спустя почти полвека австриец К. Ауэр фон Вельсбах, исследовавший дидим, доказал, что этот элемент на самом деле является естественной смесью двух других элементов, постоянно сопутствующих друг другу, как близнецы – празеодима и неодима. Название «празеодим» произошло от греческих слов *πράσιος* — «светло-зелёный» и *δίδυμος* — «близнец», а «неодим» представляет собой слияние двух слов *νέος* — «новый» и *δίδυμος* — «близнец». Однако на протяжении почти семидесяти лет дидим считался

реально существующим элементом, чьи физические и химические свойства приводились в учебных и научных изданиях, публиковавшихся вплоть до начала XX века. Его химический знак «Di» встречается в первых вариантах (1869 и 1871 годов публикации) Периодической системы химических элементов, созданной Д. И. Менделеевым (иллюстрация слева). Несмотря на это смесь неодима и празеодима до сих пор называется дидимом.

Менделеев во время своей работы над формулировкой Периодического закона признавал существование только иттрия, лантана, церия, «дидимия», эрбия и тербия, причем уверенным в достоверности открытия последнего он не был и всячески подвергал сомнению сам факт выделения из иттриевой земли оксида тербия. Стоит сказать, что и сам Дмитрий Иванович отметил в истории открытия редкоземельных элементов. В его Периодической системе было множество пробелов, пустых ячеек для элементов которые, по мнению великого химика, должны были существовать, но еще не были открыты. Об одном из этих неоткрытых элементов в 1871 он писал: «Элемент этот предлагают предварительно назвать «экабором», производя это название от того, что он следует за бором как первый элемент четных групп, а слог эка производится от санскритского слова, обозначающего один ... Экабор в отдельности должен представлять металл ... при этом удельный вес этого металла должен быть близок к 3,0 ... Металл этот нелетуч...».

В 1879 году шведский химик Нильсон в одном из редких минералов, содержащих иттрий и иттербий, выделяет новый элемент, которому в честь Скандинавии присваивает название «скандий».

Исследовав образцы скандия, Нильсон пришел к выводу, что ему присущи свойства экабора, предсказанного Менделеевым: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор ... так подтверждаются самым наглядным образом мысли русского химика [Менделеева], позволившие не только предвидеть существование названного простого тела, но и наперед указать его важнейшие свойства». Скандий, хоть и стоит особняком, но все же вошел в большую редкоземельную семью.

В тоже время не все просто было с эрбиевой землей, которая оказалась смесью нескольких оксидов неизвестных лантаноидов. В итоге Мариньяк, Лекок де Бурбардон и шведский химик Клеве выделили из эрбиевой земли, наряду с самим эрбием, новые элементы тулий, гольмий и диспрозий. В названиях первых двух из них была снова запечатлена Скандивания: названия элементам № 67 и 69 дал Клеве — *Holmia* — так пишется полатыни старинное название Стокгольма, *Thule*—так во времена Римской империи называли Скандинавию и север Европы. Сложнее всего было с диспрозием, элемент получил вполне оправданное название – «диспрозий» означает «труднодоступный». Спустя некоторое время исследователю самарскита Демарсе удалось получить еще один неизвестный элемент, получивший название «европий».

С иттербием же связано открытие лютеция – последнего из редкоземельной семьи, обнаруженного на нашей планете. История лютеция удивительна. Мосандер выделил из иттриевой земли эрбиевую землю, а спустя 25 лет, в 1878 году, Мариньяк показал, что в гадолините наряду с окисью эрбия существует еще одна земля, названная им иттербиевой. В следующем году Нильсон выделил из иттербиевой земли упомянутый скандий. Затем исследованиями иттербиевой земли не занимались вплоть до 1905 года, когда Жан Урбэн, а немного спустя, Ауэр фон Вельсбах сообщили, что в иттербиевой земле есть еще две новые земли, одна из которых содержит элемент лютеций («*Lutetium*» — старинное латинское название Парижа), а другая — элемент неoitтербий (*Neoytterbium*). Вельсбах назвал эти же элементы соответственно кассиопеем («*Cassiopeium*», от созвездия Кассиопеи) и альдебаранием («*Aldebaranium*» — от названия крупной звезды). Эти названия просуществовали некоторое время, кассиопий вообще встречался в советских учебниках по химии еще до середины XX века, но появлялся эпизодически, и такая ошибка была связана с использованием уже устаревших источников.

В 1914 г. Международная комиссия по атомным весам вынесла решение принять для элемента № 71 название лютеций, а для элемента 70 — иттербий.

Так в начале XX века почти все члены редкоземельной семьи были обнаружены и описаны...

### **Заключение.**

Итак, к 1914 году были открыты 16 элементов:

Вначале ячейка под номером 61 была незаполненной, в дальнейшем это место занял прометий, выделенный из продуктов деления урана и ставший 15-м членом семейства лантаноидов и 17-м редкоземельным металлом. Прометий является одним из четырёх нетрансурановых элементов, полученных искусственным путем, при этом он не является актиноидом. История открытия прометия связана с чешским ученым Богуславом Браунером.

После работ английского химика-теоретика Генри Мозли в периодической системе оказалось, что в ряду редкоземельных элементов между неодимом и самарием отсутствует элемент с порядковым номером 61. Выявленный пробел вызвал небывалый интерес у ученых. В апреле 1926 года американские химики Джеймс Гаррис, Лео Интема и Джим Гопкинс открыли элемент иллиний (он был назван в честь штата Иллинойс), который вскоре примкнул к остальным ошибочно открытым элементам.

Богуслав Браунер откликнулся на это сообщение, заявив, что еще в 1880-х он убедился, что по целому ряду признаков «пробелу» между неодимом и самарием соответствует неизвестный элемент. Далее Браунер указывал: впервые он обнаружил предположение о наличии «пробела» в 1902 г., в докладе перед Богемской академией наук в Праге. Но на его выступление не обратили должного внимания, затем была проигнорирована и опубликованная в 1924 году работа чешского химика.

Однако спустя многие годы при разборе архивов Браунера на полях тетради, где была нарисована периодическая таблица элементов, была найден текст, написанный лично химиком: «61 ist das von mir 1902 vorhergesagte fehlende Element!», что в переводе означает следующее: «61 – это предсказанный мною в 1902 г. недостающий элемент!». Таким образом, личный знакомый Менделеева, не раз гостивший у российского химика, стал вторым после Дмитрия Ивановича, кто верно предсказал существование неизвестного редкоземельного элемента. Хотя именно Менделеев в свое время предложил заняться молодому чешскому ученому подробным изучением свойств элементов в зависимости от их атомного веса, что в итоге и привело последнего к верному прогнозу.

Элемент № 61 открывали, закрывали и вновь открывали много раз. Но в 1947 году была поставлена точка: американские исследователи Маринский, Гленденин и Кориэлл действительно нашли его среди продуктов, образующихся в ядерном реакторе. Последний лантаноид и последний редкоземельный элемент получил свое названия в честь подарившего людям огонь Прометея – «прометиум».

Открытием прометия завершился удивительная история длиной в 160 лет. И как говорил сам Урбэн, после того как совершил 15 000 кристаллизаций для выделения лютеция, история открытия редких земель – «море ошибок и истина в нем тонула». Но великие химики трех веков справились и подарили миру 17 новых элементов, изучение необычных и, подчас уникальных, свойств которых ведется и по сей день.

## **Список использованной литературы**

1. Evans C. H., Episodes From The History Of The Rare Earth Elements.
2. Михаил Бондарь, Удивительные истории редких земель, <http://rareearth.ru/ru/pub/20130522/00008.html>
3. Семнадцать элементов: редкоземельные металлы, <http://www.nat-geo.ru/science/35069-semnadtsat-elementov-redkozemelnye-metally/>