



ΔιΧηNET

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Διδακτική της Χημείας και Νέες
Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες

Σπάνιες Γαίες

Η Πράσινη Προσέγγιση

Δαμιανός Πασχαλίδης



Επιβλέποντες καθηγητές

Α. Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη



ΔιΧηNET

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Διδακτική της Χημείας και Νέες
Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες

Σπάνιες Γαίες

Η Πράσινη Προσέγγιση

Δαμιανός Πασχαλίδης



Θεσσαλονίκη
2004

Επιβλέποντες καθηγητές
Α. Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη

ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ & ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

1^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο
27-28 Φεβρουαρίου 2004



ΕΧΡΟΑΘΗΝΣ

Εκθεσιακό Κέντρο

Ανθούσα Αττικής

Υπό την αιγίδα
της Ένωσης
Ελλήνων Χημικών

&
του Πανεπιστημίου
Πατρών

Διοργάνωση:

Τμήμα Χημείας
Πανεπιστημίου Πατρών

Συνδιοργάνωση:

Τμήμα Χημείας
Αριστοτελείου Παν/μίου
Θεσσαλονίκης

Τμήμα Χημείας
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

& Κλαδικές
Εμπορικές Εκθέσεις

Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες-ΔιΧηNET» στο μάθημα «Χημεία και καθημερινή ζωή» και αφορά στην πράσινη προσέγγιση των εφαρμογών των σπανίων γαιών στη χημεία. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κύριο Α. Μαρούλη και την κυρία Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη για τις υποδείξεις τους σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Περίληψη

Είναι πλέον ευρέως γνωστός ο φιλικότερος χαρακτήρας των λανθανίδων προς το περιβάλλον και ο μεγάλος αριθμός εφαρμογών τους στη χημεία, όπου αντικαθιστά τα τοξικά μεταβατικά στοιχεία. Στον Ελληνικό χώρο το 1994 ανακαλύφθηκαν σπάνιες γαίες στα τεράστια κοιτάσματα Ελληνικού βωξίτη του Παρνασσού. Οι ενώσεις των σπανίων γαιών έχουν πολύ μικρή τοξικότητα και περιορισμένη ικανότητα να διεισδύουν στην τροφική αλυσίδα. Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω της ανάπτυξης των ιοντανταλλακτικών μεθόδων διαχωρισμού, που παρέχουν άλατα σπανίων γαιών σε χαμηλή τιμή και υψηλή καθαρότητα προσιτά τόσο στη βιομηχανία όσο και στους ερευνητές. Έγινε λοιπόν εφικτή η αντικατάσταση τοξικών ενώσεων μεταβατικών στοιχείων σε χιλιάδες εφαρμογές από ενώσεις των σπανίων γαιών. Ειδικότερα στην πετροχημική βιομηχανία χρησιμοποιείται ποσότητα 1 κton καταλύτη οξειδίων των λανθανίδων ημερησίως, και συγκεκριμένα στη διάσπαση των μοριακώς βαρύτερων κλασμάτων του πετρελαίου σε ελαφρότερα. Στους καταλυτικούς μετατροπείς των εξατμίσεων των αυτοκινήτων η προσθήκη CeO_2 βελτιστοποίησε θεαματικά τη μείωση των ρύπων. Στους φωσφορίζοντες κόκκους απεικόνισης των οθονών των τηλεοράσεων και των ηλεκτρονικών υπολογιστών έγινε δυνατή η αντικατάσταση των ενώσεων καδμίου επίσης από ενώσεις λανθανίδων. Επίσης έγινε δυνατή η παραγωγή λαμπτήρων φθορισμού υψηλότερης ενεργειακής απόδοσης χρησιμοποιώντας χλωρίδια των λανθανίδων αντί του τοξικού υδραργύρου. Με τη χρήση τριφθορομεθανοσουλφονικών αλάτων των λανθανίδων δόθηκε η ικανότητα στη χημική βιομηχανία να εκτελούνται νιτρώσεις αρωματικών ενώσεων χρησιμοποιώντας μόνο τη στοιχειομετρική ποσότητα νιτρικού οξέος χωρίς την παρουσία θειικού οξέος. Τέλος σύμπλοκα των λανθανίδων με αμίδια υπερφθοροσουλφονικών αλάτων καθιστούν δυνατή την επίτευξη αντιδράσεων ακυλίωσης σε υπερκρίσιμο CO_2 χωρίς τη χρήση οργανικού διαλύτη, με υψηλές αποδόσεις και πλήρη ανάκτηση του καταλύτη

Πρόλογος

Περίληψη

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή

1.1 Θέση σπανίων γαιών στον περιοδικό πίνακα – Ονοματολογία.....4

2 Χημεία Ενώσεων των Σπανίων Γαιών

2.1 Ηλεκτρονική διαμόρφωση των σπανίων γαιών.....6

2.2 Φυσικές ιδιότητες.....8

2.3 Χημικές ιδιότητες.....9

3 Ορυκτά Σπανίων Γαιών

3.1 Μέθοδοι διαχωρισμού – απομόνωσης σπανίων γαιών.....13

3.1.1 Κλασματική καθίζηση-κρυστάλλωση.....13

3.1.2 Μέθοδος ιονανταλλαγής.....15

4 Περιβαλλοντική Συμπεριφορά Σπανίων Γαιών

4.1 Τοξικολογία.....17

4.2 Συμπεριφορά των σπανίων γαιών στο οικοσύστημα.....17

5 Εφαρμογές Σπανίων Γαιών Η Πράσινη Προσέγγιση

5.1 Μεταλλουργικές Εφαρμογές.....19

5.1.1 Ηλεκτρολυτική παρασκευή του αργιλίου.....19

5.1.2 Αντιδιαβρωτική προστασία του αργιλίου.....19

5.1.3 Επιχρωμίωση.....21

5.1.4 Ηλεκτρόδια συγκόλλησης-κοπής μετάλλων.....22

5.1.4.1 Ηλεκτρικό τόξο γραφίτου.....24

5.2 Εφαρμογές σε Φθορίζοντα – Φωσφορίζοντα Υλικά.....25

5.2.1 Λαμπτήρες φθορισμού-ηλεκτρικής εκκένωσης.....25

5.2.2 Καθοδικοί σωλήνες.....27

5.3 Καταλυτικές και Χημικές Εφαρμογές.....31

5.3.1 Καταλυτική διάσπαση πετρελαίου.....31

5.3.2 Καταλυτικοί μετατροπείς καυσαερίων οχημάτων.....33

5.3.3 Εφαρμογές στη νίτρωση των αρωματικών ενώσεων.....35

5.3.4 Το τετρασθενές δημήτριο ως οξειδωτικό.....38

5.4 Εφαρμογές σε Μαγνητικά Υλικά.....40

5.4.1	Μαγνητικά υλικά.....	40
5.4.2	Μαγνήτες κραμάτων Nd-Fe-B.....	41
5.4.3	Ψυκτικά συστήματα βασιζόμενα στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο...42	
6	Παράρτημα	45
6.1	Ιστορικό ανακάλυψης σπανίων γαιών.....	47
6.2	Σχέδιο Manhattan.....	49
6.3	Φθορισμός και φωσφορισμός.....	49
6.4	Κρυόλιθος.....	50
6.5	LD ₅₀	50
1.6	Ζεόλιθοι.....	50
7	Βιβλιογραφία	52

1. Εισαγωγή

Με τον όρο πράσινη προσέγγιση εννοούμε τις εφαρμογές των λανθανίδων που είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον ή που αντικαθιστούν εφαρμογές ρυπογόνες για το περιβάλλον.

Η Πράσινη Χημεία επιδιώκει την βιώσιμη ανάπτυξη δημιουργώντας χημικά προϊόντα που δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον, χρησιμοποιώντας βιομηχανικές διεργασίες που μειώνουν ή εξαλείφουν επικίνδυνα χημικά και σχεδιάζοντας διεργασίες που ελαχιστοποιούν την παραγωγή αποβλήτων και την χρήση ενέργειας. Η Πράσινη Χημεία συνεπώς προλαμβάνει τη ρύπανση, εξοικονώνοντας χρήματα στην βιομηχανία χρησιμοποιώντας σαφώς λιγότερη αφ' ενός ενέργεια, και αφ' ετέρου λιγότερα και ασφαλέστερα χημικά με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους του ελέγχου της ρύπανσης και της διάθεσης των αποβλήτων.

Η Πράσινη Χημεία παρ' όλες τις συνεπαγόμενες δυσκολίες είναι ελκυστική για την Χημική Βιομηχανία καθόσον τη μείωση των αποβλήτων και η εξάλειψη των τοξικών παραπροϊόντων σημαίνουν οικονομικό όφελος.

Η σημαντική ανάπτυξη της Πράσινης Χημείας από το 1991 μέχρι σήμερα είχε οδηγό την νέα γνώση για το τι είναι επικίνδυνο και τι ακίνδυνο, την συνεχώς αυξανόμενη ικανότητα των χημικών να διαχειρίζονται εκλεκτικά και επιτυχώς τις χημικές ενώσεις σε μοριακό επίπεδο και τη συνακόλουθη δημιουργία καταλλήλων μη-τοξικών ενώσεων καθώς επίσης το συνεχώς αυξανόμενο υψηλό κόστος που απαιτεί η χρήση και η διάθεση επικινδύνων ουσιών.

Η παγκόσμια αποδοχή των στόχων και των αρχών της Πράσινης Χημείας σαν βασικών παραγόντων της Βιώσιμης Ανάπτυξης συνιστά αναγνώριση του γεγονότος ότι οι χημικοί σαν αρχιτέκτονες της ύλης έχουν την δύναμη και την ικανότητα να σχεδιάσουν μη τοξικά προϊόντα αλλά και διεργασίες που δεν δημιουργούν απόβλητα. Το σύνολο αυτής της γνώσης και η εφαρμογή της δεν αφορούν μόνο τους Χημικούς.

Η Πράσινη Χημεία είναι διεπιστημονική είναι σκέψη και αντίληψη που χρησιμοποιεί ότι ποιό σύγχρονο (Νανοχημεία Ηχοχημεία κ.α.). Οι αρχές της «πράσινης χημείας» είναι οι ακόλουθες ¹:

1. Πρόληψη

Είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τα απόβλητα από το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα αφού σχηματιστούν.

2. Οικονομία Ατόμων

Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των προϊόντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν

3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις

Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν και να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν και να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς των.

5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα

Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς.

6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα

Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.

7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες

8. Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων

Μη απαραίτητα παράγωγά όπως προστατευτικές ομάδες, προστασία αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και / ή χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.

9. Κατάλυση

Καταλυτικά αντιδραστήρια, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

10. Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων

Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

11. Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης

Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης πραγματικού χρόνου που θα επιτρέπουν τον έλεγχο των διεργασιών όσον αφορά το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών

12. Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων

Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μία χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, εκρήξεων και ανάφλεξης

1.1 Θέση σπανίων γαιών στον περιοδικό πίνακα. Ονοματολογία

Λανθανίδες κατά IUPAC (1990) ονομάζονται τα δεκαπέντε στοιχεία από το λανθάνιο ως και το λουτέτσιο, που τοποθετούνται στο περιοδικό σύστημα με βαθμιαία προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στα $4f$ τροχιακά. Μόνο το λανθάνιο, το γαδολίνιο και το λουτέτσιο έχουν ένα ηλεκτρόνιο στα $5d$ τροχιακά. Το λανθάνιο δεν έχει ηλεκτρόνια στα $4f$ τροχιακά όμως εξετάζεται μαζί με τις λανθανίδες. Οι λανθανίδες ονομάζονται και *εσωμεταβατικά* στοιχεία λόγω του ότι η ανάπτυξη των ηλεκτρονικών δομών τους γίνεται πρώτα με τη συμπλήρωση των $5s$, $5p$ και $6s$ στιβάδων και ύστερα των $4f$ στοιβάδων. Το γενικό όνομα λανθανίδες προέρχεται από το πρώτο μέλος της σειράς, το λανθάνιο. Το λανθάνιο θα έπρεπε να θεωρηθεί ως το πρώτο μέλος της 3ης σειράς των στοιχείων μεταπτώσεως, εν τούτοις δεν εξετάζεται ως στοιχείο της σειράς αυτής λόγω της ομοιότητας των ιδιοτήτων του με αυτές των υπόλοιπων λανθανίδων. Σπάνιες γαίες κατά IUPAC ονομάζονται τα στοιχεία των λανθανίδων συμπεριλαμβανομένου του σκανδίου και του υτρίου. Ονομάζονται σπάνιες γαίες, παρόλο που δεν πρόκειται για σπάνια στοιχεία, εκτός από το προμήθειο.

PERIODIC TABLE Atomic Properties of the Elements

Group
IA

1	¹ H Hydrogen 1.00794 1s	2	⁴ He Helium 4.00260 1s ²
3	³ Li Lithium 6.941 1s ² 2s ¹	4	⁶ Be Beryllium 9.0122 1s ² 2s ²
11	¹¹ Na Sodium 22.98977 [He]3s ¹	12	¹² Mg Magnesium 24.3050 [Ne]3s ²
19	¹⁹ K Potassium 39.0983 [Ar]4s ¹	20	²⁰ Ca Calcium 40.078 [Ar]4s ²
37	³⁷ Rb Rubidium 85.4678 [Kr]5s ¹	38	³⁸ Sr Strontium 87.62 [Kr]5s ²
55	⁵⁵ Cs Cesium 132.90545 [Xe]6s ¹	56	⁵⁶ Ba Barium 137.327 [Xe]6s ²
87	⁸⁷ Fr Francium [Fr] 4.0027	88	⁸⁸ Ra Radium [Ra] 4.0027

Atomic Number: 58
Symbol: Ce
Name: Cerium
Atomic Weight: 140.116
Ground-state Configuration: [Xe]4f¹5d¹6s²
Ionization Energy (eV): 5.5387

Frequently used fundamental physical constants
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants
1 second = 9,192,631,770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³Cs (exact)
speed of light in vacuum c = 299,792,458 m s⁻¹ (exact)
Planck constant h = 6.6261 × 10⁻³⁴ J s (exact)
elementary charge e = 1.6022 × 10⁻¹⁹ C (exact)
electron mass m_e = 9.1094 × 10⁻³¹ kg
proton mass m_p = 1.6726 × 10⁻²⁷ kg
fine-structure constant α = 1/137.036
Rydberg constant R_∞ = 10,973,732 m⁻¹
R_H = 3,289,84 × 10¹⁵ s⁻¹
R_C = 13,6057 eV
k = 1.3807 × 10⁻²³ J K⁻¹ (Boltzmann constant)

5	⁵ B Boron 10.811 1s ² 2s ² 2p ¹	6	⁶ C Carbon 12.011 1s ² 2s ² 2p ²	7	⁷ N Nitrogen 14.0064 1s ² 2s ² 2p ³	8	⁸ O Oxygen 15.9994 1s ² 2s ² 2p ⁴	9	⁹ F Fluorine 18.9984 1s ² 2s ² 2p ⁵	10	¹⁰ Ne Neon 20.1797 1s ² 2s ² 2p ⁶
13	¹³ Al Aluminum 26.98154 [Ne]3s ² 3p ¹	14	¹⁴ Si Silicon 28.0855 [Ne]3s ² 3p ²	15	¹⁵ P Phosphorus 30.97376 [Ne]3s ² 3p ³	16	¹⁶ S Sulfur 32.066 [Ne]3s ² 3p ⁴	17	¹⁷ Cl Chlorine 35.4527 [Ne]3s ² 3p ⁵	18	¹⁸ Ar Argon 39.948 [Ne]3s ² 3p ⁶
31	³¹ Ga Gallium 69.723 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ²	32	³² Ge Germanium 72.61 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33	³³ As Arsenic 74.92160 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34	³⁴ Se Selenium 78.96 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35	³⁵ Br Bromine 79.904 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36	³⁶ Kr Krypton 83.80 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
49	⁴⁹ In Indium 114.818 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ²	50	⁵⁰ Sn Tin 118.710 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51	⁵¹ Sb Antimony 121.760 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52	⁵² Te Tellurium 127.60 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53	⁵³ I Iodine 126.90447 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54	⁵⁴ Xe Xenon 131.29 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
81	⁸¹ Tl Thallium 204.3833 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	82	⁸² Pb Lead 207.2 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	83	⁸³ Bi Bismuth 208.98038 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84	⁸⁴ Po Polonium [Po] 209	85	⁸⁵ At Astatine [At] 210	86	⁸⁶ Rn Radon [Rn] 222

□ Solids
□ Liquids
□ Gases
□ Artificially Prepared

29	²⁹ Cu Copper 63.546 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	30	³⁰ Zn Zinc 65.38 [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	47	⁴⁷ Ag Silver 107.8682 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	48	⁴⁸ Cd Cadmium 112.411 [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	65	⁶⁵ Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f ⁹ 6s ²	66	⁶⁶ Dy Dysprosium 162.50 [Xe]4f ¹⁰ 6s ²	67	⁶⁷ Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f ¹¹ 6s ²	68	⁶⁸ Er Erbium 167.26 [Xe]4f ¹² 6s ²	69	⁶⁹ Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f ¹³ 6s ²	70	⁷⁰ Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f ¹⁴ 6s ²	71	⁷¹ Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f ¹⁴ 6s ²		
28	²⁸ Ni Nickel 58.6934 [Ar]3d ⁸ 4s ²	27	²⁷ Co Cobalt 58.93320 [Ar]3d ⁷ 4s ²	26	²⁶ Fe Iron 55.845 [Ar]3d ⁶ 4s ²	46	⁴⁶ Pd Palladium 106.42 [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	45	⁴⁵ Rh Rhodium 101.07 [Kr]4d ⁸ 5s ¹	44	⁴⁴ Ru Ruthenium 98.9062 [Kr]4d ⁷ 5s ¹	43	⁴³ Tc Technetium [Tc] 98	42	⁴² Mo Molybdenum 95.94 [Kr]4d ⁵ 5s ¹	41	⁴¹ Nb Niobium 92.90638 [Kr]4d ⁴ 5s ¹	40	⁴⁰ Zr Zirconium 91.224 [Kr]4d ² 5s ²	39	³⁹ Y Yttrium 88.90585 [Kr]4d ¹ 5s ²		
25	²⁵ Mn Manganese 54.938045 [Ar]3d ⁵ 4s ²	24	²⁴ Cr Chromium 51.9961 [Ar]3d ⁵ 4s ¹	23	²³ V Vanadium 50.9415 [Ar]3d ³ 4s ²	22	²² Ti Titanium 47.867 [Ar]3d ² 4s ²	21	²¹ Sc Scandium 44.95591 [Ar]3d ¹ 4s ²	109	¹⁰⁹ Mt Meitnerium [Mt] 268	108	¹⁰⁸ Hs Hassium [Hs] 265	107	¹⁰⁷ Bh Bohrium [Bh] 264	106	¹⁰⁶ Sg Seaborgium [Sg] 263	105	¹⁰⁵ Ds Dubnium [Ds] 262	104	¹⁰⁴ Rf Rutherfordium [Rf] 261	103	¹⁰³ Lr Lawrencium [Lr] 260
97	⁹⁷ Bk Berkelium [Bk] 247	96	⁹⁶ Cm Curium [Cm] 247	95	⁹⁵ Am Americium [Am] 243	94	⁹⁴ Pu Plutonium [Pu] 242	93	⁹³ Np Neptunium [Np] 237	92	⁹² U Uranium [U] 238	91	⁹¹ Pa Protactinium [Pa] 231	90	⁹⁰ Th Thorium [Th] 232	89	⁸⁹ Ac Actinium [Ac] 227	88	⁸⁸ Ra Radium [Ra] 226	87	⁸⁷ Fr Francium [Fr] 223		

*Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope. For a description and the most accurate values and uncertainties, see J. Phys. Chem. Ref. Data, 26 (5), 1239 (1997).

2. Χημεία Ενώσεων των Σπανίων Γαιών

2.1 Ηλεκτρονική διαμόρφωση των σπανίων γαιών

Το κύριο χαρακτηριστικό της ομάδας 15 στοιχείων με ατομικούς αριθμούς 57 - 71 είναι ότι με την αύξηση του ατομικού αριθμού από το στοιχείο La (A. A. = 57) ως το στοιχείο Lu (A.A = 71) τα επιπλέον ηλεκτρόνια δεν διευθετούνται στα εξωτερικά τους τροχιακά (τροχιακά σθένους), αλλά στα εσωτερικά τους $4f$ τροχιακά. Σ αυτή τη διεύθετηση των ηλεκτρονίων οφείλεται η παρόμοια συμπεριφορά των στοιχείων αυτής της ομάδας. Χαρακτηριστική ιδιότητα αυτής της ηλεκτρονικής δομής είναι η λεγόμενη *συστολή* των λανθανίδων, δηλαδή η ελάττωση της ατομικής ακτίνας των λανθανίδων με την αύξηση του ατομικού αριθμού, (ενώ όπως είναι γνωστό, αύξηση του ατομικού αριθμού συνήθως συνεπάγεται αύξηση της ατομικής ακτίνας). Η συστολή των λανθανίδων οφείλεται στην ελαττωμένη προστασία που προσφέρουν τα ηλεκτρόνια των $4f$ τροχιακών στα ηλεκτρόνια σθένους.

Η περιγραφείσα ηλεκτρονική δομή εξηγεί την τάση της πλειοψηφίας των λανθανίδων για σχηματισμό τρισθενών ιόντων. Υπάρχουν όμως και κάποια στοιχεία, όπως τα Ce και Tb που παρουσιάζουν σθένος +4, καθώς και τα στοιχεία Sm, Eu και Yb που παρουσιάζουν σθένος +2. Η διαφοροποίηση αυτή έγκειται στη σταθερότητα των ηλεκτρονικών δομών με 0, 7 ή 14 ηλεκτρόνια στα $4f$ τροχιακά, η οποία οφείλεται στην ομοιότητα από ενεργειακής απόψεως των $5d$ και $4f$ τροχιακών. Εξάλλου ο σχηματισμός κυρίως τρισθενών ιόντων οφείλεται στο ότι αυξάνεται η ενέργεια των $4f$ τροχιακών όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και το φορτίο του ιόντος. Στον πίνακα 1 δίνεται συνοπτικά η ηλεκτρονική δομή των στοιχείων που απαρτίζουν τις λανθανίδες.

Στοιχείο	Ηλεκτρονική διαμόρφωση Ln^0	Ηλεκτρονική διαμόρφωση Ln^{3+}
La (Λανθάνιο)	$[Xe] 5d^1 6s^2$	$[Xe]$
Ce (Δημήτριο)	$[Xe] 4f^2 6s^2$	$[Xe] 4f^1$
Pr (Πρασεοδύμιο)	$[Xe] 4f^3 6s^2$	$[Xe] 4f^2$
Nd (Νεοδύμιο)	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^3$
Pm (Προμήθειο)	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe] 4f^4$
Sm (Σαμάριο)	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^5$
Eu (Ευρώπιο)	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$
Gd (Γαδολίνιο)	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$
Tb (Τέρβιο)	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe] 4f^8$
Dy (Δυσπρόσιο)	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$
Ho (Όλμιο)	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$
Er (Ερβιο)	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$
Tm (Θούλιο)	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$
Yb (Υττέρβιο)	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$
Lu (Λουτέτσιο)	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$

Πίνακας 1. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των λανθανιδών¹

2.2 Φυσικές ιδιότητες

Τα ελεύθερα στοιχεία των λανθανίδων είναι αργυρόχροα, έχουν μεταλλική λάμψη και είναι αρκετά δραστικά μέταλλα. Αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξειδία και έχουν αρνητικά κανονικά δυναμικά ϵ_0 ($\text{Ln} / \text{Ln}^{+3}$) τα οποία μεταβάλλονται από -2.52 Volt για το La έως -2,25 Volt για το Lu. Τα δυναμικά αυτά είναι ανάλογα προς εκείνα των (γειτονικών προς τις λανθανίδες) αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Είναι αναγωγικά στοιχεία αντιδρούν με το H_2O και τα οξέα εκλύοντας H_2 ενώ αντιδρούν και με αμέταλλα στοιχεία όπως H_2 , Cl_2 και N_2 υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας. Οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως τα σημεία τήξεως, ζέσεως, η ατομική και η ιονική ακτίνα, το δυναμικό ιονισμού, η πυκνότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής δίνονται στον παρακάτω πίνακα και είναι άλλοτε περιοδικές και άλλοτε μη περιοδικές ιδιότητες. Παράδειγμα μη περιοδικής φυσικής ιδιότητας είναι η ελάττωση της ατομικής ακτίνας με την αύξηση του ατομικού αριθμού γνωστή ως *συστολή των λανθανίδων*. Αντιθέτως, τυπικές περιοδικές φυσικές ιδιότητες είναι η πυκνότητα (d) των μετάλλων και το σημείο τήξεως τους. Αναφορικά με την πυκνότητα και το σημείο τήξεως η περιοδικότητα διακόπτεται από τα στοιχεία που σχηματίζουν κυρίως δισθενή ιόντα, δηλαδή τα στοιχεία Eu και Yb. Στον πίνακα 2 δίνονται οι φυσικές ιδιότητες των λανθανίδων

Φυσικές ιδιότητες	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Ατομικό βάρος	138.92	140.12	140.90	144.24	150.35	151.96
Πυκνότητα (g / cm ³)	6.160	6.660	6.782	7.004	7.536	5.259
Σημείο τήξεως (°C)	921	795	935	1024	1072	826
Σημείο ζέσεως (°C)	3457	3257	3212	3127	1752	1597
Ατομική ακτίνα (Å)	1.877	1.825	1.820	1.814	1.802	1.995
Ιονική ακτίνα Ln ⁺³ (Å)	1.032	1.034	1.013	0.995	0.964	0.950
Ηλεκτραρνητικότητα	1.07	1.06	1.07	1.07	1.07	1.01
Κανονικό δυναμικό Ln / Ln ⁺³ (Volt)	-2.37	-2.48	-2.47	-2.44	-2.41	-2.41
Χρώμα Ln ⁺³	Άχρωμο	Άχρωμο	Πράσινο	Ροζ	Πορτοκ.	Ροζ

Φυσικές ιδιότητες	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
Ατομικό βάρος	157.25	158.9254	162.50	164.9303	173.04	174.97
Πυκνότητα (g / cm ³)	7.895	8.272	8.536	8.803	6.977	9.843
Σημείο τήξεως (°C)	1312	1356	1407	1461	824	1652
Σημείο ζέσεως (°C)	3233	3041	2335	2572	1193	3315
Ατομική ακτίνα (Å)	1.787	1.763	1.752	1.743	1.940	1.718
Ιονική ακτίνα Ln ⁺³ (Å)	0.938	0.923	0.908	0.894	0.858	0.848
Ηλεκτραρνητικότητα	1.11	1.10	1.10	1.10	1.06	1.14
Κανονικό δυναμικό Ln / Ln ⁺³ (Volt)	-2.40	-2.39	-2.35	-2.32	-2.27	-2.25
Χρώμα Ln ⁺³	Άχρωμο	Κίτρινο	Κίτρινο	Κίτρινο	Κίτρινο	Άχρωμο

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες των λανθανίδων ²

2.3 Χημικές ιδιότητες

Όπως συμβαίνει με τις φυσικές ιδιότητες των λανθανίδων, έτσι και οι αντίστοιχες χημικές ιδιότητες χωρίζονται σε περιοδικές και σε μη περιοδικές. Παραδείγματα περιοδικών χημικών ιδιοτήτων είναι η περιοδικώς ελαττούμενη βασικότητα των οξειδίων και των υδροξειδίων των λανθανίδων με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού. Έτσι τα

οξειδία και τα υδροξειδία των στοιχείων της υποομάδας του Ce, δηλαδή τα στοιχεία από το La έως το Sm έχουν βασικό χαρακτήρα παρόμοιο με εκείνες του Ca. Αντιθέτως τα στοιχεία της υποομάδας του Y (δηλαδή από το στοιχείο Eu έως το στοιχείο Lu) έχουν βασικό χαρακτήρα παρόμοιο με εκείνον του Al. Παράλληλα με τη μείωση της βασικότητας συμβαίνει κατά την ίδια σειρά (δηλαδή από το La προς το Lu) αύξηση του βαθμού υδρόλυσης των αλάτων τους σε υδατικά διαλύματα, καθώς και αύξηση της ευκολίας της θερμικής τους διάσπασης. Τα υδροξειδία των λανθανίδων $\text{Ln}(\text{OH})_3$, αντίθετα με το Al_2O_3 είναι αδιάλυτα σε περίσσεια NaOH , αρά δεν είναι επαμφοτερίζοντα. Από τα αλογονίδια των λανθανίδων περισσότερο ενδιαφέροντα είναι τα φθορίδια, εξαιτίας της σχεδόν μηδενικής διαλυτότητάς τους στο νερό και στα οξέα.

3. Ορυκτά Σπανίων Γαιών

Δύο είναι τα σημαντικότερα μεταλλεύματα που παρέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες λανθανίδων στη χημική βιομηχανία ο μπαστναζίτης και ο μοναζίτης. Αυτά τα δύο μεταλλεύματα περιέχουν κυρίως τις ατομικώς ελαφρότερες λανθανίδες και επιπλέον περιέχουν σε υψηλά ποσοστά δημήτριο.

Ο μπαστναζίτης είναι ένα φθοριοανθρακικό άλας των ατομικώς ελαφρότερων λανθανίδων του τύπου LnCO_3F όπου η λανθανίδα μπορεί να είναι το ύτριο ή το δημήτριο ή το λανθάνιο. Οι τιμές σχετικών αναλογιών των περιεχομένων λανθανίδων στα μεταλλεύματα μπαστναζίτη δίνονται στον πίνακα 3. Στη φωτογραφία 1 εικονίζονται κρύσταλλοι μπαστναζίτη (CeCO_3F)

Ένωση	Περιεκτικότητα %
CeFCO_3	49
LaFCO_3	33
NdFCO_3	12
λοιπές λανθανίδες	6

Πίνακας 3. Τιμές σχετικών αναλογιών των περιεχομένων λανθανίδων σε μεταλλεύματα μπαστναζίτη



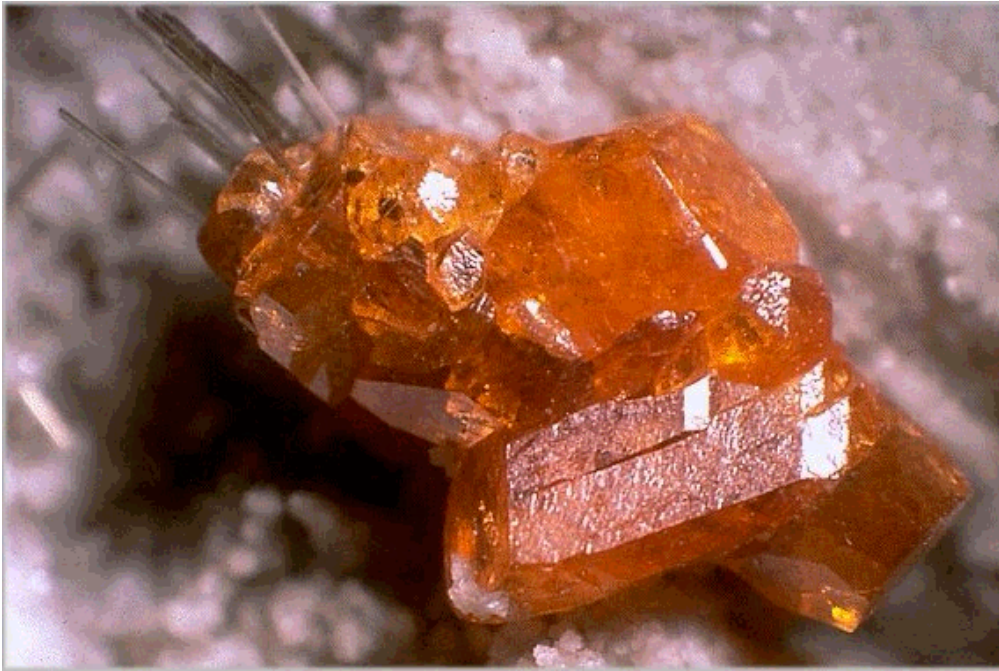
Φωτογραφία 1.Κρύσταλλοι μπάστυναζίτη (CeCO_3F)

Ο μπάστυναζίτης έχει βρεθεί σε μεγάλα αποθέματα στην Μογγολία, την Κίνα και στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ.

Το δεύτερο σημαντικότερο μέταλλευμα λανθανίδων είναι ο μοναζίτης ο οποίος αποτελείται από φωσφορικά άλατα θορίου-λανθανίδων $\text{LnPO}_4\text{-ThPO}_4$. Στη φωτογραφία 2 φαίνονται κρύσταλλοι μοναζίτη. Οι τιμές σχετικών αναλογιών των περιεχομένων λανθανίδων στα μεταλλεύματα μοναζίτη ($\text{CePO}_4\text{-ThPO}_4$) δίνονται στον πίνακα 4. Τα μεγαλύτερα αποθέματα μοναζίτη έχουν βρεθεί κατά μήκος της ακτής της δυτικής Αυστραλίας, στην Ινδία, την Κίνα και τη Βραζιλία. Στη φωτογραφία 2 εικονίζονται κρύσταλλοι μοναζίτη $\text{CePO}_4\text{-ThPO}_4$

Ένωση	Περιεκτικότητα %
CePO_4	47
La PO_4	22
NdPO_4	18
λοιπές λανθανίδες	13

Πίνακας 4.Τιμές σχετικών αναλογιών των περιεχομένων λανθανίδων σε μεταλλεύματα μοναζίτη



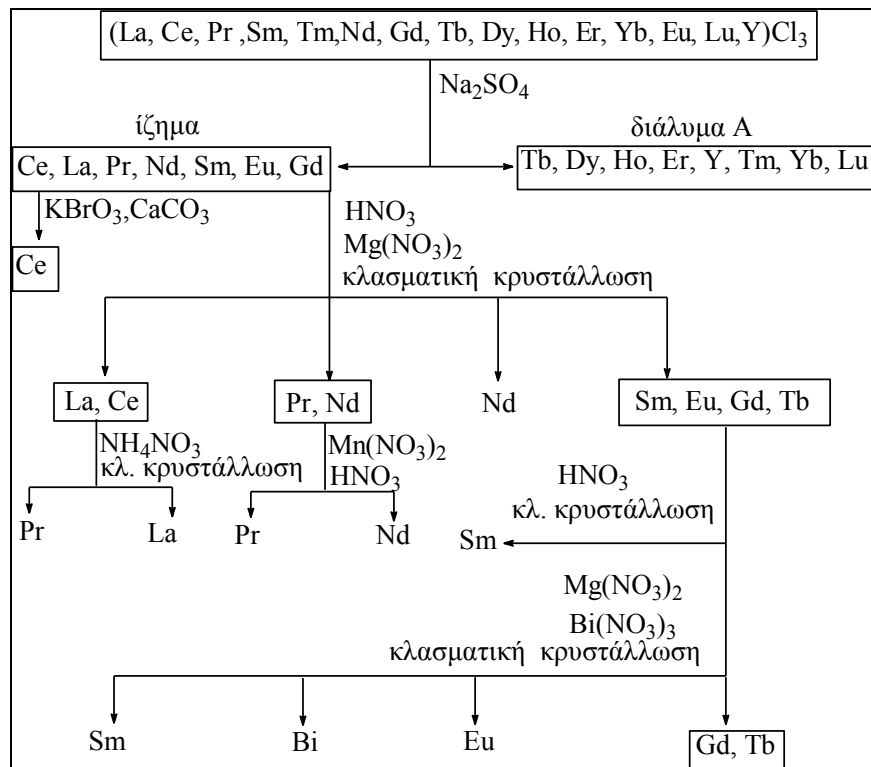
Φωτογραφία 2. Κρύσταλλοι μοναζίτη $CePO_4-ThPO_4$

3.1 Μέθοδοι Διαχωρισμού και Απομόνωσης Σπανίων Γαιών

3.1.1 Κλασματική καθίζηση-κρυστάλλωση

Ο τρόπος λήψεως των λανθανίδων από τον μοναζίτη περιγράφεται παρακάτω. Ο μοναζίτης με επίπλευση και με μαγνητικούς και ηλεκτροστατικούς διαχωρισμούς εμπλουτίζεται και μετά υφίσταται επίδραση θερμού και πυκνού H_2SO_4 (98%) σε θερμοκρασία $250-300^{\circ}C$. Το H_2SO_4 αποχωρίζει από τον μοναζίτη τις λανθανίδες μαζί με άλλα στοιχεία. Με αραίωση στους $30^{\circ}C$ και διήθηση λαμβάνονται στο ίζημα τα αδιάλυτα οξείδια SiO_2 και Fe_3O_4 καθώς και το $ZrSiO_4$ ενώ στο διήθημα υπάρχουν οι λανθανίδες μαζί με άλλα στοιχεία. Με διοχέτευση H_2S στο διάλυμα αποχωρίζονται ο χαλκός, ο μόλυβδος και το βισμούθιο που πιθανόν να υπάρχουν στο μοναζίτη. Το διάλυμα μετά τους παραπάνω διαχωρισμούς περιέχει τις λανθανίδες ως τρισθενή ιόντα μαζί με Th^{4+} , SO_4^{4-} και PO_4^{3-} . Με προσθήκη πυροφωσφορικών αλάτων απομακρύνεται το θόριο. Τέλος με προσθήκη οξαλικών οι λανθανίδες καταβυθίζονται ως

οξαλικά άλατα. Ο μοναζίτης μπορεί επίσης να προσβληθεί από NaOH 60-70% στους 140-150°C επί τρεις ώρες. Στην συνέχεια το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται με θερμό ύδωρ οπότε καταβυθίζονται τα υδροξειδία των λανθανίδων και του θορίου. Οι λανθανίδες διαχωρίζονται από το θόριο εν συνεχεία με προσθήκη HCl και αραιώση με H₂O μέχρι pH=3.4 οπότε λαμβάνεται το οξειδίο του θορίου αφ'ενός (ThO₂) καθώς και επίσης μέρος του ορυκτού μοναζίτη που δεν προσβλήθηκε από το άλκαλι (NaOH 60-70%). Το διάλυμα που προκύπτει αποτελείται από LnCl₃ και εάν προστεθεί πυκνό διάλυμα NaOH καταβυθίζονται Ln(OH)₃. Το θόριο που λαμβάνεται κατά την όξινη η αλκαλική προσβολή του μοναζίτη μπορεί ακόμα να αποχωρισθεί αφού ληφθεί ως νιτρικό θόριο ύστερα από προσβολή HNO₃. Το νιτρικό θόριο εκχυλίζεται από το νιτρικό διάλυμα με άλατα του τριβουτυλοφωσφορικού οξέος. Οι λανθανίδες αφού ληφθούν ως οξαλικά άλατα η υδροξειδία ύστερα από προσβολή με HCl μετατρέπονται σε σχετικώς καθαρό μίγμα χλωριούχων αλάτων τους σε πυκνό υδατικό διάλυμα. Οι παρόμοιες χημικές ιδιότητές τους κάνουν τον διαχωρισμό τους πραγματικά δυσχερή. Οι πιο παλιοί τρόποι διαχωρισμού των λανθανίδων βασιζόταν στην κλασματική καταβύθιση, την κλασματική κρυστάλλωση, στις διαφορές της θερμικής διασπάσεως των νιτρικών αλάτων τους καθώς και στην εκλεκτική εκχύλιση από υδατικά διαλύματα με τη βοήθεια οργανικών διαλυτών. Στο σχήμα 1 φαίνεται ένα τμήμα του διαγράμματος ροής του παλαιού τρόπου διαχωρισμού των λανθανίδων.



Σχήμα 1. Ένα τμήμα του διαγράμματος ροής του παλαιού τρόπου διαχωρισμού των λανθανίδων

3.1.2 Μέθοδος ιονανταλλαγής

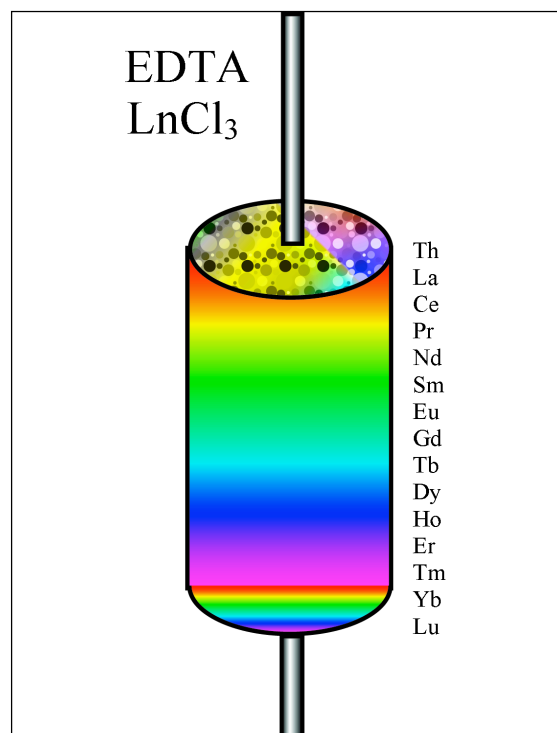
Οι ιονανταλλακτικές ρητίνες είναι πορώδη πολυμερή σουλφουρωμένου πολυστυρολίου. Εάν διάλυμα κατιόντων λανθανίδων περάσει μέσα από τους πόρους της ιονανταλλακτικής ρητίνης τα κατιόντα κατακρατούνται στην ρητίνη αφού εκτοπίσουν τα πρωτόνια. Όσο μεγαλύτερης ακτίνας είναι το κατιόν τόσο ισχυρότερα κατακρατείται στην ρητίνη. Έτσι αρχικά διαβιβάζεται το υδατικό διάλυμα μίγματος κατιόντων λανθανίδων στην χρωματογραφική στήλη πληρωμένη με κατιοντανταλλακτική ρητίνη. Η μεγάλη χημική ομοιότητα των λανθανίδων επιδρά και στους συντελεστές ιονανταλλακτικής κατανομής που είναι σχεδόν ίσοι για όλα τα κατιόντα των λανθανίδων. Για να διαχωρισθούν συνεπώς τα τα κατιόντα των λανθανίδων πρέπει οι συντελεστές της ιονανταλλακτικής κατανομής τους να αλλάξουν σημαντικά. Αυτό γίνεται ως εξής: Είναι γνωστό ότι η σχετική δύναμη με την οποία

κατακρατούνται τα διάφορα κατιόντα αυξάνει καθώς αυξάνεται η ακτίνα τους και το φορτίο τους κατά τη σειρά:



Εάν στα κατιόντα που βρίσκονται ήδη κατακρατημένα επάνω στη ρητίνη επιδράσει ένα διάλυμα που μπορεί να τα εκδιώξει ονομάζεται εκλουστής. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως εκλουστές διαλύματα ουσιών που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν τα κατακρατηθέντα κατιόντα. Για τις λανθανίδες χρησιμοποιείται ως εκλουστής διάλυμα κιτρικού αμμωνίου σε $\text{pH}=5-8$ ή διάλυμα Na_2EDTA κατά την πιο σύγχρονη μέθοδο. Το κιτρικό ανιόν σχηματίζει σύμπλοκα με τα κατιόντα των λανθανίδων με ευκολία αντίθετη με την δύναμη κατακρατήσεώς τους από τις ρητίνες. Επειδή οι συντελεστές της ιοντανταλλακτικής κατανομής των συμπλόκων

με τα κιτρικά ανιόντα για τις διάφορες λανθανίδες είναι διαφορετικοί θα περάσουν με διαφορετική ταχύτητα δηλαδή σε διαφορετικούς χρόνους από τη στήλη. Πρώτα θα περάσει το Lu^{3+} και τελευταίο το La^{3+} . Με τον τρόπο αυτό έχει επιτευχθεί τέλειος διαχωρισμός των λανθανίδων εύκολα και μάλιστα σε βιομηχανική κλίμακα που έχει κάνει προσιτά τα άλατα των λανθανίδων τόσο σε βιομηχανική όσο και σε ερευνητική χρήση.



Αυτός είναι και ο λόγος που η εμφάνιση των εφαρμογών αυτών των στοιχείων έγινε μετά το 1960. Στο διπλανό σχήμα φαίνεται η σειρά κατακράτησης ιόντων των λανθανίδων στην ιοντανταλλακτική ρητίνη.

4. Περιβαλλοντική Συμπεριφορά Σπανίων Γαιών

4.1 Τοξικολογία

Γενικά οι σπάνιες γαίες έχει βρεθεί ότι έχουν χαμηλή τοξικότητα ². Οι τιμές τοξικότητας (LD_{50}) των οξειδίων των λανθανίδων σε πειραματόζωα έχουν βρεθεί παρόμοιες με αυτήν του επιτραπέζιου μαγειρικού αλάτος ³. Η διαλυτότητα είναι μια κρίσιμη παράμετρος της βιολογικής διαθεσιμότητας ενός υλικού και είναι συχνά σημαντικός και καθοριστικός παράγοντας της τοξικότητας του. Με δεδομένη την χαμηλή διαλυτότητα των οξειδίων των λανθανίδων στο νερό είναι αναμενόμενη η μικρή τιμή τοξικότητας τους. Όμως ακόμα και οι ευδιάλυτες στο νερό ενώσεις όπως τα νιτρικά άλατα των λανθανίδων έχουν τιμές τοξικότητας (LD_{50}) δηλαδή κατά πολύ μικρότερες από αυτές των μεταβατικών στοιχείων όπως του υδραργύρου και του καδμίου. Οι τιμές (LD_{50}) για εσωτερική λήψη σε ποντίκια έχουν βρεθεί για το $La(NO_3)_3$ 4500 mg/Kg ενώ για το $Cd(NO_3)_3$ 300 mg/Kg και για τον $Hg(NO_3)_3$ 26 mg/Kg ³. Με δεδομένες αυτές τις τιμές είναι αυτονόητο κάθε αντικατάσταση χρήσης ενώσεων μεταβατικών στοιχείων από λανθανίδες είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον.

4.2 Συμπεριφορά των Σπανίων Γαιών στο Οικοσύστημα

Οι λανθανίδες βρίσκονται σε μικροποσά (ίχνη) σε πολλά ορυκτά, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στη μερική αντικατάσταση του Ca^{2+} από Ln^{3+} . Οι λανθανίδες μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον κατά τη διέλευση των υπόγειων υδάτων από τα ορυκτά τους καθώς επίσης και από την απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα μέσω της διάβρωσης του γήινου φλοιού. Οι βιομηχανικές δραστηριότητες επίσης είναι πιθανές πηγές εισόδου στο περιβάλλον⁴. Στο χώμα λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων τους οι ενώσεις των λανθανίδων παραμένουν στον ίδιο γεωλογικό ορίζοντα ακόμα και σε μια ευρεία

περιοχή τιμών pH. Οι συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα έχει παρατηρηθεί ότι είναι συνήθως σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες του χώματος μέσω του οποίου το ύδωρ διέρχεται ⁴. Αυτό συμβαίνει επειδή στα φυσικά ύδατα οι ενώσεις των λανθανίδων αντιδρούν με τα πυριτικά άλατα και το χουμικό υλικό δίδοντας ενώσεις πολύ μικρής διαλυτότητας ⁵. Στο θαλάσσιο περιβάλλον κάποια μείωση της συγκέντρωσης του δημητρίου σχετικά με τις άλλες λανθανίδες αποδίδεται στην οξείδωση του Ce^{3+} προς το ιδιαίτερα αδιάλυτο $Ce(OH)_4$.

Το δημήτριο και οι άλλες λανθανίδες δεν έχουν κανέναν γνωστό μεταβολικό ρόλο και μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες μπορούν να εμφανιστούν στους ζωντανούς οργανισμούς ⁶. Τα στοιχεία αυτά έχουν πολύ περιορισμένη δυνατότητα να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα.

5. Εφαρμογές Σπανίων Γαιών. Η Πράσινη Προσέγγιση

5.1 Μεταλλουργικές Εφαρμογές

5.1.1 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή του Αργιλίου

Η παραγωγή του αργιλίου απαιτεί ανόδους από γραφίτη που καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του λειωμένου κρυόλιθου. Οι αδρανείς άνοδοι, θα μπορούσαν να προσφέρουν σημαντική οικονομία στις λειτουργικές δαπάνες της μεθόδου καθώς επίσης και να αφαιρέσουν μια σημαντική πηγή εκπομπής CO₂. Μια νέα μέθοδος εφαρμόζεται πλέον διαμορφώνοντας κεραμικά υποστρώματα ως ανόδους με επιστρώματα οξειδίων δημητρίου που αποτίθενται από το λειωμένο κρυόλιθο στον οποίο, όμως έχει γίνει προσθήκη φθοριούχου δημητρίου που επιτρέπει το σχηματισμό ενός προστατευτικού και ηλεκτροκαταλυτικής ενεργού επιστρώματος CeO₂ στην άνοδο ⁷ οπότε βέβαια παρεμποδίζεται η κατανάλωση της.



Φωτογραφία 3. Άνοδος από γραφίτη εν λειτουργία κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αργιλίου

Η προσθήκη φθοριούχου δημητρίου βελτιώνει επίσης την καθαρότητα του παραγόμενου Al. Στις φωτογραφίες 3,4 φαίνεται το μέγεθος των

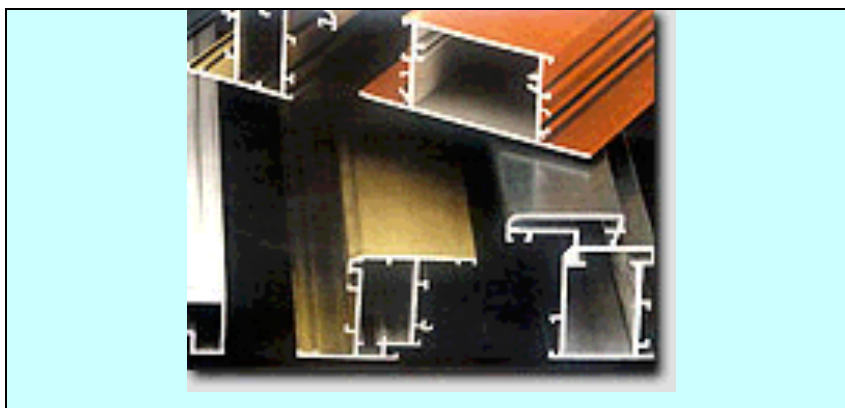
ανόδων από γραφίτη κατά την ηλεκτρόλυση του κρυόλιθου και γίνεται αντιληπτή η σημασία της νέας μεθόδου.



Φωτογραφία 4. Άνοδος από γραφίτη κατά την αντικατάστασή της

5.1.2 Αντιδιαβρωτική Προστασία του Αργιλίου

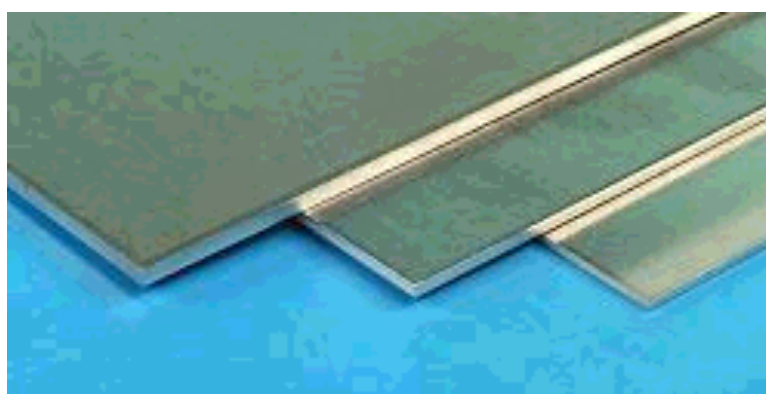
Η αντιδιαβρωτική προστασία του αργιλίου και των κραμάτων του γίνεται με τη χρήση αλάτων χρωμικών ιόντων. Είναι όμως γνωστή η καρκινογόνος δράση των χρωμικών ιόντων⁸ καθώς και τα περιβαλλοντικά προβλημάτων που δημιουργούν. Μια εναλλακτική μέθοδος, υπό ανάπτυξη, αντιδιαβρωτικής προστασίας του αργιλίου στηρίζεται στη βύθιση του μετάλλου σε διαλύματα αλάτων δημητρίου που ακολουθείται από ανοδική πόλωση σε άλατα του μολυβδαινίου⁸. Η ανωτέρω διαδικασία παράγει επιφάνειες με εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση. Ο μηχανισμός με τον οποίο το δημήτριο ενεργεί περιλαμβάνει την είσοδο των ιόντων Ce μέσα στο επιφανειακό στρώμα οξειδίου του αργιλίου. Στη φωτογραφία 5 φαίνονται διάφορα κράματα αργιλίου που βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή μεταλλικών κουφωμάτων κατοικιών



Φωτογραφία 5. Κράματα αργιλίου

5.1.3 Επιχρωμίωση

Κατά την επιχρωμίωση λεπτό στρώμα χρωμίου αποτίθεται επάνω σε διάφορα μέταλλα για να παρέχει διακόσμηση (λάμψη) καθώς επίσης και αντιδιαβρωτική προστασία. Το επίστρωμα χρωμίου παράγεται με μια διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης από ένα διάλυμα ύδατος που περιέχει πρόσθετες ουσίες εκτός από τα άλατα του χρωμίου. Η προσθήκη φθοριούχων αλάτων του δημητρίου στο λουτρό επιμετάλλωσης βρέθηκε ότι σταθεροποιεί το διάλυμα, αυξάνει το χρόνο ζωής του και βελτιώνει την ποιότητα της επιμεταλλωμένης επιφάνειας ⁹. Η αύξηση όμως του χρόνου ζωής του διαλύματος (αύξηση κύκλων λειτουργίας ηλεκτρολυτικής κυψέλης) συνεπάγεται το μικρότερο όγκο αποβλήτων (χρησιμοποιημένα διαλύματα λουτρών επιμετάλλωσης) που περιέχουν χρώμιο άρα η μέθοδος είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον.



Φωτογραφία 6. Επιχρωμιωμένα μεταλλικά φύλλα

5.1.4 Ηλεκτρόδια Συγκόλλησης, Κοπής Μετάλλων

Ορισμένα ηλεκτρόδια συγκόλλησης, κοπής και κοπής με πλάσμα περιέχουν ένα λεπτά διαμερισμένο οξείδιο του θορίου που διανέμεται σε όλη τη μάζα του ηλεκτροδίου. Τα σωματίδια οξειδίων δίνουν στα ηλεκτρόδια την ικανότητα λειτουργίας σε χαμηλότερες τάσεις. Το οξείδιο του δημητρίου σε ποσοστό 2%, παρέχει μια εναλλακτική λύση στο οξείδιο του θορίου, μια κοινή πρόσθετη ουσία που καταργείται σταδιακά τώρα για περιβαλλοντικούς λόγους ¹⁰. Άλλες πρόσθετες ουσίες ηλεκτροδίων για λιγότερο απαιτητικές ανάγκες είναι το φθορίδιο του δημητρίου. Το φθορίδιο παρέχει σταθερότητα στο τόξο και τροποποιεί επίσης τη συμπεριφορά του λειωμένου μετάλλου που ρέει στη συγκόλληση. Τονίζεται ότι χρήση των ηλεκτροδίων γίνεται και υποθαλάσσια, στις περιοχές των ναυπηγείων, και εκεί είναι επιτακτική η αντικατάσταση του **ραδ ενεργού οξε δ ου του θορ ου**. Στις φωτογραφίες 7, 8, 9, 10 βλέπουμε διάφορους τύπους ηλεκτροδίων συγκόλλησης, κοπής και κοπής με πλάσμα.



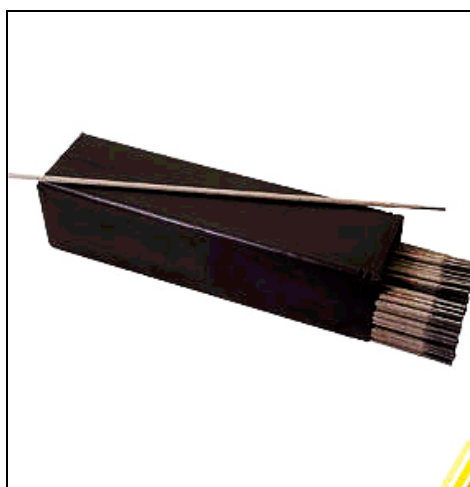
Φωτογραφία 7. Ηλεκτρόδιο κοπής με πλάσμα σε λειτουργία



Φωτογραφία 8. Ηλεκτρόδιο κοπής βολφραμίου σε λειτουργία



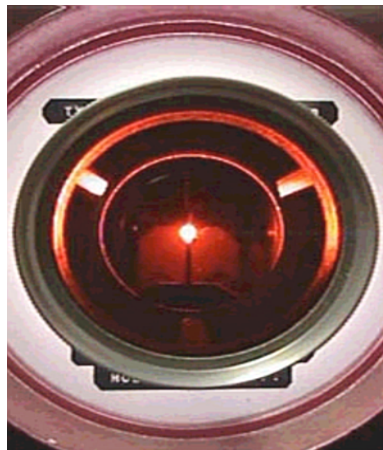
Φωτογραφία 9. Ηλεκτρόδιο κοπής πλάσματος σε υποθαλάσσια λειτουργία



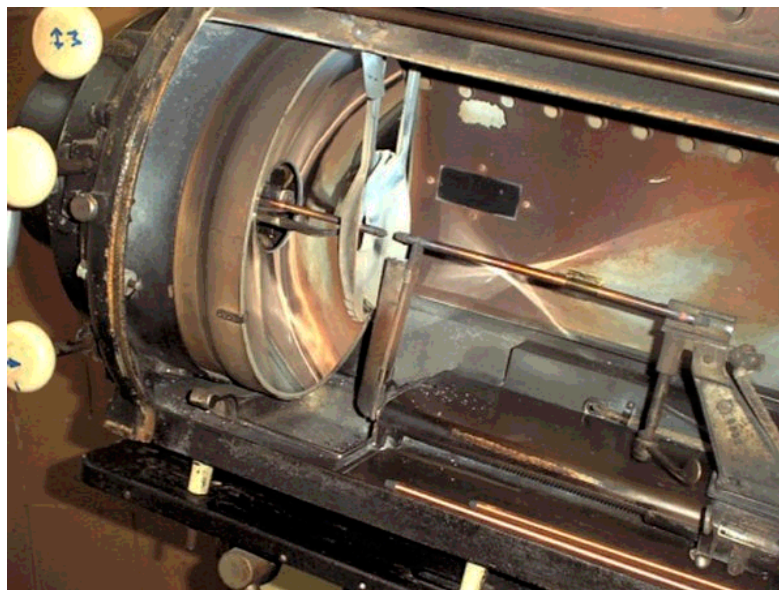
Φωτογραφία 10. Ηλεκτρόδια συγκόλλησης με επικάλυψη

5.1.4.1 Ηλεκτρικό Τόξο Γραφίτη

Στο ηλεκτρικό τόξο γραφίτη τα ηλεκτρόδια έχουν πυρήνα από οξειδίο του θορίου που εξασφαλίζει σταθερότητα στη λειτουργία του τόξου. Το ηλεκτρικό τόξο γραφίτη χρησιμοποιείται στη βιομηχανία σε φούρνους υψηλών θερμοκρασιών. Το οξειδίο του δημητρίου και σε αυτή την περίπτωση παρέχει μια εναλλακτική λύση στο ραδιενεργό οξειδίο του θορίου ¹⁰. Στις φωτογραφίες 11, 12 βλέπουμε διάφορες χρήσεις τόξου γραφίτη.



Φωτογραφία 11.Φούρνος τόξου γραφίτη



Φωτογραφία 12. Τόξο γραφίτη χρησιμοποιούμενο ως πηγή ισχυρού φωτός

5.2 Εφαρμογές σε Φθορίζοντα και Φωσφορίζοντα Υλικά

5.2.1 Λαμπτήρες φθορισμού-ηλεκτρικής εκκένωσης

Οι σωλήνες φθορισμού - ηλεκτρικής εκκένωσης αποτελούνται από γυάλινο σωλήνα που περιέχει αργό και άζωτο υπό μικρή πίεση καθώς και μία σταγόνα υδραργύρου, στα τοιχώματα του σωλήνα υπάρχει επίχρισμα θειούχων ενώσεων του ψευδαργύρου και του καδμίου. Κατά τη λειτουργία του λαμπτήρα δια μέσου της ατμοσφαιράς των ατμών υδραργύρου συμβαίνει εκκένωση τόξου και παράγεται αόρατος υπεριώδης ακτινοβολία. (Η σταγόνα υδραργύρου χρησιμοποιείται ώστε η παραγόμενη ακτινοβολία να είναι ισχυρότερης έντασεως.) Η ακτινοβολία αυτή προσπίπτει σε φθορίζον επίχρισμα που βρίσκεται στα τοιχώματα του γυάλινου σωλήνα, το οποίο εκπέμπει ορατή ακτινοβολία.



Φωτογραφία 13. Λαμπτήρες φθορισμού

Με δεδομένη την έλλειψη ανακύκλωσης των λαμπτήρων φθορισμού καθώς και την υψηλή τοξικότητα του υδραργύρου και του καδμίου, κρίθηκε σκόπιμη από τη βιομηχανία η αντικατάσταση της σταγόνας υδραργύρου και των θειούχων ενώσεων του καδμίου. Βρέθηκε ότι η προσθήκη αλογονιδίων των σπανίων γαιών μπορεί να βελτιώσει την απόδοση των λαμπτήρων απαλλάσσοντας μας από τη χρήση του υδραργύρου και του καδμίου¹¹. Στις φωτογραφίες 13, 14, 15, 16 βλέπουμε διάφορους τύπους λαμπτήρων φθορισμού και ηλεκτρικής εκκένωσης.



Φωτογραφία 14. Λαμπτήρας ατμών υδραργύρου για φωτισμό υψηλής έντασης σε αυτοκινητόδρομους



Φωτογραφία 15. Λαμπτήρες εκκένωσης ατμών υδραργύρου για φωτεινές επιγραφές



Φωτογραφία 16. Λαμπτήρας ατμών υδραργύρου υψηλής πίεσης που χρησιμοποιείται για αποστείρωση νοσοκομειακού υλικού

5.2.2 Καθοδικοί Σωλήνες

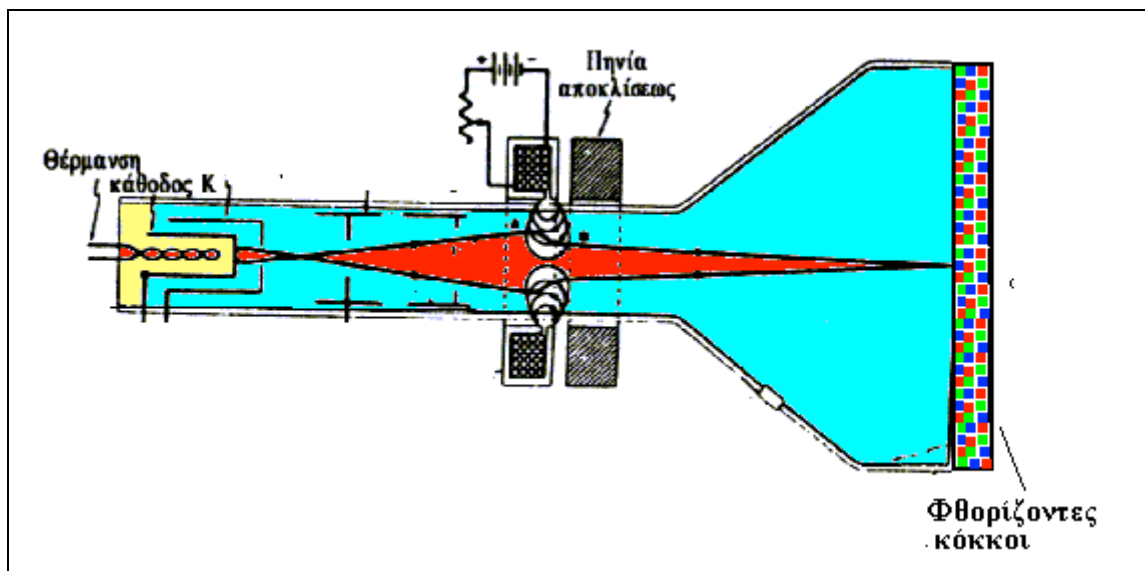
Στον καθοδικό σωλήνα ηλεκτροστατικής απόκλισης υπάρχει μια κάθοδος η οποία θερμαίνεται έμμεσα από νήματα και εκπέμπει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Μετά από την κάθοδο υπάρχει ένα κυλινδρικό ηλεκτρόδιο το οποίο ρυθμίζει την ροή των ηλεκτρονίων δεχόμενο κατάλληλη τάση που ονομάζεται ρυθμιστικό πλέγμα. Στη συνέχεια υπάρχουν δύο άλλα πλέγματα κυλινδρικά που χαρακτηρίζονται σαν πρώτη άνοδος και δεύτερη άνοδος. Μεταβολή της τάσης του ρυθμιστικού πλέγματος διαμορφώνει τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια σε λεπτή δέσμη. Τα ηλεκτρόνια που φεύγουν από την κάθοδο περνάνε από την οπή του ρυθμιστικού πλέγματος και επιταχυνόμενα από τις δύο ανόδους προσκρούουν πάνω σε μια φθορίζουσα επιφάνεια (πράσινης, μπλε, κίτρινης ή άλλης απόχρωσης). Για περισσότερη φωτεινότητα εσωτερικά τοποθετείται βοηθητική άνοδος στην



οποία εφαρμόζουμε υψηλή τάση η οποία και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η εσωτερική επιφάνεια της οθόνης κατασκευάζεται από λεπτό στρώμα φθορίζοντος υλικού (ορθοπυριτικό ψευδάργυρο-κάδμιο και άλλα υλικά). Όταν προσκρούουν ηλεκτρόνια πάνω σ' αυτό φθορίζει. Η έγχρωμη εικόνα στην οθόνη της τηλεόρασης οφείλεται στην μείξη τριών βασικών χρωμάτων του κόκκινου (R) του πράσινου (G) και του μπλε (B). Έτσι λοιπόν η οθόνη πρέπει να καλυφθεί με φθορίζουσα επιφάνεια τριών διαφορετικών συστάσεων, ώστε διεγερόμενη από ηλεκτρόνια να φθορίζει και στα τρία βασικά χρώματα R, G, B. Ο τρόπος δημιουργίας τέτοιας φθορίζουσας επιφάνειας προϋποθέτει την διευθέτηση των κόκκων χρώματος R, G, B. σε ευθεία διάταξη ο ένας δίπλα στον άλλο σε κατακόρυφες ισαπέχουσες γραμμές.



Το φως που εκπέμπεται από κάθε κόκκο είναι ανάλογο προς το ρεύμα της ηλεκτρονικής δέσμης. Ο συνδυασμός λοιπόν των διάφορων τιμών φωτεινής ισχύος της κάθε ομάδας των κόκκων με την προσθετική μείξη δίνει ένα μεγάλο φάσμα χρωμάτων. Η αρχή λειτουργίας του καθοδικού σωλήνα της τηλεόρασης και των οθονών των ηλεκτρονικών υπολογιστών φαίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3. Αρχή λειτουργίας του καθοδικού σωλήνα της τηλεόρασης και των οθονών των ηλεκτρονικών υπολογιστών

Στην προσπάθεια αντικατάστασης του καδμίου από τους φθορίζοντες κόκκους των οθονών βρέθηκαν διάφορα υλικά όπως τα Y_2SiO_7 , Y_2SiO_5 και $Y_3Al_5O_{12}$ με προσμίξεις 2 % σε διάφορες λανθανίδες που επιτυγχάνουν καλύτερη χρωματική απόκριση και φιλικότερη συμπεριφορά προς το περιβάλλον ¹²⁻¹³. Στους πίνακες 5, 6 φαίνονται οι χημικοί τύποι των ήδη χρησιμοποιούμενων φθορίζοντων κόκκων στις οθόνες τηλεοράσεων και παρατηρούμε ότι έχει γίνει πλήρης αντικατάσταση των ενώσεων του καδμίου από σπάνιες γαίες.

PTL CODE	Χημική Σύσταση ^a	Μέση διάμετρος κόκκων (μm)
GBK25/N-C1	$Zn_2SiO_4:Mn$	8.0
FPK/N-C1	$CaWO_4$	8.0
GL47/F-C1	$ZnS:Ag$	3.0
GK30/F-F1	$ZnO:Zn$	4.0
CEQ25S/N-C1	$KMgF_3:Mn$	8.0
QKL63/N-C1	$Y_2O_2S:Eu$	7.5
QHK63/N-U1	$YVO_4:Eu$	5.0
GL29A/N-C1	$ZnS:Cu,Au,Al$	8.0
GL47/N-C2	$ZnS:Ag$	8.0
FBK25P/N-C1	$CaSiO_3:Mn,Pb$	8.0
CEQ25/N-C1	$KMgF_3:Mn$	8.0
GL29/N-C1	$ZnS:Cu$	10.0
EQ25/N-C1	$MgF_2:Mn$	9.0
GEQ25/N-C1	$(Zn,Mg)F_2:Mn$	8.5
GBK25A/N-C1	$Zn_2SiO_4:Mn, As$	7.5

Πίνακας 5. Χημικοί τύποι των ήδη χρησιμοποιούμενων φθορίζοντων κόκκων στις οθόνες τηλεοράσεων. Μετά το σύμβολο: δηλώνεται το στοιχείο πρόσμιξης ~2%

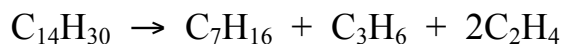
PTL CODE	Χημική Σύσταση ^a	Μέση διάμετρος κόκκων (μm)
QKL65/F-C1	Y ₂ O ₂ S:Tb	3.5
QKL65E/UF-C1	Y ₂ O ₂ S:Tb,Eu	2.5
QMK58/N-C1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	6.0
QMPK58/UF-C1	Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce	2.5
QBK58/N-C1	Y ₂ SiO ₅ :Ce	6.5
QMBK58/N-C1	(P46+P47 BLEND)	6.0
QMPK65/N-C1	Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	8.5
QK63/F-C1	Y ₂ O ₃ :Eu	3.5
RL63/N-C1	InBO ₃ :Eu	6.5
RL65/N-C1	InBO ₃ :Tb	7.5
RLW	InBO ₃ :Eu + InBO ₃ :Tb + ZnS:Ag	8.5
RLA/N-C1	InBO ₃ :Eu + InBO ₃ :Tb	8.5

Πίνακας 6. Χημικοί τύποι των ήδη χρησιμοποιούμενων φθορίζοντων κόκκων στις οθόνες τηλεοράσεων. Μετά το σύμβολο: δηλώνεται το στοιχείο πρόσμιξης ~2%

5.3 Καταλυτικές και Χημικές Εφαρμογές

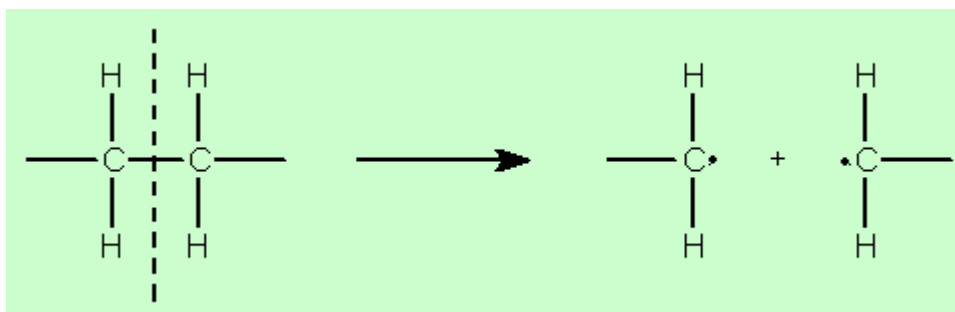
5.3.1 Καταλυτική Διάσπαση Πετρελαίου (cracking)

Τα κλάσματα του πετρελαίου με τις βραχύτερες ανθρακικές αλυσίδες (π.χ. βενζίνη και νάφθα) έχουν περισσότερη εμπορική ζήτηση από τα μοριακώς βαρύτερα κλάσματα. Για να καλυφθούν οι απαιτήσεις ανεφοδιασμού οι υδρογονάνθρακες με τις μακρύτερες αλυσίδες υφίστανται σπάσιμο των δεσμών C-C και προκύπτουν κλάσματα του πετρελαίου με βραχύτερες ανθρακικές αλυσίδες κατά το σχήμα:



Τα μίγματα των προϊόντων χωρίζεται με κλασματική απόσταξη.

Η διαδικασία αρχίζει με τη θραύση ενός δεσμού των C-C, παράγοντας δύο ελεύθερες ρίζες με ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-C.

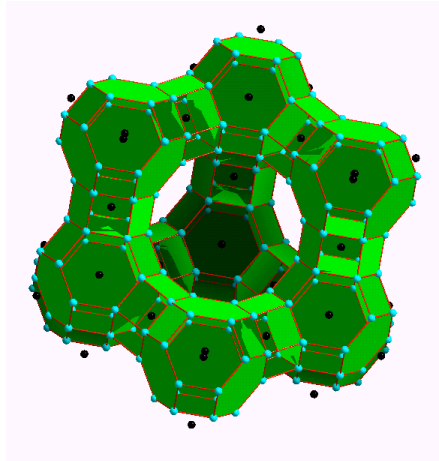


Αυτή η διαδικασία επιτελείται στην πετροχημική βιομηχανία με την παρουσία καταλύτη και ονομάζεται καταλυτική διάσπαση. Οι εγκαταστάσεις καταλυτικής διάσπασης, για την παραγωγή βενζίνης που λειτουργούν στις ΗΠΑ είναι 120 και καταναλώνουν 500 τόνους καταλύτη ανά ημέρα (πιθανώς το μισό της παγκόσμιας αγοράς). Στη φωτογραφία 17 φαίνεται η μονάδα καταλυτικής διάσπασης πετροχημικής βιομηχανίας.



Φωτογραφία 17. Μονάδα καταλυτικής διάσπασης

Ο τύπος του καταλύτη που έχει επικρατήσει είναι συνήθως ζεόλιθος με διάφορες λανθανίδες. Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιείται είναι ο φαγιαζίτης με περιεχόμενο σε λανθανίδες 10%. Οι λανθανίδες χρησιμοποιούνται, αντί των μεταβατικών στοιχείων που χρησιμοποιούνταν παλιότερα, διότι επιτυγχάνονται καλύτερες αποδόσεις διάσπασης χωρίς επίσης να ρυπαίνεται το περιβάλλον ¹⁴. Στο διπλανό σχήμα φαίνεται η κρυσταλλική δομή του φαγιαζίτη.



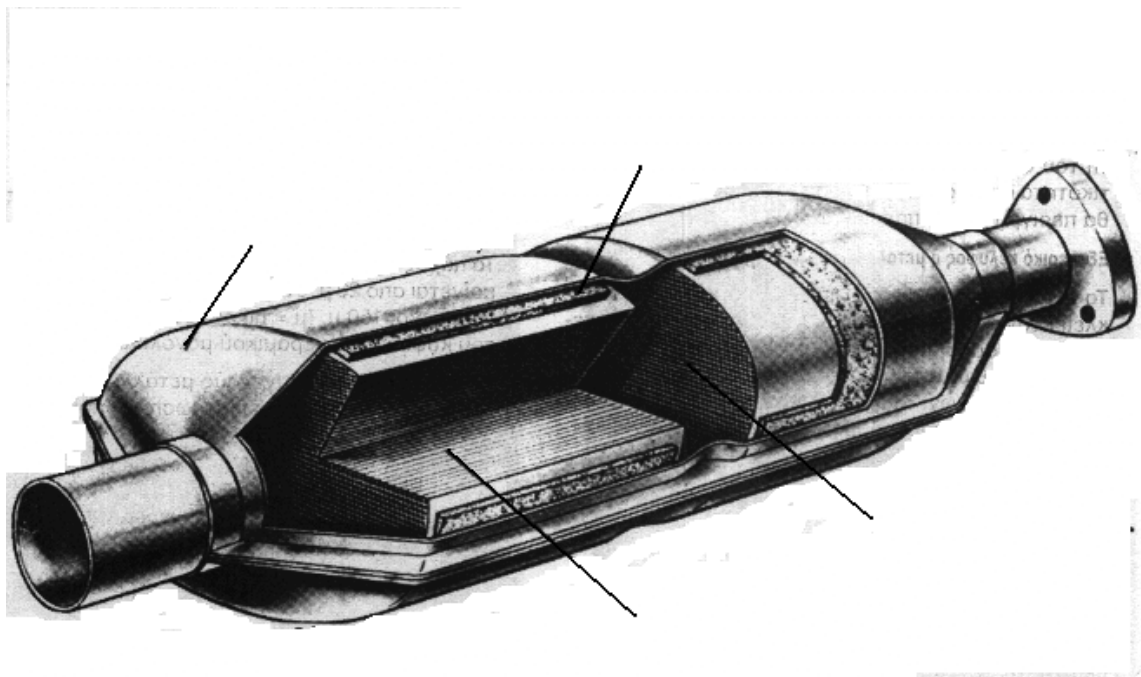
5.3.2 Καταλυτικοί Μετατροπείς Καυσαερίων Οχημάτων

Ο καταλύτης με *κεραμικό μονόλιθο* σήμερα είναι ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος από τους περισσότερους κατασκευαστές αυτοκινήτων. Ο κεραμικός μονόλιθος, που έχει εξωτερικά κυψελοειδή μορφή, είναι ένα ευαίσθητο σε κραδασμούς, δονήσεις και θερμοκρασιακές καταπονήσεις υλικό. Η κατασκευή του καταλύτη εξωτερικά μοιάζει με αυτή του σιλανσιέ (καζανάκι εξάτμισης). Στην πραγματικότητα όμως αποτελείται από τρία βασικά μέρη. Το εξωτερικό κέλυφος ή μεταλλικό κάλυμμα που περικλείει τον κεραμικό μονόλιθο του καταλύτη. Αποτελείται από δύο ήμισυ μεταλλικά τμήματα κατασκευασμένα συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα για την αποφυγή οξειδώσεων. Τα δύο τμήματα συγκολλούνται μεταξύ τους κάτω από ακριβείς ελεγχόμενες συνθήκες. Το βασικό στοιχείο του καταλύτη είναι το κεραμικό υλικό, που ονομάζεται μονόλιθος και είναι συνήθως κυλινδρικής μορφής. Η κατασκευή του μονόλιθου είναι κυψελοειδούς μορφής με διαμήκη κανάλια παράλληλα προς τη ροή των καυσαερίων. Ο αριθμός αυτών των καναλιών ανέρχεται σε μερικές εκατοντάδες, αφού σε 6.5cm^2 υπολογίζεται ότι περιέχονται 240 περίπου τέτοια κανάλια ροής καυσαερίων. Ανά ένα δηλαδή τετραγωνικό χιλιοστό της κυλινδρικής τομής του κεραμικού μονόλιθου αντιστοιχεί περίπου ένα κανάλι. Το πάχος των τοιχωμάτων, τα οποία ας σημειωθεί παλαιότερα είχαν τριγωνικά τοιχώματα, ήταν περίπου 0.25 - 0.30 mm. Σήμερα έχουν τετραγωνική μορφή και το πάχος τους έχει μειωθεί σε 0.15 - 0.20 mm για μικρότερη αντίθλιψη των καυσαερίων στον καταλύτη. Το τοίχωμα του καναλιού του μονόλιθου φαίνεται στο σχήμα 5, αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Το κεραμικό στρώμα του μονόλιθου
- Την ενδιάμεση επίστρωση που είναι μία βάση οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3). Η ενδιάμεση επίστρωση, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας $10\text{-}25\text{ mm}^2$, αυξάνει κατά πολύ την ενεργό επιφάνεια (10-25 φορές), στην οποία γίνονται οι αντιδράσεις
- Την επίστρωση ευγενούς μετάλλου, που τοποθετείται στην ενδιάμεση επίστρωση και που είναι ο κυρίως καταλύτης, με τον οποίο έρχονται σ' επαφή τα καυσαέρια του κινητήρα. Τα «ευγενή» μέταλλα, που

χρησιμοποιούνται συνήθως στην επίστρωση, είναι πλατίνα, ρόδιο και παλλάδιο

Σημαντική τεχνολογική εφαρμογή στην τεχνολογία των καταλυτών ήταν η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου. Ειδικότερα βρέθηκε ότι προσθήκη περίπου 75g CeO_2 ανά καταλύτη μειώνει σε σημαντικό ποσοστό τους εκπεμπόμενους ρύπους και ειδικά τα οξείδια του αζώτου ¹⁵. Η ενεργός μορφή δημητρίου είναι το οξείδιο το οποίο μπορεί να διαμορφωθεί *in situ* μετά από πύρωση του προδιαβραχέντος κεραμικού μονόλιθου σε διάλυμα νιτρικού άλατος. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφερόμενες στην παραγωγή καταλυτών καλύπτονται από πατέντες. Στα σχήματα 5, 6 φαίνονται δύο τύποι καταλυτών αυτοκινήτων.

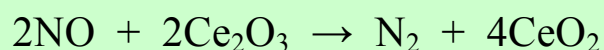
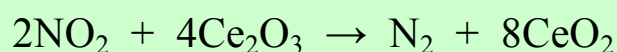
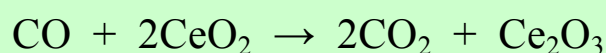


Σχήμα 5. Τύπος καταλύτη αυτοκινήτων



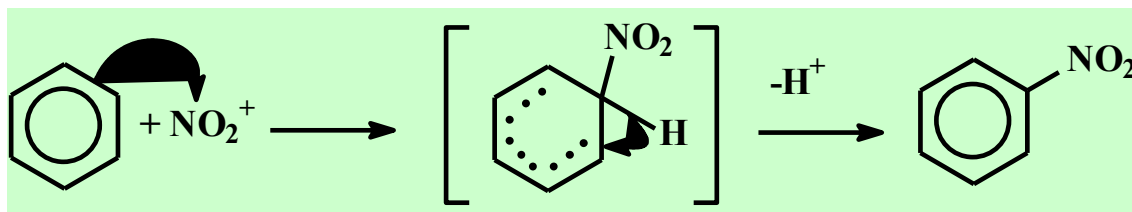
Σχήμα 6

Ορισμένες από τις αντιδράσεις που γίνονται στους καταλύτες αυτοκινήτων συνοψίζονται παρακάτω:

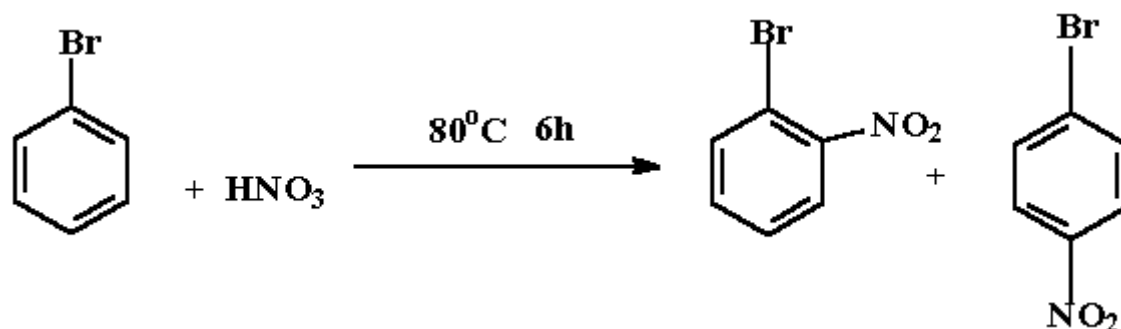


5.3.3 Εφαρμογές στη νίτρωση των αρωματικών ενώσεων

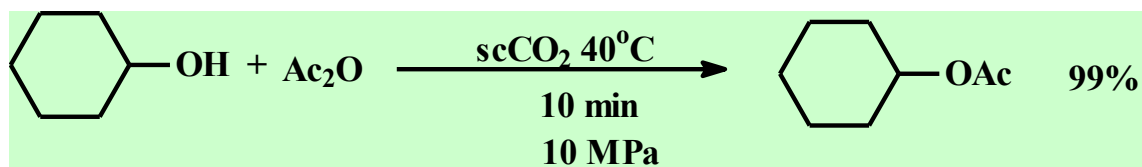
Η εισαγωγή νιτροομάδας στις αρωματικές ενώσεις διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη χημική βιομηχανία. Μεγάλος αριθμός προϊόντων όπως τα χρώματα, τα εκρηκτικά και τα φάρμακα χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες αρωματικές νιτροενώσεις. Η τυπική διαδικασία νίτρωσης περιλαμβάνει, στις περισσότερες περιπτώσεις, τη χρήση πυκνού θειικού οξέος και περίσσεια νιτρικού οξέος δημιουργώντας μεγάλες ποσότητες χημικών αποβλήτων ισχυρά όξινων. Η χρήση του πυκνού θειικού οξέος γίνεται για το σχηματισμό του κατιόντος νιτρωνίου που αποτελεί τη δραστική ομάδα κατά τη νίτρωση σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



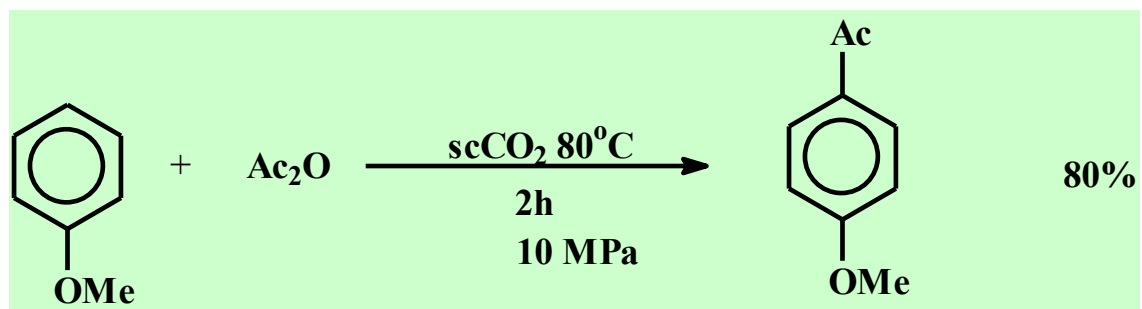
Με τη χρήση τριφθορομεθανοσουλφονικού υπερβίου βρέθηκε ότι μπορούν να γίνονται νιτρώσεις χρησιμοποιώντας μόνο τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα νιτρικού οξέος χωρίς την παρουσία θειικού οξέος ¹⁶. Για παράδειγμα η νίτρωση του βρωμοβενζολίου με τη χρήση τριφθορομεθανοσουλφονικού υπερβίου ως καταλύτου βρέθηκε ότι γίνεται μόνο με τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα νιτρικού οξέος σε έξι ώρες και με μετατροπή 62%.



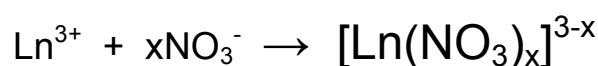
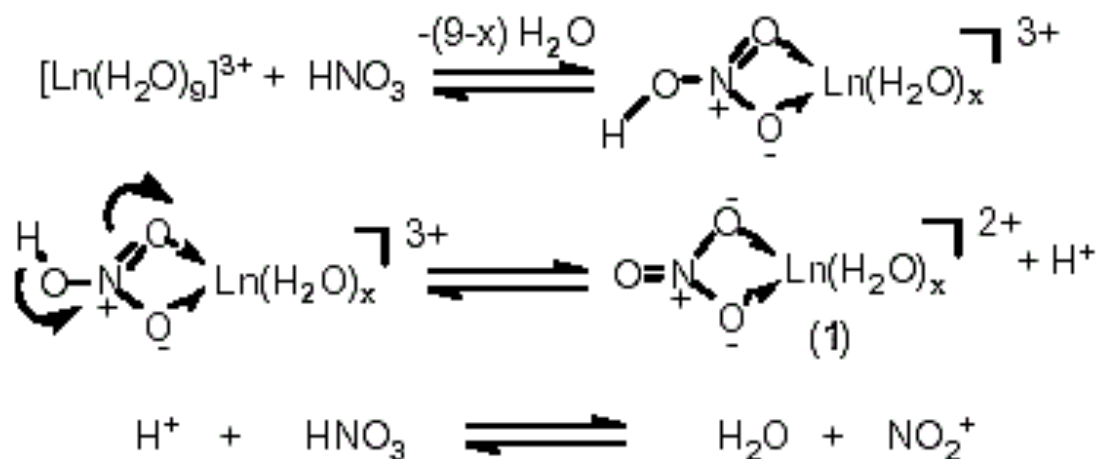
Επίσης με τη χρήση τρις(υπερφθοροοκτανοσουλφονυλο)μεθινικού υπερβίου ως καταλύτη κατά Lewis επιτυγχάνονται αντιδράσεις ακυλίωσης σε υπερκρίσιμο CO_2 ¹⁷. Η εστεροποίηση της κυκλοεξανόλης γίνεται σε υπερκρίσιμο CO_2 σε 10 min με απόδοση 99%.



Επίσης κατά την ακυλίωση της ανισόλης με οξικό ανυδρίτη προκύπτει το προϊόν με απόδοση 80%.



Τονίζεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η ανάκτηση του καταλύτη γίνεται σε ποσοστό >99% και δεν απαιτείται η χρήση θειικού οξέος αφού ο σχηματισμός κατιόντος νιτρωνίου γίνεται κατά το παρακάτω μηχανιστικό σχήμα:

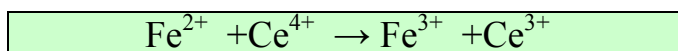


όπου γίνεται φανερό ότι η συναρμογή των νιτρικών ανιόντων με τη λανθανίδα μετατοπίζει την τελευταία αντίδραση ισορροπίας προς τα δεξιά δηλαδή προς την παραγωγή κατιόντων νιτρωνίου.

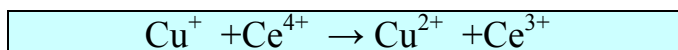
5.3.4 Το τετρασθενές δημήτριο ως οξειδωτικό

Το τετρασθενές δημήτριο ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία σε ογκομετρικούς προσδιορισμούς διαφόρων ενώσεων. Ειδικότερα χρησιμοποιούνται τα άλατα αυτού: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ ως οξειδωτικά και η μέθοδος ονομάζεται δημητριομετρία. Ορισμένα παραδείγματα ογκομετρικών προσδιορισμών φαίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις:

Ο προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου γίνεται κατά την αντίδραση:



ο προσδιορισμός μονθενούς χαλκού:



και ο προσδιορισμός σιδηροκυανιούχων ανιόντων:

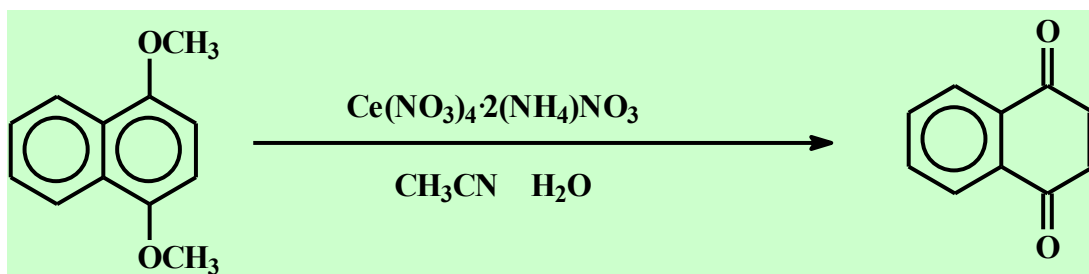


Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου έναντι της χρωμιομετρίας είναι ότι είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον για δύο λόγους:

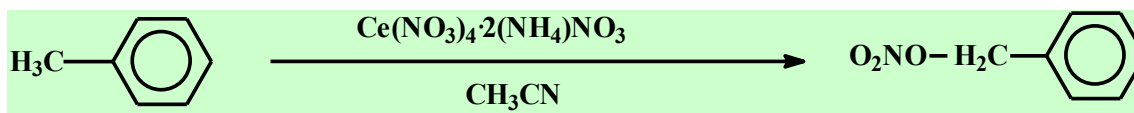
- Το χρώμιο είναι πολύ τοξικότερο του τετρασθενούς δημητρίου
- Τα διαλύματα του τετρασθενούς δημητρίου σε θειικό οξύ είναι πολύ σταθερότερα των αντιστοίχων του εξασθενούς χρωμίου έτσι δημιουργούνται πολύ λιγότερα απόβλητα αναλυτικών εργαστηρίων.

Δυστυχώς όμως το πολύ υψηλό κόστος του τετρασθενούς δημητρίου περιορίζει την οξειδωτική χρήση του μόνο σε απολύτως αναγκαίες περιπτώσεις. Όμως

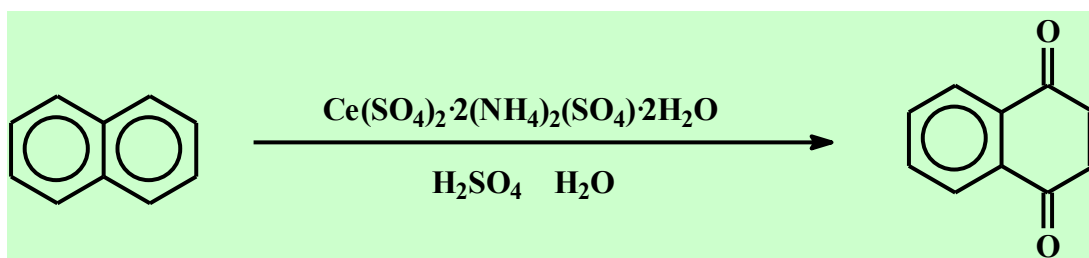
στην οργανική χημεία το τετρασθενές δημήτριο γίνεται αναντικατάστατο αντιδραστήριο σε ορισμένες περιπτώσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων σε εξαιρετικά ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος)¹⁸. Ειδικότερα η οξειδωτική απομεθυλίωση του 1,4-διμεθοξυναφθαλινίου προς 1,4-ναφθοκινόνη γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 30 min με απόδοση 94%



Επίσης η οξείδωση πλευρικής αλυσίδας αρωματικών υδρογονανθράκων όπως του τολουολίου οδηγεί σε σχηματισμό βενζυλονιτρικού εστέρα σε 2.5 h σε θερμοκρασία 40°C με απόδοση 75%.



και τέλος η οξείδωση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε κινόνες όπως του ναφθαλινίου που γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 6 h με απόδοση 90%

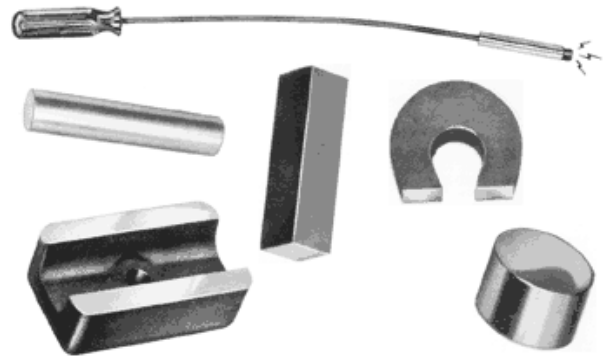


5.4 Εφαρμογές σε Μαγνητικά Υλικά

5.4.1 Μαγνητικά υλικά

Το μαγνητικό υλικό μπορεί να είναι ένας μικροσκοπικός δακτύλιος στην καρδιά ενός CD-player ή ένας τεράστιος μόνιμος μαγνήτης, που παρέχει την κινητήρια δύναμη για το σιδηρόδρομο του μέλλοντος. Υπάρχουν αμέτρητες εφαρμογές, που εκμεταλλεύονται τη μοναδική ιδιότητα των μαγνητικών υλικών να αποθηκεύουν ενέργεια με τη μορφή μαγνητικού πεδίου και να ασκούν μαγνητικές δυνάμεις ή να αποκρίνονται στη διέγερση εξωτερικών μαγνητικών πεδίων και να ενεργοποιούν "έξυπνες" διατάξεις. Τα μαγνητικά υλικά είναι πλέον ένα σημαντικό μέρος της καθημερινής ζωής και αποτελούν βασικό συστατικό διατάξεων, όπως:

- ηλεκτρικοί κινητήρες
- μεγάφωνα
- υπολογιστές
- φούρνοι μικροκυμάτων
- αυτοκίνητο



Η συνεισφορά τους πολλές φορές παραβλέπεται, καθώς είναι ενσωματωμένα μέσα σ' αυτές τις διατάξεις και συνήθως είναι "αόρατα". Δίχως την εξέλιξη της τεχνολογίας των μαγνητικών υλικών το τηλέφωνο δεν θα μπορούσε να λειτουργήσει, η εγγραφή ήχου και εικόνας θα ήταν μια πολύ πιο πολύπλοκη διαδικασία και τα μικροσκοπικά ακουστικά ενός στερεοφωνικού θα ήταν ακόμη τόσο μεγάλα όσο το ίδιο το στερεοφωνικό. Υπάρχει μία σταθερή

απαίτηση για μαγνητικά υλικά υψηλής επίδοσης σε όλο και περισσότερο εξειδικευμένες εφαρμογές. Το μοναδικό μαγνητικό υλικό, που εμφανίζεται στη φύση και είναι γνωστό στον άνθρωπο τουλάχιστον 3000 χρόνια, είναι ένα πέτρωμα μαγνητίτη Fe_3O_4 . Η πρώτη χρήσιμη εφαρμογή των μαγνητών ανάγεται στη σφαίρα του θρύλου και αφορά σε μία μορφή πυξίδας, η οποία εμφανίστηκε στην Κίνα πριν από 18 αιώνες. Περίπου 500 χρόνια αργότερα αναπτύχθηκε στην Κίνα τεχνολογία κατασκευής μαγνητών από σίδηρο και με άλλα 500 χρόνια καθυστέρηση κατασκευάστηκαν μαγνήτες σιδήρου και στην Ευρώπη. Όμως, οι μαγνήτες, που αναπτύχθηκαν τους επόμενους αιώνες προσέφεραν πολύ ασθενή μαγνητικά πεδία, καθώς ο σίδηρος ή ο χάλυβας απομαγνητίζονται πολύ εύκολα. Ένας τρόπος να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία ήταν η κατασκευή μαγνητών στην οικεία σε όλους μορφή του πετάλου. Η γοργή βελτίωση ήρθε μόλις στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, πρώτα με τους σκληρούς χάλυβες και αργότερα (1932) με την ανάπτυξη ενός νέου κράματος **σιδήρου, αλουμινίου, κοβαλτίου και νικελίου**, που κατέστησαν δυνατή την εισαγωγή των μαγνητικών υλικών σε περιστροφικές μηχανές και ηλεκτρικούς κινητήρες. Η **ανακάλυψη των ενώσεων SmCo_5 (1960) και $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1983)** ήταν μια επανάσταση στην τεχνολογία των μαγνητικών υλικών.



5.4.2 Μαγνήτες Κραμάτων Nd-Fe-B

Το υλικό αυτό ανακαλύφθηκε το 1983 κυρίως εξ αιτίας των οικονομικών συνθηκών της εποχής εκείνης. Λόγω των προβλημάτων στην προμήθεια κοβαλτίου δημιουργήθηκε η ανάγκη για ένα νέο μαγνητικό υλικό, που θα αντικαθιστούσε το SmCo_5 παρά το γεγονός, ότι τι τελευταίο κάλυπτε τις ανάγκες

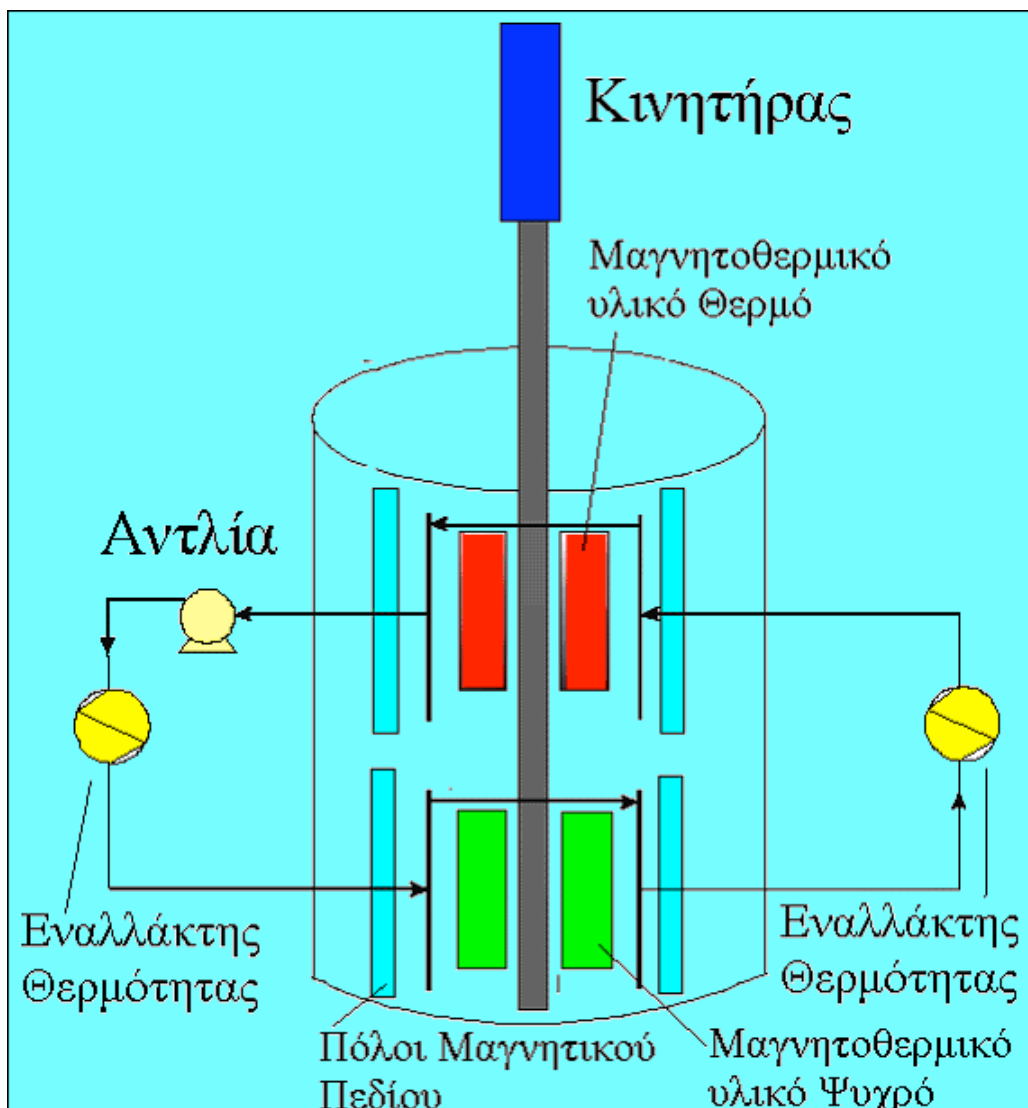
της εποχής στις διάφορες εφαρμογές. Είχαν προηγηθεί ορισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη υλικών με βάση κράματα Nd-Fe, όμως οι ιδιότητες τέτοιων κραμάτων δεν ήταν επαρκώς επαναλήψιμες. Από την έρευνα προέκυψε, ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας βορίου βελτιώνει σημαντικά τις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Στα κράματα Nd-Fe-B η κύρια φάση περιέχει την διαμεταλλική ένωση $Nd_2Fe_{14}B$ που παρουσιάζει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ως μαγνητικό υλικό.

5.4.3 Ψυκτικά Συστήματα Βασιζόμενα στο Μαγνητοθερμικό Φαινόμενο

Η μαγνητική ψύξη είναι μια μέθοδος ψύξης βασισμένη στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο. Αυτό το φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1881 και ορίζεται ως η ικανότητα ενός στερεού να αλλάζει το θερμικό περιεχόμενο του κατά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου και γίνεται αισθητό ως αλλαγή της θερμοκρασίας του. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε όλα τα σιδηρομαγνητικά μέταλλα. Όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται σε σιδηρομαγνητικά μέταλλα αυτά τείνουν να θερμανθούν. Όταν το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται, το μέταλλο ψύχεται. Στο γαδολίνιο (Gd) παρουσιάζεται ισχυρά το μαγνητοθερμικό φαινόμενο. Το πρόβλημα με τη χρησιμοποίηση του καθαρού γαδολίνιου ως υλικού ψυκτικών συσκευών είναι ότι δεν παρουσιάζει ισχυρό μαγνητοθερμικό φαινόμενο στη θερμοκρασία δωματίου. Πιο πρόσφατα, εντούτοις, έχει ανακαλυφθεί ότι τα κράματα του γαδολίνιου, του πυριτίου, και του γερμανίου είναι αποδοτικότερα στην θερμοκρασία δωματίου. Μόλις τώρα όμως η έρευνα φθάνει σε ένα σημείο όπου μπορεί να γίνει χρήσιμο σε εμπορικές εφαρμογές.

Ο συμπιεστής είναι το πιο ακριβό μέρος του συμβατικού συστήματος ψύξης - συμπίεσης αερίου. Αντί του συμπιεστού τώρα μικρά πλακίδια που περιέχουν το μαγνητοθερμικό υλικό, μια μικρή αντλία για να κυκλοφορήσει το ρευστό μεταφοράς θερμότητας, και ένας άξονα κίνησης για να κινήσει το μαγνητοθερμικό υλικό μέσα και έξω από το μαγνητικό πεδίο αποτελούν τις νέες ψυκτικές συσκευές. Το ρευστό μεταφοράς θερμότητας που

χρησιμοποιείται διαδικασία είναι ύδωρ που αναμιγνύεται με αιθανόλη αντί των παραδοσιακών ψυκτικών ουσιών που αποτελούν απειλές για το περιβάλλον. Έτσι αν η συσκευή λειτουργεί με μαγνητικό πεδίο 5 Tesla, παρέχοντας μια έκταση θερμοκρασίας 38 K οι μέγιστες τιμές ισχύος που λαμβάνονται είναι 600 Watt με συντελεστές απόδοσης περίπου το 60% της απόδοσης του κύκλου του Carnot. Ο τελευταίος στόχος αυτής της τεχνολογίας θα ήταν να αναπτυχθεί ένα τυποποιημένο ψυγείο για την εγχώρια χρήση. Η χρήση της μαγνητικής ψύξης έχει τη δυνατότητα να μειώσει τη λειτουργική δαπάνη και το κόστος συντήρησης όταν συγκρίνεται με τη συμβατική μέθοδο συμπιεστής-βασισμένης στον κύκλο Carnot. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα στη μαγνητική τεχνολογία ψύξης είναι η περιβαλλοντική προστασία. Το διάγραμμα ροής διαδικασίας για το μαγνητικό σύστημα ψύξης παρουσιάζεται στο σχήμα 7. Ένα μίγμα ύδατος και αιθανόλης χρησιμεύει ως το ρευστό μεταφοράς θερμότητας για το σύστημα. Το ρευστό περνά μέσω του θερμού εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος χρησιμοποιεί τον αέρα για να μεταφέρει τη θερμότητα στην ατμόσφαιρα περνά έπειτα από το ψυχρό μαγνητοθερμικό υλικό και χάνει τη θερμότητα του. Ένας ανεμιστήρας φυσά τον αέρα μετά από αυτό το κρύο ρευστό στον ψυκτήρα για να κρατήσει τη θερμοκρασία ψυκτήρων σε περίπου 0°F. Το αποδοτικότερο σχέδιο που παρουσιάσθηκε χρησιμοποιεί ένα κράμα με τον τύπο $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.455}\text{Ge}_{0.545})_4$ ¹⁹.



Σχήμα 7. Διάγραμμα ροής μαγνητικού συστήματος ψύξης

6 Παράρτημα

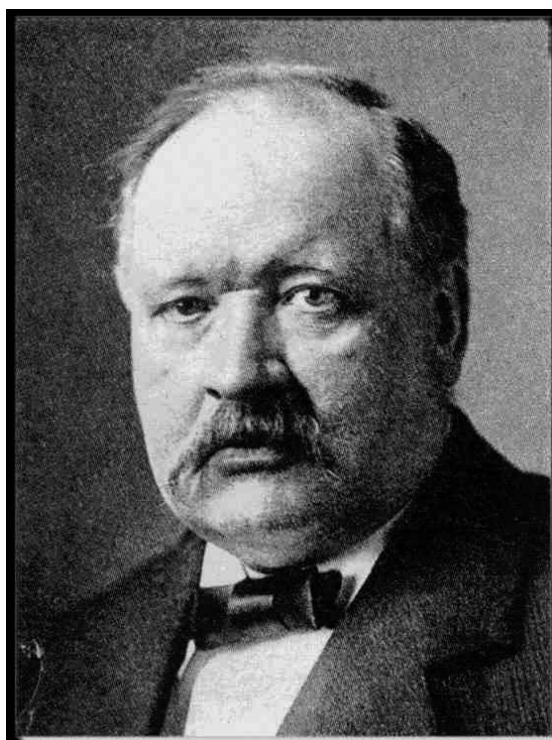
6 Παράρτημα

- 1.1 Ιστορικό ανακάλυψης σπανίων γαιών
- 1.2 Σχέδιο Manhattan
- 1.3 Φθορισμός και φωσφορισμός.
- 1.4 Κρυόλιθος
- 1.5 LD₅₀
- 1.6 Ζεόλιθοι

6 Παράρτημα

6.1 Ιστορικό ανακάλυψης σπανίων γαιών

Η πρώτη χρονολογικά ανακάλυψη σπάνιας γαίας θεωρείται ότι έγινε το 1787 από το σουηδό Karl Axel Arrhenius όταν συνέλεξε το μαύρο ορυκτό υπερβίτη (το οποίο αργότερα μετονομάστηκε γαδολινίτης) από ένα ορυχείο αστρίου και χαλαζία κοντά στο χωριό Ytterby της Σουηδίας.



Karl Axel Arrhenius

Λόγω των παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων, τα στοιχεία των σπανίων γαιών αποδείχθηκε ότι ήταν πολύ δύσκολο να διαχωριστούν. Το 1794 απομονώθηκε το πρώτο οξειδίο του υτρίου, από το ορυκτό υπερβίτης από το Φιλανδό χημικό Johann Gadolin. Αυτός εισήγαγε το όνομα «σπάνιες γαίες» επειδή αφενός πίστεψε ότι πρόκειται για «σπάνιο» στοιχείο λόγω των δυσκολιών απομόνωσης και αφετέρου το χαρακτήρισε ως γαία επειδή είχε μορφή γαιώδη. Η πρώτη απομόνωση όμως σπανίων γαιών σε μεταλλική μορφή έγινε πολύ αργότερα το 1878 λόγω του ηλεκτροθετικού τους χαρακτήρα. Στον πίνακα 3 συνοψίζεται το ιστορικό ανακάλυψης των σπανίων γαιών²⁰⁻²².

Ετος	Στοιχείο	Προέλευση του ονόματος	Ερευνητής
1794	Υττριο	από το ορυχείο Ytterby Σουηδίας	Gadolin
1803	Δημήτριο	από το όνομα του αστεροειδούς Ceres (Δήμητρα)	Berzelius και Hisinger
1839	Λανθάνιο	από το ελληνικό λανθάνω	Berzelius
1843	Ερβιο	από το ορυχείο Ytterby Σουηδίας	Carl Gustav Mosander
1878	Τέρβιο	από το ορυχείο Ytterby Σουηδίας	Carl Gustav Mosander
1878	Υττέρβιο	από το ορυχείο Ytterby Σουηδίας	Jean Charles de Marignac
1879	Σαμάριο	από το όνομα του ορυκτού σαμαρσκίτης που είχε ανακαλύψει ο υπάλληλος μεταλλείων V. Samarsky	Paul E. Lecoq de Boisbaudran
1879	Σκάνδιο		Lars Fredrik Nilson
1879	Όλμιο	από το λατινικό όνομα της Στοκχόλμης	Per Teodor Cleve
1879	Θούλιο	από το λατινικό όνομα αρχαίων Σκανδιναυών	Per Teodor Cleve
1880	Γαδολίνιο	προς τιμή του Johan Gadolin	Jean de Marignac
1885	Πρασεοδύμιο	από το ελληνικό πράσινος που είναι το χρώμα των αλάτων του και το δίδυμος	Carl Auer von Welsbach
1885	Νεοδύμιο	από το ελληνικό νέος και το δίδυμος	Carl Auer Welsbach
1886	Δυσπρώσιο	από το ελληνικό δυσ και προσιτός	P. Boisbaudran
1896	Ευρώπιο	από το όνομα της Ευρώπης	Eugene Demarcay
1907	Λουτέτσιο	από το λατινικό όνομα του Παρισιού	G. Urbain και A. Welsbach
1945	Προμήθειο	από το ελληνικό όνομα της μυθολογίας Προμηθέας με σκοπό να τονίσει τα κακά της πυρηνικής ενέργειας	C.DuBois Coryell, L. Glendenin και J. Marinsky

Πίνακας 1. Ιστορικό ανακάλυψης των σπανίων γαιών

6.2 Σχέδιο Manhattan

Στην διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου εφαρμόστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής το σχέδιο Manhattan για την κατασκευή της ατομικής βόμβας. Μεταξύ των άλλων ερευνητικών προγραμμάτων του σχεδίου συγκαταλέγονταν και η μελέτη των ιονανταλλακτικών ρητινών. Οι ρητίνες αυτές χρησιμοποιήθηκαν αμέσως ως υλικά πληρώσεως των χρωματογραφικών στηλών ώστε να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό των προϊόντων σχάσεως από των πυρηνικών αντιδράσεων μέσα στους ατομικούς αντιδραστήρες δηλαδή για τον διαχωρισμό των ακτινίδων. Προκειμένου να αποκτηθεί η κατάλληλη τεχνογνωσία μελετήθηκε ο διαχωρισμός των λανθανίδων των οποίων ο χειρισμός ήταν ευκολότερος λόγω απουσίας ραδιενέργειας και στη συνέχεια εφαρμόστηκε η κτηθείσα εμπειρία στο διαχωρισμό των ακτινίδων.



6.3 Φθορισμός και φωσφορισμός.

Φθορισμός είναι η ιδιότητα ορισμένων σωμάτων να εκπέμπουν χαρακτηριστικές ορατές ακτινοβολίες, όταν πάνω σε αυτά πέφτουν ηλεκτρομαγνητικές ή σωματιδιακές ακτινοβολίες. Όταν η διάρκεια της εκπεμπόμενης ορατής ακτινοβολίας που προκύπτει συνεχίζεται και μετά την κατάργηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τότε το φαινόμενο ονομάζεται **φωσφορισμός**.



6.4 Κρυόλιθος

Ο κρυόλιθος είναι ορυκτό του αργιλίου με τύπο Na_3AlF_6 . Χρησιμοποιείται στην ηλεκτρολυτική παραγωγή του αργιλίου διότι το δυαδικό σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ έχει μικρότερο σημείο τήξεως από αυτό του Al_2O_3 και καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη οικονομία κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αργιλίου.



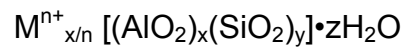
6.5 LD₅₀

Η τιμή LD₅₀ αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ποσότητα ουσίας που φονεύει το 50% του αριθμού των πειραματόζων που τους χορηγήθηκε η ουσία. Συνήθως εκφράζεται σε mg ουσίας ανά Kg βάρους σώματος του πειραματόζωου.

6.6 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών αλάτων των αλκαλίων ή των αλκαλικών γαιών που βρίσκονται στη φύση ως ορυκτά είτε παρασκευάζονται συνθετικά. Συνήθως έχουν άσπρο χρώμα εκτός όταν περιέχουν έγχρωμα κατιόντα. Περιέχουν μεγάλη ποσότητα νερού που το αποβάλλουν με θέρμανση χωρίς την καταστροφή της κρυσταλλικής δομής τους. Η κρυσταλλική δομή τους αποτελείται από δίκτυα με δομικές μονάδες τετράεδρα SiO_4 AlO_4 . Το χαρακτηριστικό της δομής τους είναι ότι

περιέχουν σήραγγες που εκτείνονται προς όλες τις διαστάσεις. Σε αυτές τις σήραγγες περιέχονται μόρια νερού και κατιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο όλης της δομής. Τα κατιόντα που υπάρχουν στις σήραγγες είναι ευκίνητα και δίνουν αντιδράσεις αντικατάστασης σχετικά εύκολα. Το γεγονός αυτό καθιστά τους ζεόλιθους ως υλικά χρήσιμα ως καταλύτες. Ο γενικός τύπος των ζεόλιθων μπορεί να παρασταθεί:



όπου το M συμβολίζει κατιόν φορτίου n.

7 Βιβλιογραφία

7 Βιβλιογραφία

- 1 S. P. Sinha, Complexes of the rare earths, Pergamon Press, 1965, 25-129.
- 2 Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements, T.J.Haley, J.Pharm.Sc, 1965, **54**, 663 : Toxicity, T.J.Haley, in ref.1, Vol 4, Ch. 40 : Toxicity of Rare Earths, P.Arvela, Prog.Pharmacology, 1979, **2**(3), 69 : Pulmonary Toxicity of Stable and Radioactive Lanthanides, P.J.Haley, Health Physics, 1991, **61**(6), 809
- 3 Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, DHHS-NIOSH, 1986, Publ. No. 86-103
- 4 A. M. Clark, Mineralogy of the Rare Earth Elements, in "Rare Earth Element Geochemistry" ed. P.Henderson, publ. Elsevier, 1984, 33
- 5 Lanthanide Solid Phase Speciation, M. E. Essington and S. V. Mattigod, Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, **490**, 1387; f-Elements and Environmental Behavior, G. R. Choppin, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1991, **28**, 319
- 6 Biochemistry of the Lanthanides, C.H.Evans, book publ. Plenum Press 1990
- 7 The Development of Cerium Oxide Coatings from Cryolite Melts. A Self-forming Anode for Aluminum Electrowinning, J.K.Walker et al., J. Appl. Electrochem., 1989, **19**, 225 :J-J.Duruz et al., U.S. Patents 4,948,676; 4,960,494; 4,614,569
- 8 Development of Stainless Aluminum, F.Mansfeld et al., J. Electrochem.Soc., 1991, **138**(12), L74
- 9 Process for Electroplating Chromium and Electrolytes therefor, E.J.Seyb,Jr. (M & T Chemicals Inc.), U.S.Patent 3,634,211 11-Jan-1972 : Electrodeposition of Chromium in the presence of a Cerium Fluoride Additive, M.A.Schluger et al., Zh.Prikl.Khim.-(Leningrad), 1978, **51**(9), 2105 (Chem. Abs. 89-206388d)

- 10 Arc Discharge and Electrode Phenomena, M.Uchio, Pure & Appl. Chem., 1988, **60**(5), 809 :
- 11 Phosphors based on Rare Earths, a New Era in Fluorescent Lighting, B.M.J.Smets, Mat. Chem. Ph s., 1987, **16**, 283
- 12 Investigation of some Ce 3+ -Activated Phosphors, G.Blasse and A.Brill, J.Chem.Phys., 1967,**47**, 5139
- 13 Fast Phosphors for Colour Television, A.Brill et al., Philips Tech.Rev., 1971, **332**, 125
- 14 Rare Earths in Cracking Catalysts, J. Scherzer, in "Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications", ed. R. G. Bautista and M. M. Wong, publ. TMS, 1988, p.317
- 15 Ceria-Promoted Three-Way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control, G.Kim, Ind. Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1982, **21**, 267 : Ceria in Automotive Exhaust Catalysis, I Oxygen Storage, H.C.Yao et al., J.Cat., 1984, **86**, 254 : Promoting Platinum Metals by Ceria, Metal-Support Interactions in Autocatalysts, B.Harrison et al., Platinum Met.Rev., 1988, **32**(2), 73 : Auto Exhaust Catalysis, M.Funabiki et al., Catal. Today, 1991, **10**, 33
- 16 F. Waller, A. Barret, D. C. Braddcock, R. Murray McKinnel and D Ramprasad, J.Chem. Soc. Perkin Trans., 1,(1999),867.
- 17 J. Nishikido, M. Kamishima, H. Matsuzawa and K. Mikami, Tetrahedron, 58, (2002), 8345
- 18 M. Periasamy and M. Bhatt, Synthesis (1977), 330
- 19 E. Bruck, O. Tegus, X.W. Li, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Physica B 327 (2003) 431–437, Magnetic refrigeration—towards room-temperature applications.
- 20 http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/
- 21 http://www.lynascorp.com/HTML/rare_earths_direct.htm
- 22 <http://www.americanelements.com/infocenter.html>