

**Marcin Karas**  
Instytut Filozofii UJ  
ORCID 0000-0002-2288-9512

## Z historii odkrycia pierwiastków ziem rzadkich

### On the History of Discovery of the Rare-Earth Elements

With reference to the existing literature, the article reviews the history of discovering rare-earth elements (lanthanides) from the late 18<sup>th</sup> to the mid-20<sup>th</sup> century. By outlining the main stages of this story, the author analyzes biographies of chemists, presents the geography of discoveries and the development of analytical methods in inorganic chemistry. The text also mentions the scientific errors and disputes between scholars. From the perspective of the philosophy of science, this history is an important example of the mutual relationship between empirical knowledge and its theoretical justification in science.

**Keywords:** philosophy of science, history of chemistry, lanthanides, rare-earth elements, transition metals, biographies of chemists

**Słowa kluczowe:** filozofia nauki, historia chemii, lantanowce, metale ziem rzadkich, metale przejściowe, biografie chemików

Dzieje odkrycia i wydzielenia lantanowców, a szerzej – pierwiastków ziem rzadkich, z minerałów rozproszonych po świecie należą do najciekawszych poszukiwań i odkryć w historii nowożytnej chemii nieorganicznej. Badania te trwały blisko sto pięćdziesiąt lat, angażując specjalistów z kilku krajów (głównie Europy Zachodniej), rozwijających najnowsze, często pionierskie metody badań. Obok aspektu czysto historycznego, a także oprócz znaczenia tych odkryć dla współczesnej wiedzy, techniki i technologii chemicznej, poszukiwanie, odkrycie i poznawanie tych metali oraz ich związków ma istotne znaczenie dla metodologii badań chemicznych, a nawet dla filozofii i metodologii nauki, która rozważa i opisuje kluczowy dla rozwoju wiedzy problem wzajemnych, obustronnych relacji pomiędzy modelem teoretycznym (układ okresowy pierwiastków, model atomu) a jego praktycznym, empirycznym potwierdzeniem (nowe metale i ich związki), a także pomiędzy odkryciem i jego wyjaśnieniem. Czynniki spekulatywny odgrywał w tej historii ważną rolę.

Pierwiastki ziem rzadkich, zwłaszcza te mniej rozpowszechnione, są ukryte. Często w jednym mineralu obok głównego składnika znajdują się niewielkie domieszki kilku, albo nawet kilkunastu innych o podobnych własnościach fizycznych

i chemicznych<sup>1</sup>. Wieloletnie badania przyniosły nie tylko nowe odkrycia (minerał jednego pierwiastka okazywał się złożony z kilku), lecz ukazały też logikę naukowego odkrycia. Prace te wymagały od badaczy sporej pasji i motywacji, będących podstawą współczesnej wiedzy naukowej.

## Uwagi wstępne

W tym artykule prześledzimy kilka powiązanych zagadnień: historię, geografię i metodologię odkryć; omówimy biografie zaangażowanych w badania uczonych, ich powiązania i wzajemne spory. W ujęciu chronologicznym będziemy omawiać badania, które pozwoliły stopniowo wyodrębnić, poznać i nazwać 16 blisko ze sobą spokrewnionych i występujących razem (za wyjątkiem prometu) pierwiastków przejściowych, a więc skand, itr oraz 14 lantanowców (metale *f*-elektronowe 6 okresu) od lantanu ( $Z=57$ ) do lutetu ( $Z=71$ ) z nieznanymi dotąd minerałów (głównie gadolinitu, cerytu, monacytu, samarskitu) odkrytych głównie w Skandynawii<sup>2</sup>. Celem niniejszej analizy jest zebranie najważniejszych informacji zawartych w literaturze przedmiotu i ujęcie ich w kontekście filozofii nauki, a więc wyodrębniając pewne wątki metodologiczne, którymi kierowali się uczeni.

Pierwiastki ziem rzadkich są metalami, można więc mówić o metalach ziem rzadkich. Określenie „ziemia” oznacza historycznie tlenek metalu, który daje się wyodrębnić przez rozkład, redukcję z minerału, w którym występuje. W języku angielskim mówi się o *rare earth elements* (REE) albo *rare earth metals* (REM), po niemiecku są to *Die Seltene Erden*, a po francusku *les terres rares*. Nazwa łacińska brzmi *elementa rara terrena*, *terra rara* (TR). Gdy omawia się ogólnie własności albo występowanie wszystkich lantanowców, wówczas można się też posłużyć wygodnym skrótem Ln. Patron grupy, pierwiastek lantan, wywodzi swą nazwę od greckiego *lanthanein* (ukrywać się), ponieważ ukrywa się w innych związkach, w wypadku lantanu – w związkach ceru. Nazwa całej grupy jest słuszna: lantanowce ukrywają się przed badaczami w rozproszeniu i są wzajemnie wymieszane w rzadkich minerałach.

Odkrycia lantanowców postępowały powoli i rozgałęziały się przez całe stulecie, niczym rosnące drzewo (a raczej dwa drzewa: pierwiastki grupy cerytowej i itrowej). Proces badawczy przebiegał zasadniczo w następujący sposób: badano nieznaną minerał, znajdowano w nim nieznaną pierwiastek, wyodrębniano jego związki, np. siarczany, azotany, węglany, tlenki (ziemie) czy wreszcie sam metal w postaci proszku i w końcu w formie metalicznej. Po jakimś czasie od odkrycia, gdy osiągnięto większą precyzję narzędzi badawczych, domniemany pierwiastek okazywał się mieszaniną przynajmniej dwóch różnych pierwiastków. Po rozdzieleniu tej mieszaniny jeden lub oba składające się na nią pierwiastki również dawały się dalej rozłożyć na co najmniej dwa różne pierwiastki. Liczba poznanych metali ziem rzadkich wzrosła od dwóch do 15, a ostatni (promet, liczba

1 Zob. „Różnice w konfiguracji elektronowej występują w dość głębokich powłokach elektronowych i dlatego lantanowce są bardzo do siebie podobne pod względem chemicznym”, R.B. Heslop, P.L. Robinson, *Chemia nieorganiczna*, tłum. I. Majchrowa, Warszawa 1964, s. 489.

2 Ogólnie o skandowcach i lantanowcach zob. W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1959, s. 565–578.

atomowa  $Z=61$ , który nie ma stabilnych izotopów) został wytworzony sztucznie i wyodrębniony w czystej postaci już w epoce rozwoju badań jądrowych w połowie XX w.

Zastosowanie nowych metod jakościowej analizy chemicznej ujawniało coraz to większe bogactwo w świecie ziem rzadkich. Nowe metody separacji zbliżonych do siebie pod względem chemicznym substancji występujących zawsze razem, podczas wieloletniego wysiłku badaczy, pozwalały rozdzielać różne ziemie rzadkie i badać ich własności. W miarę postępujących odkryć nadawano im nazwy, zwykle na cześć miejsca odkrycia, nazwiska odkrywcy lub dla uczczenia regionu, państwa albo miasta, w którym prowadzono badania.

Główną rolę w tej historii odegrały dwa minerały, gadolinit i ceryt, oraz cztery państwa: Szwecja, Niemcy, Szwajcaria i Francja. Zasadnicza część tej historii rozegrała się w XIX w. Genealogia poznawania ziem rzadkich daje się w skrócie podzielić na dwie grupy: ziemie itrowe (9 metali) oraz ziemie cerytowe (7 metali). Stopniowe rozgałęzianie się tych dwóch grup doprowadziło do poznania ostatecznie aż 16 pierwiastków: wszystkich 14 lantanowców, skandu oraz itru (skandowce należą do trzeciej grupy układu okresowego). Wszystkie są zaliczane do metali przejściowych.

Krótko mówiąc, dzieje przebiegały w następującym porządku: z minerału iterbitu wyodrębniono itr. Itr okazał się zawierać jeszcze terb i erb. Erb z kolei zawierał erb i iterb. Z erbu wyodrębniono jeszcze holm i tul. Holm zawierał natomiast ponadto dysproz. Iterb nie był czysty, gdyż okazał się mieszaniną iterbu i lutetu. Wykryto w nim jeszcze skand<sup>3</sup>.

Ceryt to minerał, w którym jest obecny głównie cer. Oprócz ceru został w nim jednak znaleziony także lantan. Później w składzie lantanu ujawnił się domniemany dydym („bliźniak” lantanu), rozdzielony następnie na dwa różne pierwiastki, prazeodym („zielony bliźniak”) i neodym („nowy bliźniak”). W dydymie oprócz tego był ukryty samar, natomiast w samarze odnaleziono jeszcze gadolin oraz europ.

Skoncentrujemy się na chemikach, którzy przyczynili się do ich odkrycia, opiszemy niektóre własności tych pierwiastków i ich związków. Poszukiwania nowych pierwiastków i badania ziem rzadkich związane były z błędami: pojawiła się np. koncepcja meta-pierwiastków oraz zgłaszane były odkrycia pierwiastków nieistniejących (dydym, celt). Rola błędu w nauce często była twórcza: efektem ubocznym błędów były nowe odkrycia i uporządkowanie wiedzy. Kilka omawianych metali nie należy do grupy lantanowców, lecz były odkryte przy okazji badań nad ziemiami rzadkich i dlatego trzeba o nich również wspomnieć, gdy rozważamy historię tej grupy (skand i hafn).

## Stan badań

Literatura na temat historii chemii ziem rzadkich jest stosunkowo nieliczna i rozproszona w różnych książkach i artykułach. Dominują krótkie wzmianki i omówienia, będące fragmentami opracowań poświęconych innym zagadnieniom. Ze względu na znaczenie tej problematyki warto zebrać najważniejsze ogniwa z łańcucha tej ciekawej historii w jed-

3 Trzeba uważać, aby nie pomylić minerału gadolinitu z pierwiastkiem gadolinem, minerału iterbitu z pierwiastkiem iterbem, metali erbu z terbem (i zamiany tych nazw w XIX w.).

nym miejscu i dokonać całościowej, przeglądowej refleksji nad dziejami lantanowców w historii chemii nieorganicznej.

W Polsce mamy krótką listę publikacji o historii metali ziem rzadkich. O lantanowcach możemy naliczyć zasadniczo tylko kilka książek, które niewiele miejsca poświęcają dzięjom odkrycia tych pierwiastków<sup>4</sup>. Wśród publikacji zagranicznych istnieje kilka dzieł syntetycznych<sup>5</sup>. Można wykorzystać również artykuły publikowane przez odkrywców w czasopiśmie naukowych, przede wszystkim w ciągu XIX i XX w.

### Początek historii w Skandynawii

Pod koniec XVIII w. oficer artylerii armii szwedzkiej, porucznik Carl Axel Arrhenius (1757–1824), stacjonujący w twierdzy na terenie powiatu Vaxholm, zainteresował się tamtejszą kopalnią (kamieniołomem) minerałów krzemianowych położoną w małej wiosce Ytterby, 27 km na północny wschód od Sztokholmu. Oficer ów ukończył studia chemiczne w stolicy, a w armii zajmował się badaniami nad prochem strzeleckim (wówczas był to jeszcze proch czarny). Miał więc predyspozycje i przygotowanie do poszukiwań geologicznych. Podczas swego pobytu we Francji (1787–1788) poznał poglądy słynnego francuskiego chemika, Antoina Lavoisiera (1743–1794), późniejszej ofiary Rewolucji Francuskiej.

W kopalni w Ytterby (*Ytterby gruva*) Arrhenius znalazł w 1787 r. wyjątkowo ciężki, czarny minerał (gęstość 4,20 g/cm<sup>3</sup>), nazwał go od tej miejscowości iterbitem i posłał do zbadania znanemu fińskiemu uczonemu Janowi Gadolinowi (1760–1852), pracującemu w mieście Turku (Åbo). Minerał ten został później (1800 r.) nazwany przez Martina Heinricha Klaprotha gadolinitem (krzemian itru, żelaza i berylu) na cześć tego chemika, który jako pierwszy poddał go analizie jakościowej i ilościowej. Ytterby leży na wyspie Resarö, wydobywanie kwarcu prowadzono tam od XVI do XX w. (1933 r.). Za sprawą odkrytego tam minerału (i jego stopniowo poznawanego składu) wioska stała się sławna w dziejach chemii i zawdzięcza jej swą nazwę aż cztery pierwiastki chemiczne: itr, iterb, erb oraz terb. Ich nazwy są różnymi modyfikacjami tej samej szwedzkiej nazwy Ytterby.

Gadolin pochodził ze stolicy i największego miasta Finlandii (wówczas pod rządami Szwecji), Turku, i był synem luterańskiego duchownego Jakuba, biskupa tego miasta, wykładowcy teologii, fizyki i astronomii<sup>6</sup>. Kończący studia doktorat, poświęcony badaniom nad żelazem (*De analysi ferri*), uzyskał na uniwersytecie w Uppsali (1781 r.). W 1790 r. został członkiem Szwedzkiej Akademii Nauk. Od 1797 r. był profesorem w Turku i wydał pierwszy w Skandynawii podręcznik nowoczesnej chemii (używany następnie przez kilkadziesiąt lat). Badał procesy spalania różnych ciał. Za swoje osiągnięcia uzyskał tytuł szlachecki i dwa wysokie odznaczenia państwowe. Zebrał bibliotekę liczącą ponad 3600 książek. W 1827 r. wielki pożar w Turku (największy pożar w historii Skandynawii, 27 ofiar

4 W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, Warszawa 1987, bibliografia na s. 163–164. Sporo informacji z historii chemii możemy znaleźć w literaturze popularnonaukowej, zob. I. Eichstaedt, *Księga pierwiastków*, Warszawa 1966; B. Wadwicz, *Galeria pierwiastków*, Warszawa 1974.

5 *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, red. C.H. Evans, Dordrecht 1996; M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Easton 1960, s. 695–727.

6 P.B. Dean, K.I. Dean, *Sir Johan Gadolin of Turku: The Grandfather of Gadolinium*, „Academic Radiology” t. 3, 1996, s. 165–169.

śmiertelnych, 11 000 ludzi pozbawionych domu) zniszczył jego prywatne laboratorium wraz z bogatą kolekcją minerałów.

### Pierwsze badania nad iterbitem

Gadolin przystąpił w 1792 r. do analizy iterbitu w laboratorium uniwersyteckim w Turku<sup>7</sup>. W tych czasach chemicy znali tylko siedem substancji złożonych (tlenków) zwanych ziemiami (m.in. krzemionkę, wapno palone, glinę, talk oraz baryt)<sup>8</sup>. W chemii nie obowiązywała już fałszywa, nowożytna koncepcja flogistonu (Johanna Bechera i Georga Stahla), w myśl której tlenek jest substancją prostą, a metal wchodzący w jego skład – substancją złożoną z pierwiastka i ognistego flogistonu, który wydziela się podczas spalania<sup>9</sup>. Chcąc przeprowadzić analizę danej ziemi, należało ją zatem poddać redukcji celem wyodrębnienia metalu i porównania jego właściwości z innymi znanymi metalami. W tej epoce nikt jeszcze nie wiedział, czym są lantanowce ani ile ich jest. Łącznie znano wówczas tylko 27 pierwiastków<sup>10</sup>.

Gadolin opublikował wyniki swojej analizy w artykule wydanym w dwóch wersjach językowych: po szwedzku (1794 r.) i po niemiecku (1796 r.)<sup>11</sup>. Analiza ilościowa minerału wykazała, że iterbit zawiera 31% krzemionki, 19% tlenku glinu, 12% tlenku żelaza oraz 38% nieznanego tlenku (itru). Chemik roztwarzał minerał w kwasach, topił z saletrą i boraksem, badał skład i barwę roztworów i uzyskanych za pomocą amoniaku osadów. Mówiąc językiem współczesnym, działając na próbkę kwasem solnym i azotowym, chemik oddzielił nierozpuszczalną krzemionkę, a do roztworu przeprowadził jony żelaza, berylu i itru. Za pomocą węgla potasowego wydzielił następnie żelazo i beryl, a z otrzymanego roztworu węgla itrowego wytrącił amoniakiem wodorotlenek itrowy. Dodając z kolei do pierwszego roztworu (w kwasach) żelazocyjanek potasowy, wytrącił żelazo w postaci błękitu pruskiego (związek znany od 1709 r., odkryty przez Johanna Konrada Dippela). Z pozostałego roztworu oddzielił beryl wodorotlenkiem potasowym i kwasem siarkowym jako krystaliczny afun potasowo-berylowy. W osadzie uzyskał znów wodorotlenek itrowy. Wyprażony w płomieniu dmuchawki wodorotlenek pozostawiał biały proszek tlenku itru, który już się nie topił (temperatura topnienia 2410°C). Tlenek w reakcji z różnymi kwasami dawał przezroczyste i bezbarwne roztwory soli itru. Amoniak wytrącał z nich znów osad wodorotlenku.

Przeprowadzone analizy pozwoliły uznać, że własności nowej, białej ziemi przypominają ziemię afunową (tlenek glinu) i ziemię wapniową (tlenek wapnia). Gadolin skromnie

7 P. Pyykkö, O. Orama, *What did Johan Gadolin actually do?*, [w:] *Episodes from the History*, s. 1–12.

8 Lavoisier wymienił w 1789 r. te pięć ziem wśród 33 znanych wówczas pierwiastków i domyślał się, że są tlenkami metali.

9 H.E. Fierz-David, *Historia rozwoju chemii*, tłum. J. Sawlewicz, Warszawa 1958, s. 206–245.

10 Jeżeli chodzi o metale przejściowe, znano ich wówczas 19 (oczywiście nie pod tą nazwą): miedź, srebro, złoto, żelazo, rtęć, ołów, cynk, bizmut, platynę, kobalt, nikiel, magnez, mangan, chrom, molibden, wolfram, cyrkon, uran i tytan. Zob. J. Emsley, *Chemia. Przewodnik po pierwiastkach*, tłum. S. Klosowicz, Warszawa 1997, s. 235.

11 J. Gadolin, *Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden*, „Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen” t. 1, 1796, s. 313–329.

podsumował, że potrzebne są dalsze badania innych uczonych, aby rozstrzygnąć, czy w składzie badanej ziemi są jeszcze zawarte inne substancje.

W 1797 r. szwedzki chemik Anders Gustaf Ekeberg (1767–1813) potwierdził wyniki badań Gadolina, gdy otrzymał od Arrheniusa większą próbkę iterbitu. Zdaniem Ekeberga nowa ziemia, nazwana przez niego itrią (Ytterjord, Yttria) stanowiła 47,5% minerału (dziś wiemy, że iterbit ma skład  $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ). Od tego określenia pochodzi dzisiejsza nazwa metalu – itr ( $Z=39$ , symbol chemiczny: dawniej Yt, obecnie Y). Szwedzki uczyony otrzymał także kryształy siarczanu i octanu itrowego. Zauważył, że otrzymane związki są słodkie, podobnie jak sole ołowiu (octan ołowiu – tzw. cukier ołowiany), chociaż łagodniejsze w smaku, o własnościach ściągających (*sträv och adstringent*). Metaliczny itr otrzymał Friedrich Wöhler (1800–1882) w 1828 r.

## Odkrycie ceru

Minerał ceryt  $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{SiO}_4)_6)$  stał się podstawą do odkrycia drugiej gałęzi lantanowców, ziem cerytowych. Badania nad tym minerałem rozpoczęły się w połowie XVIII w., również w Szwecji<sup>12</sup>. Podjął je mineralog Axel Fredrik Cronstedt (1722–1765), który urodził się w prowincji Sudermania na południu kraju. Studiował na uniwersytecie w Uppsali jako wolny słuchacz (1738–1743), a później w szkole górniczej. Prowadząc badania nad różnymi minerałami, odkrył nikiel (1751 r.). W 1753 r. został członkiem Królewskiej Akademii Nauk.

W 1751 r. w sprawozdaniach Akademii Nauk Cronstedt opisał odkrycie ciężkiego minerału (*tungsten*), który znalazł w dwóch miejscowościach, Bispberg koło Sätter i w kopalni Nya Bastnäs w pobliżu Riddarhyttan w południowej Szwecji. Zdaniem odkrywcy minerał miał zawierać cynk, miedź i bizmut. W 1782 r. młody chemik i właściciel kopalni, Wilhelm Hisig (gdy uzyskał szlachectwo, zmienił nazwisko na Hisinger), przesłał czerwony minerał z Bastnäs do analizy Carlowi Wilhelmowi Scheelemu (1742–1786), który badał już związki pierwiastka, nazywanego później wolframem albo tungstenem. Scheele nie znalazł w nim jednak wolframu, lecz – jak sądził – krzemionkę, glin i żelazo. Inny uczyony, Hiszpan Fausto de Elhuyar (1755–1833), który odwiedził wówczas północną Europę, także nie odkrył nowych substancji w ciężkim kamieniu z Bastnäs, uważał natomiast, że minerał zawiera krzemionkę, wapń i żelazo. Błędy te wynikały z niedoskonałych metod analizy, gdyż domniemane ziemie glinu i wapnia były w istocie tlenkiem nowego pierwiastka (ceru).

W 1803 r. Hisingera odwiedził w regionie Västmanland Jan Jakub Berzelius (1779–1848), prowadzący badania nad ciężkimi minerałami z różnych stron Szwecji. Berzelius, wybitny szwedzki chemik, urodził się w rodzinie nauczyciela w południowej Szwecji i studiował medycynę na Uniwersytecie w Uppsali (1796–1801), gdzie jednym z jego profesorów był odkrywca tantalu, Anders Gustaf Ekeberg. Już podczas studiów pracował jako praktykant w aptece i w najstarszym szwedzkim uzdrowisku Medevi nad jeziorem Wetter, gdzie prowadził badania nad tamtejszą wodą mineralną (szczawa żelazista). Zainteresował

12 J. Trofast, *The Discovery of Cerium - a Fascinating Story*, [w:] *Episodes from the History*, s. 13–36.

się elektrochemią i zbudował własną wersję ogniwa galwanicznego. W 1802 r. został lekarzem, a następnie podjął pracę w laboratorium założonym przez Wilhelma Hisingera. W 1807 r. był już profesorem chemii w Instytucie Karolinska (uczelnia medyczna w pobliżu Sztokholmu), a rok później członkiem Królewskiej Akademii Nauk. Zmarł w Sztokholmie. Znany jest jako odkrywca krzemu, selenu i toru. Jego uczniowie odkryli również lit, lantan i wanad. Bogactwo świata metali przejściowych stopniowo stawało się znane. Badania Berzeliusa i Hisingera dowiodły różnic w składzie itrii i kamienia z Bastnäs. Uczniowie prowadzili więc dalsze analizy w Sztokholmie, zimą 1803/4 r. Gdy okazało się, że minerał z Bastnäs zawiera nieznaną dotąd tlenek, zaproponowano nazwać nowy pierwiastek od nazwy miejscowości – bastium, szybko jednak przyjęła się nazwa cer nadana na cześć odkrytej w 1801 r. planetoidy Ceres. Minerał zawierający cer konsekwentnie nazwano cerytem. Wkrótce ci sami dwaj chemicy za pomocą redukcji węglem drzewnym otrzymali metaliczny cer w postaci czarnego proszku. Odkrycie zostało rychło ogłoszone w kilku europejskich czasopismach chemicznych. Badania nad cerem prowadził w Berlinie w tym samym czasie również niemiecki uczonec Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), którego uważa się za niezależnego odkrywcę ceru.

Klaproth pochodził z Saksonii-Anhalt, był synem krawca i od szesnastego roku życia zajmował się głównie aptekarstwem w różnych dużych miastach niemieckich. W latach 1810–1817 był profesorem nowego Uniwersytetu w Berlinie. Jako znany chemik zajmował się licznymi pierwiastkami: odkrył uran (w blendzie smolistej) i cyrkon, badał tytan, tellur, beryl, związki strontu, chromu i potasu. Rozwinął różne techniki analityczne, szeroko stosował wagę w badaniach chemicznych, był zwolennikiem poglądów Lavoisiera. Badania prowadzone w swej aptece opisał w 84 artykułach naukowych. Należał do kilku towarzystw naukowych. Rywalizacja o pierwszeństwo w odkryciu ceru spowodowała długotrwały konflikt Berzeliusa i Klaprotha.

### **Carl Mosander – odkrywca nowych pierwiastków: lantanu, tzw. dydymu, erbu i terbu**

Dalsze analizy składu gadolinitu i cerytu były prowadzone w ciągu XIX w. Szczególnie zasługi na tym polu położył szwedzki uczonec Carl Gustaw Mosander (1797–1858)<sup>13</sup>. Urodził się w Kalmarze i był synem Izaaka, kapitana żeglugi morskiej. Po ukończeniu szkoły przeniósł się do Sztokholmu. W stolicy monarchii rozpoczął naukę w aptece *Pod Sową* jako praktykant (egzamin aptekarski zdał w 1817 r.). Interesował się też medycyną (w latach 1820–1824 studiował chirurgię). W 1832 r. zastąpił swego mistrza, Berzeliusa, na stanowisku profesora chemii i farmacji w Instytucie Karolińskim. Opublikował 62 artykuły, ale tylko siedem z zakresu chemii. W 1833 r. został członkiem Królewskiej Akademii Nauk. Zmarł na wyspie Lovön (15 km na zachód od Sztokholmu). Prace Mosandera nad ziemiami rzadkich zaczęły się w 1825 r., gdy Berzelius zlecił swemu uczniowi badania nad siarczkiem ceru. W reakcji z chlorem siarczek przechodził w bezwodny chlorek ceru, który dał się łatwo zredukować parami wapnia do wolnego metalu. Okazało się, że metaliczny cer jest bardzo reaktywny: wodę rozkładał nawet w temperaturze jej zamarzania. Podczas

13 L. Tansjö, *Carl Gustaf Mosander and his Research on Rare Earths*, [w:] *Episodes from the History*, s. 37–54.

wykładu wygłoszonego w Sztokholmie w 1832 r. Mosander ogłosił, że tlenek ceru zapewne zawiera jeszcze inny tlenek. Jesienią 1838 r. zbadał sporą ilość cerytu – jako odpadu powstałego przy zbieraniu kolekcji minerałów – i uzyskał z niej dużo (1,3 kg) podwójnej soli: siarczuanu potasowo-cerowego. Po pewnym czasie doszedł do wniosku, że obecny w związku nieznan metal ma inną wartościowość niż badany cer (IV). Wydzielił go zatem za pomocą chloru jako chlorek i z użyciem kwasu azotowego jako azotan. Cer wytrącał się jako tlenek na czwartym stopniu utleniania. Rozkładając te nowe sole Mosander uzyskał w listopadzie 1838 r. tlenek nowego pierwiastka. Swoje odkrycie zachował na razie dla siebie.

W okresie Bożego Narodzenia 1838 r. Berzelius otrzymał 5 mg jakiegoś tlenku od Axela Erdmanna z Falun, który badał minerały z Brevik w Norwegii. Wtedy Mosander ujawnił swoje odkrycie i jeden gram swojego tlenku. Gdy Berzelius przekonał się do wyników uzyskanych przez swego ucznia, wspólnie postanowili nazwać nowy pierwiastek lantan (La), czyli „ten, który się ukrywa” (w związkach ceru). Próbką Erdmanna okazała się natomiast mieszaniną znanych już substancji. Odkrycie Mosandera ogłoszono publicznie w 1839 r. Wkrótce chemik otrzymał siarczek lantanu, za pomocą chloru uzyskał bezwodny chlorek, który zredukował wapniem do metalu. Masa atomowa nowego metalu okazała się mniejsza niż ceru.

Prowadząc różne eksperymenty z bezbarwnym tlenkiem lantanu, Mosander doszedł niebawem do wniosku, że musi się w nim ukrywać jeszcze jakiś inny pierwiastek, gdy zaobserwował ceglano-czerwoną barwę, która zmieniała odcień w zależności od konkretnej próbki. W styczniu 1840 r. uczony za pomocą kilkunastu krystalizacji podzielił roztwór siarczuanu lantanowego na dwie frakcje. Podczas ogrzewania wodnego roztworu zaczęły krystalizować jasnofioletowe kryształy, później z roztworu zostały wydzielone kryształy białe. Kryształy jasnofioletowe po oczyszczeniu stały się czerwone. Z białych kryształów dał się otrzymać przez wytrącenie zasadą i ogrzewanie biały proszek tlenku lantanu. Kryształy czerwone Mosander przerobił tą samą metodą na szarozielony tlenek, który tworzył fioletowo-czerwone sole. Nowy pierwiastek „narodził się” w laboratorium wraz z lantanem, dlatego szwedzki uczony nazwał go dydymem (*didymos*, po grecku bliźniak). Otrzymane próbki były jeszcze mocno zanieczyszczone, w związku z czym uczony powstrzymał się od dokładniejszego opisywania ich własności fizycznych i chemicznych.

Mosander dopiero w 1841 r. poinformował o dydymie Berzeliusa, a rok później, wiosną 1842 r. w Sztokholmie – niemieckiego chemika Teodora Scheerera (1813–1875), profesora mineralogii i metalurgii (w Norwegii, a później w niemieckim Fryburgu), mającego doświadczenia w badaniach nad gadolinitem. W lipcu 1842 r. w Sztokholmie odbyło się międzynarodowe posiedzenie Skandynawskiego Towarzystwa Przyrodniczego (Skandinaviska Naturforskare-Sällskapet) z udziałem ponad 400 naukowców, na którym przewodniczący tej organizacji Berzelius, a także Mosander i Scheerer, przedstawili swoje badania prowadzące do odkrycia lantanu i dydymu. Za zgodą Mosandera Scheerer opisał następnie omawiane odkrycia w dwóch niemieckojęzycznych publikacjach (1842 r.). Prowadząc dalsze prace, Mosander badał jesienią 1842 r. roztwory uzyskane z gadolinitu i innych, podobnych minerałów. Bezbarwne sole itru zawierały barwne domieszki. Szwedzki chemik wydzielił żółty tlenek, który tworzył fioletowe sole. W kwietniu 1843 r. stało się jasne, że tlenek itru zawiera jeszcze jeden, nieznan pierwiastek. Uczony wytrącał metodą frakcjonowania za pomocą amoniaku wodorotlenki z roztworu azotanów tych metali. Inną



metodą rozdziału było frakcjonowane wytrącanie szczawianów. Prażąc uzyskane wodoro-tlenki, otrzymał trzy odrębne tlenki trzech różnych pierwiastków. Berzelius potwierdził i opisał to odkrycie w raporcie rocznym z przeprowadzonych badań (*Arsberdttelse* za 1842 r.). Odkrywcy przypadł zaszczyt nazwania nowych pierwiastków. Dla białego tlenku, który tworzył bezbarwne sole i był głównym składnikiem badanej mieszaniny, Mosander zachował nazwę itr. Drugi tlenek (różowy) został nazwany tlenkiem terbu także od nazwy szwedzkiej miejscowości, gdzie pozyskiwano gadolinit. Tlenek terbu był oddzielany jako środkowa frakcja. Trzeci tlenek (lekkobrazowy) otrzymał zbliżoną nazwę erb. Prażony na powietrzu stawał się ciemnopomarańczowy. Wyniki tych wysiłków zostały opisane przez Berzeliusa w piątym wydaniu jego podręcznika chemii (*Lehrbuch der Chemie*, 1844 r.).

Podczas trzynastego posiedzenia Brytyjskiego Towarzystwa Rozwoju Nauk, które odbyło się w sierpniu 1843 r. w irlandzkim mieście Cork, Mosander ogłosił swoje niedawne odkrycia czterech nowych pierwiastków (La, Di, Tb, Er), po dwa w każdym z dwóch szwedzkich minerałów. Referat Mosandera odczytał jego szwagier, North Ludlow Beamish (1797–1872), oficer armii brytyjskiej<sup>14</sup>.

### Odkrycia rozgałęziają się w Szwecji, Francji i Szwajcarii

W połowie XIX w. znane było sześć lantanowców, z których cztery odkrył w Sztokholmie Carl Mosander. W dalszych odkryciach większy udział brali uczeni z innych krajów – badania nie były już domeną głównie uczonych skandynawskich. Ważne znaczenie w tej dziedzinie miało odkrycie analizy spektralnej emisyjnego widma promieniowania różnych substancji przez Gustava Kirchhoffa i Roberta Bunsena (1859 r.). Analiza spektralna przyniosła nowe metody analityczne: pozwoliła wykrywać minimalne ilości domieszkowych substancji obecnych w głównym związku, a także potwierdzać kierunek pracy wytyczany podczas krystalizacji i wytrącania osadów z roztworów: poszczególne frakcje można było na bieżąco analizować pod kątem zawartości różnych soli i odpowiednio zagęszczać wybrane frakcje. Dla wyjaśnienia porządku panującego w grupie metali ziem rzadkich i uzasadnienia ich zbliżonych własności oraz wspólnego występowania w skorupie ziemskiej istotne znaczenie miało odkrycie prawa okresowości (tablica pierwiastków Dymitra Mendelejewa), a także opisanie i rozwój strukturalny modelu atomu głównie w pracach Nielsa Bohra i Ernesta Rutherforda. Odkrycia laboratoryjne uzyskały tym samym wyjaśnienie teoretyczne (jak zmieścić w układzie Mendelejewa dodatkowe 14 pierwiastków następujących po lantanie).

Dymitr Mendelejew (1834–1907) urodził się w Tobolsku na Syberii jako syn dyrektora gimnazjum, dekabrysty i zesańca Iwana. Od 1849 r. mieszkał w Petersburgu. Studiował w Głównym Instytucie Pedagogicznym. Chorował na gruźlicę i po studiach wyjechał na kilka lat na leczenie na Krym. W 1857 r. powrócił do Petersburga. W 1865 r. pracował na Uniwersytecie w Petersburgu, gdzie prowadził wykłady z chemii teoretycznej i uzyskał doktorat na temat alkoholu. Od 1893 r. był dyrektorem Głównej Izby Miar i Wag, gdzie

14 C.G. Mosander, *On the New Metals Lanthanium and Didymium, Which Are Associated with Cerium; and on Erbium and Terbiun, New Metals Associated with Yttria*, „Report of the Thirteenth Meeting of the British Association for the Advancement of Science held at Cork in August 1843”, 1844, s. 25–32.

opracował państwowe normy dotyczące przemysłu spirytusowego. Badał złoża żelaza na Ukrainie, a także surowce naftowe. W 1882 r. otrzymał Medal Davy’ego od Towarzystwa Królewskiego w Londynie. W 1905 r. został członkiem Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk. W 1955 r. na jego cześć został nazwany syntetyczny, promieniotwórczy pierwiastek 101: mendelew z grupy aktynowców, odkryty w Berkeley w Kalifornii. Rozwijając refleksję wcześniejszych uczonych, w 1869 r. na posiedzeniu Rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego w Petersburgu Mendelejew ogłosił prawo okresowości i przedstawił układ okresowy obejmujący wszystkie 56 znanych wówczas pierwiastków<sup>15</sup>. Mendelejew przewidział wówczas także późniejsze odkrycie trzech nowych, których własności określił przez podobieństwo ze znanymi już pierwiastkami i nazwał je tymczasowo ekakrzem, ekaglin i ekabor – są to obecne znane german, gal i skand<sup>16</sup>.

Duński fizyk Niels Bohr (1885–1962) urodził się i mieszkał w Kopenhadze. Był synem profesora fizjologii, Christiana. W 1911 r. został doktorem, a w 1916 r. – profesorem Uniwersytetu w Kopenhadze. W 1913 r. przedstawił kwantowy planetarny model atomu wodoru, zbudowanego z jądra atomowego i elektronu krążącego na orbicie zgodnej z jego momentem pędu. Model ten był później rozwijany w ramach mechaniki kwantowej. Za swoje badania otrzymał Nagrodę Nobla z fizyki w 1922 r.

Rozwój nowych metod analitycznych, głównie w drugiej połowie XIX w., spowodował, że różne prace toczyły się równolegle, w Niemczech, Austrii, Francji, Szwecji i Stanach Zjednoczonych. Z tego powodu kilka pierwiastków ziem rzadkich ma kilku niezależnych odkrywców. W badaniach minerałów ziem rzadkich nowymi metodami zasłużył się szwajcarski chemik, Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), który urodził się i zmarł w Genewie<sup>17</sup>. Uzyskał obywatelstwo francuskie, studiował w Paryżu (na politechnice i w szkole górniczej). W młodym wieku został profesorem chemii (1841 r.), następnie zaś mineralogii (1845 r.) na Akademii Genewskiej, która później stała się uniwersytetem. W 1886 r. został uhonorowany Medalem Davy’ego, był też członkiem licznych towarzystw naukowych. Zasłynął ustaleniem dokładnej masy atomowej 29 pierwiastków (w tym ceru, lantanu i dydymu), traktowanej jako wielokrotności masy atomowej wodoru. Wykazał, że odkryty przez niemieckiego uczonego Christiana Schöbeina ozon (1840 r.) nie zawiera (jak sądzono) azotu, lecz wyłącznie tlen (O<sub>3</sub>). Badania te potwierdził uczeń Marignaca, Jacques-Louis Soret.

Inny szwajcarski uczoney, Marc Delafontaine (1837–1911) poddał bliższej analizie (1864 r.) erb i terb, odkryte w Sztokholmie przez Mosandera. Podobne prace przeprowadził też Robert Bunsen w Heidelbergu (1866 r.) wraz z Johanem Bahrem (1815–1875). Chemicy roztwarzali gadolinit w kwasie solnym. Od otrzymanego roztworu oddzielali nierozpuszczalną krzemionkę, a następnie wytrącali osad kwasem szczawiowym. Osad ten roztwarzali w kwasie azotowym. Ziemie cerowe wytrącano jako siarczany, a później powtarzano wytrącanie szczawianów dopóki w analizie nie zniknie widmo dydymu. W roztworze uzyskanym za pomocą kwasu azotowego były obecne tylko ziemie itrowe. Roztwór był odparowywany, rozpuszczany w wodzie i poddawany krystalizacji. Najpierw wydzielały się kryształy azotanu erbu, itr zostawał w roztworze. W próbkach nie znaleziono terbu

15 R. Sołoniewicz, *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Warszawa 1986, s. 49–62.

16 A. Górski, *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Warszawa 1986, s. 52–87.

17 F. Szabadvary, C. Evans, *The 50 Years Following Mosander*, [w:] *Episodes from the History*, s. 55–66.

Mosandera. W badania te zaangażował się również szwedzki uczyony Per Teodor Cleve (1840–1905). Urodził się w Sztokholmie w rodzinie kupca o korzeniach niemieckich, a doktorat z chemii uzyskał na uniwersytecie w Uppsali (1868 r.), gdzie później pracował jako profesor. Pełnił także funkcję przewodniczącego Komitetu Noblowskiego ds. chemii. Zajmował się badaniami nad kompleksowymi związkami platyny. Podczas pobytu w Paryżu odwiedził laboratorium Charlesa Adolfa Wurtza. Dwukrotnie został odznaczony Medalem Davy’ego. Zdaniem Clevego brak było dowodów na zawartość terbu w gadolinicie. Delafontaine prowadził dalsze analizy (1865 r.) i uznał, że terb Mosandera jest tożsamy z erbem znalezionym przez Bunsena i Bahra, natomiast swój terb (który przejściowo chciał nazwać mosandrium) odkrył w mineralu samarskicie. W związku z tym zaproponował wzajemną zamianę nazw terbu i erbu. Zamiana ta przyjęła się w nauce, mimo że Marignac wykrył jednak obecność terbu Mosandera w gadolinicie. Widmo absorpcyjne terbu opisał w 1880 r. Soret. Podczas swoich badań Delafontaine ogłosił również niepotwierdzone przez innych odkrycie dwóch innych pierwiastków, które nazwał philippium (Pp) oraz decipium (Dp)<sup>18</sup>. Szwajcarski chemik poddał także analizie dydym i podejrzewał (1878 r.), że pierwiastek ten jest substancją złożoną, gdyż jego widmo różni się w zależności od tego, z jakiego minerału został wyodrębniony.

Dydymem zajmował się również francuski chemik i handlarz wina Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912). Urodzony w Akwitanii, w rodzinie hodowcy winorośli, ukończył politechnikę paryską, studiując m.in. pod kierunkiem pochodzącego z Alzacji uczonego, Charlesa Adolfa Wurtza (1817–1884), zasłużonego w badaniach z zakresu chemii organicznej. W Paryżu założył niewielkie prywatne laboratorium (1859 r.). Prowadził studia nad roztworami przesyconymi i krystalizacją roztworów. Osiągnął poważne rezultaty w badaniach 35 pierwiastków za pomocą analizy spektralnej w płomieniu palnika Bunsena. Dzięki tej metodzie, zastąpił jako odkrywca metalu pokrewnego z glinem, nazwanego galem (Ga) na cześć łacińskiej nazwy Francji i jej mieszkańców w czasach rzymskich (1875 r.). Pierwiastek ten został przewidziany niedawno przez Dymitra Mendelejewa (1871 r.) zgodnie z jego prawem okresowości pierwiastków chemicznych. Lecoq de Boisbaudran był członkiem zagranicznym brytyjskiego Royal Society (1888 r.), a także członkiem-korespondentem francuskiej Akademii Nauk. Zmarł w Paryżu. W 1879 r. Lecoq de Boisbaudran ogłosił odkrycie w mineralu samarskicie nowego pierwiastka, który nazwał samar (Sm)<sup>19</sup>. Na jego ślad Lecoq natrafił badając w Paryżu dydym. Gdy do roztworu soli dydymu dodał amoniak, wówczas przed dydymem wytrącił się osad innego pierwiastka. Analiza spektralna potwierdziła jego odrębność. Nazwa została utworzona od minerału znalezionego na Uralu, który nosi nazwę na cześć rosyjskiego geologa, kapitana Wasyla Samarskiego (1803–1870). Tlenek samaru jest żółto-biały.

Badając w Genewie erb, Marignac rozdzielił go na dwa pierwiastki (1878 r.). Pierwszy, którego sole mają różowe zabarwienie, nazywał nadal erbem (terb Mosandera), a drugi, o bezbarwnych związkach, nazwał iterbem (Yb, czwarty pierwiastek nazwany od tej

18 M. Fontani, M. Costa, M.V. Orna, *The Lost Elements. The Periodic Table’s Shadow Side*, Oxford 2015, s. 119–127.

19 P.E. Lecoq de Boisbaudran, *Recherches sur le samarium, radical d’une terre nouvelle extraite de la samarskite*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences” t. 89, 1879, s. 212–214.

samej szwedzkiej miejscowości Ytterby)<sup>20</sup>. Aby rozdzielić erb od iterbu, chemik działał kwasem sulfoksylowym na badany roztwór chlorku. Wytrącał się wtedy sulfoksyolat erbu, a odpowiedni związek iterbu pozostawał w roztworze. Marignac zauważył również, że widmo substancji zawartych w gadolinicie, samarskicie i cerycie dowodzi istnienia jeszcze jednego pierwiastka z grupy ziem rzadkich. Na cześć fińskiego patrona tego pierwszego minerału nazwał nowy metal gadolinem (Ga)<sup>21</sup>. Biały tlenek nowego pierwiastka chemik uzyskał w 1880 r. Czysty tlenek wydzielił Lecoq de Boisbaudran w 1886 r.

Szwedzki chemik, Lars Nilson (1840–1899) odkrył w gadolinicie jeszcze jeden pierwiastek, który nazwał skand (Sc), na cześć Skandynawii (1879–1880), przewidziany przez Mendelejewa (eka-bor), położony pomiędzy wapniem a tytanem<sup>22</sup>. Odkrycie to potwierdził Cleve (1879 r.). Sole skandu są białe. Cleve wydzielił jeszcze tul (zielony tlenek) i holm (brązowy tlenek) z erbu (1879 r.), gdy zauważył, że różne próbki tego pierwiastka mają różne masy atomowe. Tul otrzymał nazwę na cześć legendarnej północy (*Thule*), holm zaś został nazwany określeniem wziętym z łacińskiej nazwy Sztokholmu (*Holmia*), z którego pochodził Cleve<sup>23</sup>. Nad odkryciem holmu pracował niezależnie także Soret. W 1886 r. Lecoq de Boisbaudran poddał w Paryżu wyodrębniony niedawno holm dalszym badaniom analitycznym za pomocą wielokrotnych powtórzeń operacji wytrącania amoniakiem (32x) i za pomocą kwasu szczawowego (26x), kontrolując efekty metodą spektroskopową i fluoroscencyjną. W efekcie uzyskał nieznaną dotąd pierwiastek, który nie bez racji nazwał z grecka dysprozem (*dysprositos* – ten, którego ciężko zdobyć)<sup>24</sup>. Tlenek dysprozu jest biały, jego halogenki zaś są żółte.

Wśród badaczy ziem rzadkich znany jest także uczyony z Paryża, Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903). Po ukończeniu liceum im. Condorceta studiował na politechnice w Palaiseau pod Paryżem (departament Essonne), gdzie był uczniem m.in. J.B. Dumasa. Słynął ze swych badań spektroskopowych. Używał tej metody analitycznej również do poszukiwań pierwiastków ziem rzadkich. Potrafił uzyskać wysoką próżnię. Stracił oko wskutek wypadku w paryskim laboratorium, gdy podczas badań nad związkami azotu doszło do wybuchu żelaznego pojemnika. W 1898 r. współpracował z Piotrem Curie i Marią Skłodowską-Curie przy badaniach nad radem. Badając spektroskopowo widmo różnych próbek, odkrył w Paryżu europ (Eu). Odkrycie zostało ogłoszone w 1901 r. Uczony nadał nazwę temu pierwiastkowi na cześć naszego kontynentu<sup>25</sup>. Nowy pierwiastek został wykryty za pomocą frakcjonowania podwójnego azotanu samaru i magnezu. Tlenek europu jest biały. Demarçay prowadził także różne inne niedokończone badania nad mieszanina-

20 C. Marignac, *Sur l'ytterbine, nouvelle terre contenue dans la gadolinite*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 87, 1878, s. 578–581.

21 Idem, *Sur les terres de la samarskite*, „Archives des Sciences Physiques et Naturelles” seria 3, t. 3, 1880, s. 413–438.

22 L. Nilson, *Sur le poids atomique et sur quelques sels caractéristique du scandium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 91, 1880, s. 118–121.

23 P.T. Cleve, *Contributions to the Knowledge of Samarium*, Uppsala 1885.

24 P.E. Lecoq de Boisbaudran, *L'holmine (ou terre X de M. Soret) contient au mois deux radicaux métallique*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 102, 1886, s. 1003–1004; idem, *Sur le dysprosium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 102, 1886, s. 1005–1006.

25 E. Demarçay, *Sur un nouvel élément l'«europium»*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 132, 1901, s. 1484–1486.

mi ziem rzadkich<sup>26</sup>. W omawianym, krótkim okresie (1878–1901) we Francji, Szwajcarii i Szwecji zostało zatem odkryte aż siedem nowych pierwiastków z grupy lantanowców. Trzy zostały zbadane w Paryżu, po dwa w Genewie i Uppsali.

### Rozdzielenie bliźniaka na dwóch innych braci bliźniaków

Odkryty przez Mosandra pierwiastek dydym także okazał się mieszaniną dwóch pierwiastków. Odkrycie tego faktu historia przypisuje austriackiemu chemikowi, Carlowi Auerowi, baronowi von Welsbach (1858–1929), który urodził się w Wiedniu w rodzinie dyrektora drukarni cesarsko-królewskiej, Aloisa. Od 1878 r. studiował matematykę, chemię fizykę i termodynamikę na Uniwersytecie Wiedeńskim. Od 1880 r. uczył się dalej w Heidelbergu pod kierunkiem Roberta Bunsena. W 1882 r. uzyskał doktorat i rozpoczął prace w laboratorium prof. Adolfa Liebena nad pierwiastkami ziem rzadkich. Jako wynalazca koszulek żarowych do lamp gazowych (1895 r.) znalazł pierwsze zastosowania praktyczne dla związków lantanowców<sup>27</sup>. Badając iterb stosował frakcjonowaną krystalizację szczawianów.

W czerwcu 1885 r. Auer ogłosił na posiedzeniu Wiedeńskiej Akademii Nauk, że dydym składa się w istocie z dwóch odrębnych pierwiastków. W tym celu przeprowadził setki krystalizacji roztworów podwójnych azotanów amonowego i danego lantanowca. Każda taka krystalizacja wymagała jednego lub dwóch dni pracy. Wyniki potwierdziła analiza spektralna otrzymanych próbek. Zielone sole zostały nazwane związkami prazeodymu (Pr, „zielony bliźniak”), a różowego pierwiastka – związkami neodymu (Nd, „nowy bliźniak”). W 1890 r. niemiecki chemik Anton Bettendorf (1839–1902) z Bonn potwierdził odkrycie tych dwóch nowych pierwiastków. W literaturze chemicznej jeszcze przez dłuższy czas pisano jednak o pierwiastku dydymie, gdyż publikacja Auera na ten temat ukazała się w mało znanym wówczas czasopiśmie *Monatshefte für Chemie*.

Naukowym rywalem Auera był czeski uczyony Bohuslav Brauner (1855–1935), także uczeń Roberta Bunsena w Heidelbergu, profesor Uniwersytetu w Pradze od 1890 r. Zasugerował on, że pomiędzy neodymem a samarem jest miejsce dla jeszcze jednego metalu (1902 r.). Pierwiastkiem tym okazał się odkryty dopiero w 1945 r. radioaktywny promet. Badania nad dydymem prowadził podczas swego pobytu w Manchesterze w 1882 r. i był przekonany, że ten pierwiastek składa się z dwóch innych. Nie udało mu się jednak dokonać podziału, mimo że masa atomowa kolejnych próbek była różna, co sugerowało istnienie mieszaniny dwóch pierwiastków w różnych proporcjach. W drugiej połowie XIX w. poznano zatem łącznie dziewięć nowych lantanowców: Sm, Eu, Ga, Yb, Tm, Ho, Dy, Pr i Nd<sup>28</sup>.

26 A. Étard, *Notice sur la vie et les travaux d'Eugène Demarçay*, „Bulletin de la Société chimique de Paris” t. 31, 1904, s. I–VI.

27 *Österreichisches Biographisches Lexikon 1815–1950*, t. 1, Wien 1957, s.v. Carl Auer von Welsbach, s. 35.

28 J. Herzfeld, O. Korn, *Chemie der seltenen Erden*, Berlin 1901.

## Lutet i inne poszukiwania ostatniego w szeregu lantanowca

Jako ostatni występujący w przyrodzie pierwiastek ziem rzadkich został odkryty lutet ( $Z=71$ )<sup>29</sup>. W badaniach nad jego poznaniem brało udział kilku uczonych. Ważną rolę w tej historii odegrał Auer który na początku XX w. rozdzielił iterb na dwa nieznane pierwiastki, które nazwał aldebaran i kasiop.

Podobne prace prowadził w Paryżu młody francuski chemik Georges Urbain (1872–1938). Urodził się i mieszkał w Paryżu jako syn Wiktora Urbaina (1839–1907), inżyniera i nauczyciela fizyki. Jego brat August również został chemikiem. Ukończył paryską szkołę wyższą fizyki i chemii przemysłowej (*l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris*). Doktorat na temat ziem rzadkich uzyskał w 1899 r.<sup>30</sup> Pod kierunkiem Piotra Curie pracował nad badaniami z zakresu elektrochemii. W 1906 r. został zatrudniony w laboratorium Jeana Perrina. W 1908 r. uzyskał nominację profesorską na uniwersytecie paryskim. Później (1928–1938) pracował jeszcze w wyższej szkole chemicznej w Paryżu. Prowadząc badania nad lantanowcami Urbain rozwijał metodę rozdzielania podobnych chemicznie i fizycznie substancji przez frakcjonowaną krystalizację różnych soli tych metali. Podczas prac nad iterbem przeprowadził w 1907 r. około 15 000 powtórzeń takich operacji. W 1921 r. został członkiem Francuskiej Akademii Nauk<sup>31</sup>. Urbain przyczynił się do uporządkowania wiedzy na temat lantanowców. Wykazał m.in. fałszywość teorii brytyjskiego uczonego, sir Williama Crookesa (1832–1919), odkrywcy talu (Tl, 1861 r.), jakoby istniało kilka meta-pierwiastków, z których składają się wszystkie metale ziem rzadkich. Udowodnił ponadto, że pomiędzy samarem a holmem znajdują się tylko cztery pierwiastki (Eu, Gd, Tb, Dy). W 1898 r. rozpoczął badania nad ziemiami itrowymi, a od 1905 badał iterb uzyskany z minerału ksenotymu. Podobnie jak Auer używał metody frakcjonowanej krystalizacji, ale nie szczawianów, tylko azotanów. W poszczególnych frakcjach sprawdzał masę atomową pierwiastka obecnego w związku. W dniu 4 listopada 1907 r. przedstawił wyniki 800 krystalizacji na posiedzeniu Paryskiej Akademii Nauk. Ogłosił wówczas, że rozdzielił iterb na dwa pierwiastki: pierwszy nazwał neoiterbem (Ny, podobnie jak niedawno jeden składnik dydymu Auer nazwał neodydym – później krócej: neodym), drugi zaś lutetem (Lu)<sup>32</sup>.

Auer i Urbain prowadzili swe badania niezależnie, ale jednocześnie i przez wiele lat toczyli później spór o pierwszeństwo w odkryciu siedemdziesiątego pierwszego pierwiastka i nadaniu temu metalowi nazwy. Urbain wiedział o badaniach prowadzonych w Wiedniu, ale zarzucał Auerowi brak konkretnych dowodów uzyskanego odkrycia<sup>33</sup>. W styczniu 1909 r. Międzynarodowy Komitet Mas Atomowych uznał odkrycie Urbaina. Nie przyjęto tylko sugestii, aby iterb przemianować na neoiterb. Po tej decyzji wiedeński uczoney Franz Wenzel ogłosił, że już w 1906 r. Auer informował go o swoim odkryciu aldebarana i ka-

29 H. Kragh, *Elements no. 70, 71 and 72: Discoveries and controversies*, [w:] *Episodes from the History*, s. 67–89.

30 G. Urbain, *Recherches sur la séparation des terres rares*, Paris 1899.

31 W Polsce ukazała się książka G. Urbaina, *Podstawy naukowe chemii*, tłum. M. Karbowski, Warszawa 1936.

32 G. Urbain, *Un nouvel élément: Le lutecium, résultant du doublement de l'ytterbium de Marignac*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 145, 1907, s. 759–762.

33 Idem, *Sur le lutecium et le neoytterbium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 146, 1908, s. 406–408.

sjopa<sup>34</sup>. Sam Auer ogłosił w październiku 1909 r. na forum Akademii w Wiedniu, że ściśle wykazał istnienie dwóch niezależnych pierwiastków przed Francuzem, a brak dokładnego ustalenia ich mas atomowych nie ma znaczenia dla samego odkrycia<sup>35</sup>.

Trzecim chemikiem zaangażowanym w badania nad lantanowcami i rozdzielenie iterbu był angielski uczonej pracujący w Stanach Zjednoczonych Charles James (1880–1928)<sup>36</sup>. W wieku 15 lat założył własne laboratorium i korespondował ze szkockim chemikiem Williamem Ramsayem (1852–1916), odkrywcą gazów szlachetnych, który zdobył Nagrodę Nobla za 1904 r. James ukończył Uniwersytet w Londynie, a za Oceanem pracował na Uniwersytecie stanu New Hampshire w Durham. Ogłosił ponad 60 artykułów naukowych. W badaniach (najpierw nad pierwiastkami grupy cerowej, później itrowej) rozwinął metodę frakcjonowanej krystalizacji, prowadzoną w roztworach bromianów lantanowców<sup>37</sup>. Używał także roztworów podwójnych azotanów lantanowco-magnezowych – ten sposób rozdziłu pierwiastków został nazwany od jego imienia metodą Jamesa (*James method*), stosowaną odtąd aż do czasu wynalezienia wymiany jonowej w latach czterdziestych XX w. Stosował również metodę rozdziłu pierwiastków za pomocą frakcjonowanej hydrolizy azotanów. Zbadał liczne sole, również związki kwasów organicznych. Sporządził najobszerniejsze (do swych czasów) zestawienie współczynników rozpuszczalności bromianów lantanowców w wodzie. Wykazał liczne błędy dawniejszych badaczy. Zajmował się również przygotowaniem czystych preparatów i ustaleniem dokładnej masy atomowej tulu, samaru i itru. Oprócz chemii, interesował się także pszczelarstwem. Metodą frakcjonowanej krystalizacji latem 1907 r. wykrył złożoną naturę iterbu i wydzielił pierwiastek nazwany w Paryżu lutetem. Dowiedziawszy się o odkryciu Urbaina, zrezygnował z publikacji swoich rezultatów, wycofując się z rywalizacji o pierwszeństwo tego odkrycia.

Aby lepiej poznać dzieje ostatniego w kolejności lantanowca trzeba jeszcze wspomnieć nieudane próby otrzymania kilku innych, rzekomych pierwiastków oraz krótko przywołać dzieje odkrycia ostatniego (w kolejności poznania – poprzedni był ren) metalu występującego na Ziemi, który posiada trwałe izotopy (5), czyli hafnu ( $Z=72$ ). Hafn (grupa IV układu okresowego) nie należy już do lantanowców, gdyż ta grupa metali została zamknięta przez lutet. Hafn został odkryty w 1923 r. w Kopenhadze przez holenderskiego fizyka Dirka Costera i węgierskiego uczonego pochodzenia żydowskiego, George'a Hevesy'ego, przyjaciela Nielsa Bohra<sup>38</sup>. Jako pierwiastek IV grupy, spokrewniony z cyrkonem ( $Z=40$ ), hafn występuje zawsze w małych ilościach w minerałach cyrkonu. Nowy pierwiastek wykryto za pomocą analizy spektralnej prowadzonej w promieniowaniu rentgenowskim. Na cześć rodzinnego miasta Bohra został on nazwany hafnium (od łacińskiej nazwy Kopenhagi).

Urbain prowadził dalsze badania w Paryżu z wykorzystaniem analizy własności magnetycznych różnych próbek. Badając widmo emisyjne oraz podatność magnetyczną roztworu wydzielonego przez frakcjonowanie soli lutetu, uznał, że odkrył nowy pierwiastek ( $Z=72$ ), który postanowił nazwać celt (Ct) na cześć dawnych mieszkańców Galii. Poparł

34 F. Wenzel, *Zur Spaltung des Ytterbiums*, „Zeitschrift für anorganische Chemie” t. 64, 1909, s. 119–120.

35 C. Auer von Welsbach, *Zur Zerlegung des Ytterbiums*, „Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der kaiserliche Akademie der Wissenschaften. Abt IIb” t. 118, 1910, s. 507–512.

36 Zob. *Separation of Rare Earth Elements*, Durham 1999.

37 B.S. Hopkins, *The Scientific Work of Charles James*, „Journal of the Washington Academy of Sciences” t. 22, nr 2, 1932, s. 21–25.

38 G. von Hevesy, *Das Element Hafnium*, Berlin 1927.

go inni uczeni francuscy. Na jego rzecz zdawała się przemawiać odkryta przez Henry'ego Moseleya (1887–1915) spektroskopia rentgenowska, pozwalająca określić liczbę atomową pierwiastka. Angielski uczyony podjął badania próbki celtu, dostarczonej przez Urbaina, jednakże nie ogłosił drukiem wyników badań, gdyż poległ na froncie I wojny światowej pod Gallipoli, służąc w szeregach armii brytyjskiej. W sprawozdaniu Moseleya dla posiedzenia Stowarzyszenia Brytyjskiego w Sydney z września 1914 r. uczyony zaprzecza jednak istnieniu celtu w badanej próbce, w której odnalazł tylko widma rentgenowskie małej ilości iterbu i dużej części lutetu. Po I wojnie światowej Urbain wraz z fizykiem francuskim Aleksandrem Dauvillierem (1892–1979) doszli do wniosku, że mieszanina iterbu z lutetem zawiera jednak dwie bardzo słabe linie promieniowania charakterystyczne dla pierwiastka nr 72. Zdaniem Urbaina istnienie celtu zostało tym samym potwierdzone (1922 r.). Twierdzenia te poparł Rutherford, w ich treść wątpił natomiast Bohr. Międzynarodowy Komitet Pierwiastków Chemicznych pod przewodnictwem Urbaina nie uznał duńskiego odkrycia hafnu i w wydanym wtedy układzie okresowym pod nr 72 figurował celt z dwoma symbolami: Ct oraz Hf, aby podporządkować odkrycie germańskie temu rzekomo dokonanemu przez Francuza. W 1925 r. w USA ukazał się układ okresowy w którym z kolei pominięto pierwiastek nr 72.

Aby sprawdzić te odmienne opinie, w kwietniu 1923 r. dwaj duńscy uczeni, Hansen i Werner przeprowadzili w Instytucie Bohra w Kopenhadze badania spektroskopowe sporządzonych przez Auera próbek pierwiastka nazwanego przez austriackiego uczonego kasjopem oraz przeanalizowali wyniki innych badań tego pierwiastka, a także rezultaty prac Urbaina. Odkryli oni, że kasjop, celt i lutet są tym samym. Okazało się, że Urbain wyodrębnił w 1907 r. mieszaninę iterbu z niewielką zawartością lutetu, ogłosił odkrycie nowego metalu, jego drugie zaś, rzekome odkrycie (celt) z 1911 r. to ten sam pierwiastek lutet, bardziej oczyszczony. Te same wnioski przyniosły dalsze badania Hansena i Wenera: analiza podatności magnetycznej różnych próbek wykazała, że czystszy był lutet Auera, zwany przez niego kasjopem, niż ten otrzymany przez Urbaina w Paryżu. Czysty lutet jest diamagnetyczny, iterb zaś – paramagnetyczny, a więc różne mieszaniny tych pierwiastków wykazują odmienne własności magnetyczne. W wyniku tych badań i porównań pojawiły się głosy, aby pierwszeństwo w odkryciu siedemdziesiątego pierwszego pierwiastka przyznać Aeurowi. Chemicy byli podzieleni w zależności od narodowości: jedni przyjmowali kasjop, inni zaś lutet oraz ich odkrywców. W chemii rozegrała się tym samym I wojna światowa w miniaturze. Brauner wraz z Urbainem oskarżyli duńskich uczonych o przywłaszczenie sobie odkrycia siedemdziesiątego drugiego pierwiastka. Urbain uważał z kolei, że to Brauner, a nie Auer, rozdzielił dydym i widział w tym przypadku analogię do losów swoich badań nad lutetem i celtem w próbkach iterbu, nieuznanych w Niemczech i w Danii. W literaturze chemicznej dominuje współcześnie romańska, a nie germańska wersja tych wydarzeń: za odkrywcę lutetu uchodzi Urbain, podobnie jak została przyjęta nazwa przez niego zaproponowana. Auer jest uważany za niezależnego odkrywcę tego samego pierwiastka. Odnośnie hafnu zwyciężyła z kolei wersja germańska. W Stanach Zjednoczonych uznaje się jeszcze zasługi Charlesa Jamesa w badaniach nad lutetem.

W 1907 r. Auer rozpoczął także poszukiwania trzeciego pierwiastka w składzie iterbu, jednakże po czterech latach ogłosił, że badania te nie przyniosły rezultatu. W 1911 r. twierdził, że podzielił z kolei tul na dwa osobne pierwiastki, co miał potwierdzić metodą spektroskopową Józef Maria Eder w 1916 r. Zaproponowano, aby nowy metal nazwać



denebium (De), ale okazał się on mieszaniną iterbu z tulem<sup>39</sup>. W 1920 r. Eder ogłosił odkrycie jeszcze jednego pierwiastka, który miał się nazywać welsium na cześć Auera von Welsbacha. Wyniki te nie zostały później potwierdzone.

### Promet – ostatni brakujący lantanowiec

Jako ostatni pierwiastek z tej grupy został odkryty promet (Pm,  $Z=61$ ), który otrzymano sztucznie w Stanach Zjednoczonych w wyniku reakcji zachodzących w reaktorze jądrowym w 1945 r. Jako produkt rozpadu promieniotwórczych izotopów uranu promet występuje w śladowych ilościach w minerałach zawierających ten pierwiastek, w łącznej ilości kilkuset gramów na całej Ziemi. W odkrycie prometu było zaangażowanych trzech uczonych biorących udział w amerykańskim programie badań nuklearnych pod koniec II wojny światowej<sup>40</sup>. Zespół stanowili Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin oraz Charles D. Coryell. Jacob Marinsky (1918–2005) pochodził ze stanu Nowy York, w 1939 r. uzyskał licencjat z chemii na nowojorskim, stanowym Uniwersytecie w Buffalo. Brał udział w Projekcie Manhattan w latach 1944–1946, pracując w Clinton Laboratories, tajnym wojskowym ośrodku badawczym w bazie Oak Ridge w stanie Tennessee. W badaniach brał też udział Lawrence E. Glendenin (1918–2008), który pochodził ze stanu Michigan. W 1941 r. ukończył Uniwersytet w Chicago. Przez kilka lat pracował w laboratorium w Oak Ridge. W 1949 r. uzyskał doktorat w Massachusetts Institute of Technology (MIT), wydał sporo publikacji na temat chemii jądrowej. Trzeci uczyony, prof. Charles D. Coryell (1912–1971) uzyskał doktorat w 1935 r. w Kalifornii. Pracował jako lider grupy w Clinton Laboratories. Jego małżonka, Grace Mary, zasugerowała nazwę dla nowoodkrytego pierwiastka: patronem został mityczny Prometeusz, który wykradł ogień z Olimpu dla pożytku ludzkości. Po wojnie Coryell znalazł zatrudnienie w MIT i zajmował się chemią nieorganiczną oraz radiochemią.

Badacze z Clinton Laboratories, pracując przy drugim zbudowanym w historii reaktorze jądrowym X-10, rozwijali swoje umiejętności z zakresu chemii jądrowej pod kierunkiem dr. Davida N. Hume'a. Uчени zbadali efekty rozpadu jądrowego oraz skutki bombardowania atomów neodymu za pomocą neutronów. Wyniki ich tajnych badań mogły być ogłoszone dopiero po wojnie, a w ośrodku wojskowym mogli na razie uzyskać tylko awanse na wyższe stopnie. Z rozważań Moseleya (1914 r.) wynikało, że pomiędzy neodymem i samarem w układzie okresowym powinien znajdować się jeszcze jeden pierwiastek. Różni chemicy próbowali wyodrębnić go ze znanych w naturze ziem rzadkich za pomocą sprawdzonej metody frakcjonowanej krystalizacji. W 1926 r. dwie różne grupy chemików, w USA i we Włoszech, ogłosiły takie odkrycie, proponując swoje nazwy dla sześćdziesiątego pierwszego pierwiastka: ilinium oraz florentium. Wkrótce okazało się, że badane próbki nie zawierają nowego pierwiastka, a jedynie mieszaniny znanych już lantanowców. W ośrodku Oak Ridge badano najpierw produkty rozpadu nuklearnego emitujące promienie gamma metodą N. Ballou. Frakcja stopiona z azotanem sodowym wykazała zawartość promienio-

39 W.F. Meggers, B.F. Scribner, *Arc and Spark Spectra of Ytterbium*, „Journal of Research of the National Bureau of Standards” t. 19, 1937, s. 651–664.

40 J.A. Marinsky, *The Search for Element 61*, [w:] *Episodes from the History*, s. 91–107.

twórczego izotopu, który mógł należeć do prazeodymu, neodymu albo pierwiastka 61, natomiast próbka stopiona z azotanem potasowym wykluczyła prazeodym. Do uzyskanych w reaktorze produktów rozpadu nuklearnego substancji zastosowano następnie nową, bardzo wydajną technikę wymiany jonowej, która pozwala na rozdzielanie śladowych ilości różnych substancji. Po oddzieleniu izotopów ziem rzadkich (1400 ml roztworu) udało się je podzielić na trzy frakcje: roztwór itru, grupę prazeodymu (Pr, Nd i pierwiastek 61) oraz roztwór zawierający cer.

Badając promieniotwórczość poszczególnych frakcji, wyplukiwanych 5% roztworem cytrynianu amonowego, oddzielono roztwór jonów nowego pierwiastka. Za sprawą wymiany jonowej pierwiastki zostały rozdzielone zgodnie z malejącą masą atomową. Zauważono podobieństwa reakcji fizycznych lantanowców, zachodzących podczas wymiany jonowej z prawidłowościami znanymi z frakcjonowania próbek w technikach klasycznych. Znając skuteczność nowej metody, aby jednoznacznie wykazać istnienie nowego pierwiastka badacze przygotowali próbkę oddzieloną od uranu za pomocą dodatku nośnika – 15 mg lantanu. Cer utleniono do czwartego stopnia utleniania, wytrącono i oddzielono z roztworu. Metodą kilkakrotnej krystalizacji oddzielono następnie itr, europ i samar. W efekcie uzyskano grupę prazeodymu, poddano ją wymianie jonowej trwającej ponad 30 godzin (3600 ml roztworu) i mierząc poziom promieniowania beta i gamma w poszczególnych frakcjach, wykazano istnienie izotopu pierwiastka o liczbie atomowej 61 i o okresie półtrwania ok. 4 lat (promienie beta), wśród izotopów itru, prazeodymu i neodymu. Określono masę atomową tego izotopu nowego pierwiastka jako 147. Eksperyment powtórzono z próbką tlenku neodymu poddaną napromieniowaniu w reaktorze jądrowym. Po rozdzieleniu produktów uzyskano próbkę innego izotopu pierwiastka 61 o masie atomowej 149.

Odkrycie nowego pierwiastka zostało ogłoszone już po wojnie, we wrześniu 1947 r., podczas zebrania Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Hotelu Pennsylvania na Manhattanie w Nowym Jorku. Wyniki badań zreferował Marinsky w obecności ponad tysiąca zebranych uczonych. W 1948 r. dwóch badaczy, G.W. Parker i P.M. Lanz otrzymało próbkę 4,5 mg prometu 147 (na trzecim stopniu utleniania). W 1949 r. Międzynarodowa Unia Chemiczna na posiedzeniu w Amsterdamie zatwierdziła nazwę pierwiastka – promet. W 1963 r. z odpadów z paliwa nuklearnego po raz pierwszy został wydzielony metaliczny promet przez zespół F. Weigla. Uzyskiwano wtedy po kilkaset gramów tego pierwiastka rocznie. Najtrwalszy izotop prometu (145 Pm) ma okres połowicznego rozpadu 17,7 lat.

## Wnioski

W sensie filozoficznym historia odkrycia lantanowców jest pouczająca dla badaczy dziejów nauki. Rozwój chemii lantanowców był bowiem uzależniony od powiązania między badaniami laboratoryjnymi a ich coraz lepszym teoretycznym wyjaśnieniem w modelu naukowym. Metodologia i filozofia nauki rozwija na podstawie tej historii refleksję nad naturą programów badawczych w naukach empirycznych. Historia ta przedstawia bogactwo i złożoność różnych minerałów. Metody badawcze, rozwinięte przy tej okazji w XIX w., zostały wykorzystane również w innych dziedzinach chemii. Różnorodne zasto-

sowania lantanowców, głównie te wdrożone w XX w., wzbogaciły przemysł chemiczny i inne dziedziny produkcji, zwłaszcza te najbardziej innowacyjne.

Większość lantanowców odkryto w Szwecji (Sztokholm i Uppsala), Francji (Paryż), Szwajcarii (Genewa) i Austrii (Wiedeń). Najbardziej rozpowszechnionym na ziemi lantanowcem jest cer, drugie miejsce zajmuje neodym (razem stanowią około połowy ilości wszystkich ziem rzadkich). Pierwiastki parzyste są kilka razy liczniejsze w przyrodzie niż nieparzyste. Samar, gadolin, dysproz, erb i iterb są niemal tak samo obecne w skorupie ziemskiej (po około 7% wszystkich ziem rzadkich). Współcześnie znanych jest kilkanaście minerałów, których głównym składnikiem są pierwiastki ziem rzadkich. Należy do nich przede wszystkim monacyt (fosforan ceru innych lantanowców oraz toru), a dalej bastnazyt, ksenotym, gadolinit, samarskit i inne. Lantanowce są srebrzystoszarymi metalami, występują głównie na trzecim stopniu utlenienia. Ich związki mają różne barwy. Zastosowania techniczne tej grupy pierwiastków należą już do terażniejszości przemysłu chemicznego<sup>41</sup>.

## Bibliografia

### Źródła

- Auer von Welsbach C., *Zur Zerlegung des Ytterbiums*, „Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der kaiserliche Akademie der Wissenschaften. Abt IIb” t. 118, 1910, s. 507–512.
- Cleve P.T., *Contributions to the Knowledge of Samarium*, Uppsala 1885.
- Demarçay E., *Sur un nouvel élément l'«europium»*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 132, 1901, s. 1484–1486.
- Étard A., *Notice sur la vie et les travaux d'Eugène Demarçay*, „Bulletin de la Société chimique de Paris” t. 31, 1904, s. I–VI.
- Gadolin J., *Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden*, „Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen” t. 1, 1796, s. 313–329.
- Havesy G. von, *Das Element Hafnium*, Berlin 1927.
- Herzfeld J., Korn O., *Chemie der seltenen Erden*, Berlin 1901.
- Lecoq de Boisbaudran P.E., *L'holmine (ou terre X de M. Soret) contient au mois deux radicaux métallique*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences”, t. 102, 1886, s. 1003–1004;
- Lecoq de Boisbaudran P.E., *Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle extraite de la samarskite*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 89, 1879, s. 212–214.
- Lecoq de Boisbaudran P.E., *Sur le dysprosium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences”, t. 102, 1886, s. 1005–1006.
- Marignac C., *Sur les terres de la samarskite*, „Archives des Sciences Physiques et Naturelles” seria 3, t. 3, 1880, s. 413–438.

41 *Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce. Technologie. Zastosowania*, red. W. Charewicz, Warszawa 1990.

- Marignac C., *Sur l'ytterbine, nouvelle terre contenue dans la gadolinite*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 87, 1878, s. 578–581.
- Meggers W.F., Scribner B.F., *Arc and Spark Spectra of Ytterbium*, „Journal of Research of the National Bureau of Standards” t. 19, 1937, s. 651–664.
- Mosander C.G., *On the New Metals Lanthanium and Didymium, Which Are Associated with Cerium; and on Erbium and Terbium, New Metals Associated with Yttria*, „Report of the Thirteenth Meeting of the British Association for the Advancement of Science held at Cork in August 1843”, 1844, s. 25–32.
- Nilson L., *Sur le poids atomique et sur quelques sels caractéristique du scandium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 91, 1880, s. 118–121.
- Urbain G., *Recherches sur la séparation des terres rares*, Paris 1899.
- Urbain G., *Sur le lutecium et le neoytterbium*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 146, 1908, s. 406–408.
- Urbain G., *Un nouvel element: Le lutecium, resultant du dedoublement de l'ytterbium de Marignac*, „Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences” t. 145, 1907, s. 759–62.
- Wenzel F., *Zur Spaltung des Ytterbiums*, „Zeitschrift für anorganische Chemie” t. 64, 1909, s. 119–120.

### Literatura przedmiotu

- Brzyska W., *Lantanowce i aktynowce*, Warszawa 1987.
- Dean P.B., Dean K.I., *Sir Johan Gadolin of Turku: The Grandfather of Gadolinium*, „Academic Radiology” t. 3, 1996, s. 165–169, DOI 10.1016/s1076-6332(96)80523-x.
- Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, Warszawa 1966.
- Emsley J., *Chemia. Przewodnik po pierwiastkach*, tłum. S. Kłosowicz, Warszawa 1997.
- Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, red. C.H. Evans, Dordrecht 1996, DOI 10.1007/978-94-009-0287-9.
- Fierz-David F.E., *Historia rozwoju chemii*, tłum. J. Sawlewicz, Warszawa 1958.
- Fontani M., Costa M., Orna M.V., *The Lost Elements. The Periodic Table's Shadow Side*, Oxford 2015.
- Górski A., *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Warszawa 1986.
- Heslop R.B., Robinson P.L., *Chemia nieorganiczna*, tłum. I. Majchrowa, Warszawa 1964.
- Hopkins B.S., *The Scientific Work of Charles James*, „Journal of the Washington Academy of Sciences” t. 22, nr 2, 1932, s. 21–25.
- Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce. Technologie. Zastosowania*, red. W. Charewicz, Warszawa 1990.
- Separation of Rare Earth Elements*, Durham 1999.
- Sołoniewicz R., *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Warszawa 1986.
- Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1959.
- Wadwicz B., *Galeria pierwiastków*, Warszawa 1974.
- Weeks M.E., *Discovery of the Elements*, Easton 1960.

prof. dr hab. **Marcin Karas**, pracownik Zakładu Filozofii Polskiej w Instytucie Filozofii UJ w Krakowie. Zajmuje się historią filozofii średniowiecznej, filozofią Teilharda de Chardina i historią idei. Analizuje wątki filozoficzne w historii najnowszej. Opublikował ponadto liczne przekłady różnych pism filozoficznych i teologicznych, głównie z języka łacińskiego.  
e-mail: karas@iphils.uj.edu.pl

Data zgłoszenia artykułu: 18 stycznia 2020

Data przyjęcia do druku: 16 marca 2020