



TERRE RARE



Terre rare

Questo testo proviene dal sito
https://it.wikibooks.org/wiki/Terre_rare
ed è stato scritto collettivamente dagli utenti di tale sito

Principale autore:
DragoSabry

Questa versione del libro è aggiornata al
2 giugno 2022

In copertina:
Ossidi di terre rare. *Autore:* Peggy Greb, US department of agriculture; *licenza:* pubblico dominio;
fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rareearthoxides.jpg>

Wikibooks non dà garanzie sulla validità dei suoi contenuti. Per i dettagli vedi:
https://it.wikibooks.org/wiki/Wikibooks:General_disclaimer

Quest'opera è soggetta alla licenza Creative Commons Attribuzione-Condividi allo stesso modo
3.0 Unported. Per leggere una copia della licenza visita il sito:
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.it>

Indice

Introduzione	v
1 Storia	1
1.1 Primi passi verso la scoperta delle terre rare	1
1.2 Terre rare estratte dalla cerite	2
1.3 Terre rare estratta dalla gadolinite	3
1.4 Promezio	4
2 Caratteristiche chimiche	5
2.1 Scandio, ittrio e lantanio	5
2.2 Lantanoidi	7
3 Estrazione	13
3.1 Estrazione delle terre rare	14
4 Utilizzi	17
4.1 Scandio	17
4.2 Ittrio	18
4.3 Lantanio	18
4.4 Cerio	18
4.5 Praseodimio	18
4.6 Neodimio	19
4.7 Samario	19
4.8 Europio	19
4.9 Gadolinio	19
4.10 Terbio	20
4.11 Disprosio	20
4.12 Osmio	20
4.13 Erbio	20
4.14 Tulio	20
4.15 Itterbio	21
4.16 Lutezio	21
Bibliografia	23

Questo libro ha lo scopo di introdurre il lettore al sapere relativo alle terre rare; sia dal punto di visto storico che da quello chimico.

Introduzione

"Terre rare" è un nome convenzionale con cui si identificavano, per via delle caratteristiche chimico-fisiche simili, i lantanidi (chiamati anche lantanoidi) e gli elementi di scandio, ittrio e lantanio.

Questo nome deriva dal fatto che si definivano "terre" gli ossidi fortemente basici insolubili in acqua, termine poi usato per indicare gli elementi difficili da separare. Invece "rare" deriva dal fatto che all'epoca della loro scoperta si ritenevano poco comuni, cosa che è risultata essere falsa per la maggior parte degli elementi del gruppo, che hanno un abbondanza notevole anche se, proprio per via delle loro caratteristiche chimiche (alta densità e inerzia chimica) tendono a essere poco concentrati e quindi diffusi in tutta la crosta terrestre.

Generalmente si indicano con il simbolo Ln tutti i lantanoidi nel caso in cui tutti gli elementi del periodo (o parte di essi dove è specificato) si comportano in maniera simile in reazioni. Sono esclusi da questo simbolo Lantanio, Ittrio e Scandio che possono venire indicati per convenzione come Gruppo IIIA.¹

Note

¹N.N. Greenwood e A. Earnshaw pag: 1461

Tabella 1: Tabella riepilogativa

	Simbolo elemento	Numero atomico	Isotopi stabili	Abbondanza crosta terrestre (ppm)	Peso atomico	Raggio metallo ^a	Data scoperta	Scopritore
Scandio	Sc	21	1	25	44,9559	162	1879	L.F. Nilson
Itrio	Y	39	1	31	88,90559	180	1843	C.G. Mosander
Lantanio	La	57	2	35	138,9055	187	1839	C.G. Mosander
Cerio	Ce	58	4	66	140,12	181,8	1839	C.G. Mosander
Praseodimio	Pr	59	1	9,1	140,9077	182,4	1885	C.A. von Welsbach
Neodimio	Nd	60	7	40	144,24	181,4	1885	C.A. von Welsbach
Promezio	Pm	61	-	4,5X10 ⁻²⁰	-	183,4	1945	J.Marinsky L.Glendenin C.Coryell
Samario	Sm	62	7	7,0	150,36	180,4	1879	L. de Boisbandran
Europio	Eu	63	2	2,1	151,96	208,4	1901	E.A. Demarcay
Gadolino	Gd	64	7	6,1	157,25	180,4	1880	J.C.G. de Marignac
Terbio	Tb	65	1	1,2	158,9254	177,3	1843	C.G. Mosander
Disprosio	Dy	66	7	4,5	162,50	178,1	1886	L. de Boisbandran
Olmio	Ho	67	1	1,4	164,9304	176,2	1879	P.T. Cleve
Erbio	Er	68	6	3,5	167,26	176,1	1843	C.G. Mosander
Tullio	Tm	69	1	0,5	168,9342	175,9	1879	P.T. Cleve
Itterbio	Yb	70	7	3,1	173,04	193,3	1878	J.C.G. de Marignac
Lutezio	Lu	71	2	0,8	174,967	173,8	1907	G. Urbain

^aIl raggio del metallo indicato ha configurazione 12 per scandio, ittrio e lantanio e configurazione 6 per i lantanoidi. Cfr. N.N. Greenwood e A. Earnshaw pag. 1142,1464,1468

Storia

La scoperta delle terre rare all'inizio è stata fonte di dibattito internazionale, in quanto più scienziati hanno scoperto lo stesso elemento nel medesimo arco temporale in più la mancanza iniziale di metodi per verificare l'effettiva separazione di un nuovo elemento ha portato a confusione, false rivendicazioni e altri inconvenienti.

L'utilità dei lantanoidi e degli elementi ad essi associati non era ancora nota per cui erano il solo prestigio del singolo e della nazione a incentivare le analisi per scoprire sempre più elementi, anche dove si dovevano investire ingenti capitali per procurarsi la materia prima e la strumentazione utilizzata.¹

1.1 Primi passi verso la scoperta delle terre rare

La scoperta delle terre rare inizia nel 1751 quando un minerale rossastro particolarmente pesante (ribattezzato successivamente come *cerite*) fu trovato nella cava Bastnäs (Eyddarhyttana, Svezia) e descritto dal mineralogista e chimico svedese Axel Fredrik Cronstedt. Il minerale venne poi dimenticato negli anni successivi poiché il chimico Carl Wilhelm Scheele dichiarò erroneamente che esso conteneva solo silicati di ferro e alluminio, dopo aver analizzato lui stesso il minerale.

Nel 1787 in una piccola miniera di feldspato e quarzo, vicino a Ytterby (Stoccolma, Svezia), Carl Axel Arrhenius trovò un minerale nero e pesante che chiamò *iterbit* (in italiano *itterbite*); venne poi descritto in modo scientifico da Bengt Reinhold Geijer il quale associò il minerale al tungsteno appena scoperto.

Nel 1794 l'*itterbite* venne poi chiamata Gadolinite, in onore del chimico finlandese Johan Gadolin che la utilizzò per scoprire il primo elemento delle terre rare che chiamò *itterbia*; essa venne solo parzialmente isolata in forma di ossido. Il nome fu poi cambiato in *ittria* dal chimico e mineralogista svedese Anders Gustaf Ekeberg che confermò la scoperta di Gadolin e abbreviò il nome dell'elemento tre anni dopo che gli era stato dato.

Il chimico britannico Sir Humphrey Davy nel 1808 dimostrò che le *terre* non sono elementi ma ossidi, ossia composti di elementi metallici con l'ossigeno. Dal momento che solo gli ossidi dei lantanoidi erano stati precedentemente isolati essi furono chiamati *terre rare*.

1.1.1 Cerio

A seguito delle nuove scoperte si rianalizzò la pietra inizialmente trovata da Cronstedt e si scoprì che essa conteneva una terra simile all'ittria ma allo stesso tempo

diversa. Gli scopritori Wilhelm Hisinger e Jöns Jakob Berzelius decisero di chiamare questa nuova terra ceria, in richiamo dell'asteroide di nome Cerere scoperto due anni prima (1801) dall'astronomo italiano Giuseppe Piazza.

L'ossido di cerio fu anche scoperto nello stesso anno dal chimico tedesco Martin Klaproth, che perciò venne considerato co-scopritore del cerio insieme a Berzelius e Hisinger. Il nome proposto da Klaproth era però diverso e basato sulla parola greca "*ochra*" per via del colore chiaro-bruno dell'ossido.

1.1.2 Ittrio, terbio e itterbio

Friedrich Wöhler, nel 1828 tramite riduzione con potassio, isolò l'ittrio metallico anche se poco puro, in quanto prima era precedentemente nella forma del tricloruro.²³

L'*ittria* venne riesaminata da Carl Gustav Mosander, nel 1843, che scoprì che non era un singolo elemento ma una miscela di tre ossidi: l'ittrio (Y), l'erbio (Er) e terbio (Tb), tutti nomi richiamanti il minerale di origine omonimo al luogo di ritrovamento, ossia l'Ytterby. L'ittrio separato da Mosander era incolore sia come sale che come ossido, l'erbio era incolore in forma di sale ma color giallo quando ossidato, il terbio era colorato sia come ossido (rosa) che come sale (rosso). Successivamente erbio e terbio furono scambiati di nome.⁴

1.1.3 Lantanio

Nel 1839 C.G. Mosander separò il lantanio dal cerio; il nome lantanio che Mosander diede al nuovo elemento deriva dal greco *lanthanein* (che vuol dire nascosto) e proprio perché il lantanio si era "nascosto dietro" al cerio per tutti quegli anni di studi e separazioni³

1.1.4 Scandio

Lo scandio è presente solo in piccole quantità nei minerali di *itтерbite* per questo motivo la sua scoperta è stata difficile ed è avvenuta ad opera di più ricercatori fra cui P.T. Cleve che lo scoprì in forma di ossido e lo utilizzò per preparare i vari sali. La prima volta fu isolato come ossido chiamato *scandia* da L.F. Nilsen nel 1879. Passati pochi anni fu considerato essere un nuovo elemento con caratteristiche coincidenti con l'*ekaboro* elemento previsto da D. I. Mandeleev nei suoi studi sulla tavola periodica all'epoca non ancora sperimentalmente isolato. Bisognerà aspettare fino al 1937 dove tramite un elettrolisi di cloruri di potassio, scandio e litio fusi si otterrà la forma metallica. Sarà prodotto in libbra di metallo ad elevata purezza (99%) solo a partire dal 1960, quasi un centinaio di anni dopo la sua iniziale scoperta²⁵

1.2 Terre rare estratte dalla cerite

1.2.1 Samario e gadolinio

Nel 1879 oltre allo scandio venne scoperto anche il samario, di solito presente nella *ceria*; esso fu studiato da Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran egli iniziò estraendo il *didimio* dal minerale *samaraskite*, quindi utilizzò una soluzione di nitrato di didimio, da lui preparata per procedere con l'aggiunta di idrossido di ammonio; per ottenere due precipitati in due fasi diverse. Isolò poi il primo precipitato e ne misurò lo spettro, informazione da cui dedusse essere un nuovo elemento che chiamò samario; da esso nel 1886, quindi solo dopo anni la scoperta del precedente elemento, Paul-Emile Lecoq isolò il gadolinio.⁶⁷

1.2.2 Neodimio e praseodimio

Il didimio che Carl Mosander aveva scoperto nel 1841 venne studiato ancora dopo che Bohuslav Brauner di Praga nel 1882 dimostrò che lo spettro atomico dell'elemento didimio non era compatibile con quello di un metallo puro; Carl Auer von Welsbach decise di dedicarsi allo studio del falso elemento e dopo tre anni di lavoro riuscì a separarlo in due ossidi, non puri, che chiamò neodimio e praseodimio. Il praseodimio dovette attendere il 1931 per essere prodotto come elemento puro.⁸

1.2.3 Europio

Dal samario impuro venne poi isolato un altro elemento: l'europio; Eugène-Anatole Demarcay nel 1901 per separarlo dovette ricorrere a numerose cristallizzazioni in sequenza del nitrato di magnesio di samario; a questo punto le terre rare provenienti dalla *ceria* era state tutte separate e identificate anche se non pure.⁷

1.3 Terre rare estratta dalla gadolinite

1.3.1 Olmio e itterbio

Dalla gadolinite nel 1878 sono stati isolati due elementi: l'olmio e l'itterbio.

L'olmio è stato isolato a Ginevra da Marc Delafontaine e Louis Soret che avevano notato che lo spettro atomico dell'erbio aveva delle righe inspiegabili che non dovevano essere presenti in un elemento puro. Nello stesso anno Per Teodor Cleve a Uppsala in Svezia arrivò alla stessa conclusione notando che il peso atomico del residuo dell'estrazione dell'erbio dipendeva dalla fonte e in entrambi i casi l'olmio estratto conteneva tracce di disprosio.⁷

L'itterbio è stato scoperto nell'Università di Ginevra da Jean Charles Galissard de Marignac a partire da un campione di erbio impuro. Per isolare il nuovo elemento si portò alla decomposizione termica il nitrato di erbio per poi estrarne il residuo con acqua, si ottennero così due ossidi uno rosso e uno bianco, quello rosso si sapeva essere di erbio mentre quello bianco era di un nuovo elemento che Galissard chiamò itterbio. Questo composto non era però un elemento puro poiché conteneva tracce di lutezio.⁷⁹

1.3.2 Tulio

Il tulio è stato isolato, seppur in forma di ossido e non come metallo puro, da Per Teodor Cleve presso l'Università di Uppsala in Svezia nel 1879. E' stato estratto da un campione di erbio che lo conteneva in tracce quando Cleve si rese conto che il campione di erbio, che aveva a sua volta estratto dalla gadolinite, era impuro poiché il peso atomico non era costante come dovrebbe essere per un elemento puro ma variava in base alla fonte usata. Nel 1911 il chimico Theodore William Richards riuscì a ottenere un campione di tulio puro e a determinare così il corretto peso atomico dell'elemento; per ottenere tale risultato dovette eseguire 15000 ricristallizzazioni di bromato di tulio.⁸

1.3.3 Lutezio

Il lutezio è stato l'ultimo elemento delle terre rare presenti nella gadolinite a venire isolato e identificato; tre scienziati nello stesso anno, il 1907, rivendicarono la scoperta che fu attribuita però a Georges Urbain della Sorbona di Parigi poiché fu il primo

a dichiararlo ufficialmente e a rendere pubblici i suoi risultati. Gli altri pretendenti erano: Karl Auer che eseguiva ricerche in Germania e l'americano Charles James famoso per le sue tecniche di cristallizzazione frazionata che vennero usate anche da altri scienziati e che gli permisero di estrarre notevoli quantità di lutezio.⁹

1.4 Promezio

Mancava soltanto un elemento che dallo studio sui numeri atomici si dedusse essere quello con numero atomico 61. Nel 1926 il frazionamento delle sabbie di monazite contenenti elevate quantità di samario e neodimio, elementi dai numeri atomici 62 e 60, portò erroneamente a credere agli scienziati J.A Harris e B.S. Hopkins di aver isolato l'elemento mancante poiché trovarono linee spettrali che potevano essere un indice della riuscita estrazione dell'elemento. Due chimici italiani, L. Rolla e L. Fernandes che lavoravano presso la Regia Università di Firenze contestarono le ricerche di Harris e Hopkins in quanto sostenevano di aver isolato per primi, già nel 1924, l'elemento 61 anche loro in errore poiché tale elemento non poteva essere trovato in natura.

Vari studi vennero eseguiti utilizzando il metodo del bombardamento a ciclone che portarono a miscele in cui il promezio era in teoria presente ma non ancora ben identificabile né isolabile. Il metodo risolutivo fu applicato da J. A. Marinsky, L. E. Glendenin e C. D. Coryell che lavoravano nei Clinton Laboratories a Oak Ridge che utilizzando la pila atomica ottennero isotopi di ittrio, lantanio e di tutti lantanoidi che vennero separati grazie a un metodo elaborato da E. R. Tompkins, J. X. Khym e W. E. Cohn.

Tale metodo si basava sul principio dello scambio ionico con resina di amberlite; si ottenne così una miscela di elemento 61, neodimio e praseodimio che venne eluita con una soluzione al 5% di nitrato di ammonio a pH 2,75 che separò l'elemento ricercato dagli altri due. Il nome che gli fu dato, Promezio, deriva dalla leggenda di Prometeo: il titano che sfidò gli dei per dare il fuoco agli uomini; un accostamento corretto per l'elemento che era stato strappato alla "segretezza" della natura tramite la tecnologia nucleare e un monito per le conseguenze che sarebbero potuto accadere.

Note

¹M. E. Weeks pag: 699

²N.N. Greenwood, A. Earnshaw pag: 1462,1463

³M. E. Weeks pag: 699,700,701,702,703,704

⁴M. E. Weeks pag: 705,706,708,709

⁵M. E. Weeks pag: 708

⁶M. E. Weeks pag: 712

⁷M. E. Weeks pag: 717,718,719

⁸M. E. Weeks pag: 707,708,709,710,711,712,713,714,715,716

⁹M. E. Weeks pag: 720,721,722

Caratteristiche chimiche

Il nome "terre rare" sta a indicare gli elementi: scandio (Sc), ittrio (Y), lantanio (La) e i lantanoidi, quindi gli elementi compresi tra numero atomico 58 e 71; essi sono: cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promezio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), olmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), itterbio (Yb) e Lutezio (Lu)¹

L'unico elemento fra quelli indicati a essere radioattivo è il promezio, esso infatti non ha isotopi stabili e perciò decade con tempo di dimezzamento di 2,62 anni. Per questo motivo può solo essere rinvenuto come residuo di decadimento nei minerali contenenti uranio (solo in tracce) o come prodotto secondario di fissione dell'uranio nelle industrie nucleari.

I lantanidi vengono per convenzione divisi in due sotto gruppi:¹

- "le terre leggere", dal lantanio all' europio, chiamate anche "terre del cerio" perché trovate nei minerale in cui è stato trovato inizialmente il cerio
- "le terre pesanti" , dal gadolinio al lutezio , chiamate anche terre d'ittrio perché trovate nel minerale in cui è stato rinvenuto inizialmente l'ittrio ,esso ha reattività e raggio atomico paragonabili agli elementi in cui è raggruppato pur essendo molto più leggero di loro.

2.1 Scandio, ittrio e lantanio

Sono associati ai lantanidi, fanno quindi parte delle terre rare, pur costituendo, insieme all' attinio, il terzo gruppo del sistema periodico.

Essi seguono gli elementi alcalino terrosi e iniziano la serie dei metalli di transizione, le loro caratteristiche chimiche sono dovute all'aggiunta di un elettrone sull' orbitale *d*.

La configurazione elettronica è la seguente: scandio: $[Ar]3d^1 4s^2$, l'ittrio: $[Kr] 4d^1 5s^2$ e per il lantanio: $[Xe] 5d^1 6s^2$, e da essa si vede la tendenza degli elementi a perdere i tre elettroni di valenza e giustifica lo stato di ossidazione +3 e la formazione del rispettivo catione in soluzione acquosa: Sc^{3+} ; Y^{3+} ; La^{3+}

Allo stato solido scandio, ittrio e lantanio hanno reticolo cristallino tipo hpc (hexagonal close packed) una struttura tipica dei metalli. Si presentano tutti e tre come metalli teneri e di colore bianco-argento²

2.1.1 Reattività chimica

La loro elettropositività è abbastanza alta e cresce all'aumentare delle dimensioni atomiche così come cresce la reattività:³

- Facili reazioni con alogeni e altri non-metalli (riscaldamento a volte necessario).
- Formazione di idrogeno per riduzione di acqua (reazione facilitata se polverizzati o riscaldati).
- Totale solubilità in soluzioni acquose acide.
- Formazione di sali con acidi forti e deboli (tipici esempi degli acidi deboli sono: H_3PO_4 , HF , $H_2C_2O_4$). Da notare che solo i sali formati con acidi forti sono molto solubili.
- Annerimento all'aria veloce solo per il lantanio e lo scandio (l'ossido di ittrio forma una pellicola che protegge il relativo elemento).
- Reazione di combustione veloce e favorita che porta alla produzione dei rispettivi ossidi (Sc_2O_3 , La_2O_3 e Y_2O_3). In questi composti ittrio e scandio sono esa-coordinati con l'ossigeno mentre il lantanio ha coordinazione sette ma passa a sei ad elevate temperature. L'ossido di scandio è idrato.
- Formazione di idrossidi basici, rispettivamente: $Sc(OH)_3$, $Y(OH)_3$ e $La(OH)_3$.

2.1.2 Reattività dei composti

L'idrossido di lantanio porta a carbonati basici se trattato con anidride carbonica o se esposto a quella presente nell'atmosfera; analogamente all'idrossido di ittrio e quello di scandio e i rispettivi ossidi. Gli idrossidi se solubilizzati in acido formano i sali degli ioni che sono incolori.

Questi idrossidi si ottengono per reazione diretta fra i sali dei relativi elementi e soluzioni di idrossidi alcalini; l'idrossido di scandio se posto in soluzione concentrata di idrossido di sodio forma un'interessante specie $[Sc(OH)_6]^{3-}$ a dimostrazione della sua capacità di formare complessi.

Si possono facilmente formare i solfati che possono anche essere doppi ossia avere la seguente struttura: $M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ (M= La, Sc, Y), e sono instabili a temperature maggiori di quella ambiente; infatti si decompongono per riscaldamento.

Una particolarità usata per le prime separazioni delle terre rare, quando ancora si usava la cristallizzazione frazionata, era la formazione di nitrati doppi tipica del lantanio, e assente sia nello scandio che nell'ittrio, la cui formula chimica è: $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$

I cloruri idrati sono facilmente ottenibili, ma come nel caso di nitriti e nitrati, non sono stabili a temperature elevate, si ha perciò una decomposizione a: $LaOCl$ e $YOCl$ (rispettivamente per composti di lantanio e ittrio), invece lo scandio degraderà a dare l'ossido.

Gli idruri sono composti molto interessanti perché hanno un'elevata conducibilità elettrica e si ottengono per reazione del metallo puro con l'idrogeno per ottenere: ScH_2 , YH_2 e LaH_2 , la conducibilità viene però persa a seguito dell'assorbimento di un altro atomo di idrogeno e la formazione di LaH_3 e YH_3 . Questi ultimi idruri possono diventare superconduttori se posti in determinate condizioni di pressione e temperatura.⁴ Il diidruro di scandio è più stabile degli altri e per questo non reagirà ulteriormente per dare il triidruro⁵

2.1.3 Complessi

La formazione di complessi di ittrio e lantanio è legata alla trivalenza dei metalli.

Lo scandio tende a complessare meglio i leganti degli altri due elementi del paragrafo; questa differenza è dovuta all'essere un elemento molto piccolo e leggero.³

I legami coordinativi inoltre sono meno forti rispetto a quelli di altri elementi "adiacenti" nella tavola periodica questo è dovuto essenzialmente a due fattori: alla dimensione del raggio atomico che è relativamente grande e a un forte carattere elettropositivo.

Fra i vari possibili composti ci sono casi di formazione di complessi esacoordinati come $[Y(NCS)6]^{3-}$ e $[La(NCS)6]^{3-}$. Inoltre in acqua l'ittrio sempre trivalente è in grado di coordinarsi a otto molecole di solvente mentre il lantanio anche lui sempre trivalente riesce a collegarsi con nove molecole di solvente

Caratteristici per lantanio e ittrio sono i composti a numero di coordinazione otto, un esempio sono i composti che sono in grado di formare con l'acido acetilacetato: $[Y(acac)3(H2O)2]H2O$ e $[La(acac)3(H2O)2]$; in questo caso il legante è bidentato. La struttura di questi complessi è uguale per entrambi i prodotti la cui geometria preferita è l'antiprismatica quadrata distorta. Una seconda struttura particolare e molto frequente è il dodecaedro di cui un esempio può essere questo complesso $Cs[Y(CF3COCHCOF3)4]$.

Alcuni leganti particolari possono originare un complesso con una struttura simile alla cubica anche se essa è in teoria sfavorita, un legante del genere può essere la 2,2'-bipiridina diossido abbreviata nei complessi con il termine di: *bipyO2*; il complesso che si forma è infatti il seguente: $[La(bipyO2)4]ClO4$

L'acido etilendiamminotetraacetico (abbreviato con il termine di EDTA) è un legante comune e perciò si sono studiati i complessi formati con lantanio e ittrio. L'EDTA è molto ingombrante perciò le strutture di questi complessi sono deviate rispetto a quelle tradizionali e la coordinazione massima raggiungibile per il lantanio è la 10. Un esempio di questi composti è: $[La(EDTAH)(H2O)4] * 3H2O$ in cui si ipotizza che tra le tre molecole d'acqua coordinate ve ne sia una quarta racchiusa in esse.

La coordinazione massima dell'ittrio è la dieci e la si ottiene con leganti particolarmente poco ingombranti come l'anione nitrato. La coordinazione massima del lantanio si ottiene con l'anione solfato il cui numero di coordinazione è dodici e si può ipotizzare che il legame fra metallo-legante sia di tipo elettrostatico, infatti l'ossigeno agisce come donatore.

Lo scandio invece forma molti complessi a causa delle sue già citate caratteristiche chimiche per cui ha un comportamento meno simile a quello dei lantanoidi; anche se le sue capacità di complessare sono inferiori a quelle tipiche dei metalli di transizione. Un composto comune è il $[ScF6]^{3-}$.

Usualmente lo scandio preferisce il numero di coordinazione sei, ma può essere indotto ad arrivare a coordinazione nove con l'utilizzo di un legante poco ingombrante come il già noto nitrato.⁶

2.2 Lantanoidi

I lantanoidi (o lantanidi) costituiscono il gruppo principale delle terre rare, e hanno proprietà chimiche simili fra loro. Sono metalli e hanno di conseguenza un aspetto metallico argenteo, hanno in generale una bassa durezza anche se al proseguire nel periodo della tavola periodica essa aumenta di pari passo con l'aumentare del numero atomico. Anche la struttura cristallina allo stato solido è quella caratteristica di molti metalli ed è la stessa di lantanio e ittrio, ossia l' hpc.



Fig. 2.1: Sali di praseodimio, neodimio e tallio

La configurazione elettronica universalmente accettata è: $[Xe]4f^n5d^06s^2$, ci sono tre eccezioni: il gadolinio e il lutezio preferiscono la configurazione più stabile con l'orbitale f semi-pieno per il primo e completamente pieno per il secondo, il cerio invece ha un elettrone sull'orbitale $5d$ che si ritrova accessibile nonostante la contrazione e la riduzione degli orbitali f . Questa configurazione elettronica porta ad avere lo stato di ossidazione +3 come il più comune fra i lantanoidi, fa eccezione il cerio dove è possibile anche il +4. Questo è spiegato perché la carica +3 porta a tenere gli orbitali d e s vuoti, condizione di maggior stabilità. Inoltre gli elettroni sull'orbitale f sono così interni che difficilmente partecipano a reazioni chimiche.⁷

Riguardo le proprietà periodiche una caratteristica dei lantanidi è la *contrazione lantanidica* ossia un fenomeno che porta ad avere dimensioni simili e non crescenti al aumentare del numero atomico. Questo è dovuto al fatto che, come sempre, per ogni protone si aggiunge un elettrone che va ad occupare per questi elementi un orbitale $4f$. Questi orbitali per la loro geometria hanno un minore potere schermante sulla carica positiva del nucleo che attrae a sé gli elettroni, anche quelli esterni, portando così a una diminuzione del raggio atomico. Anche questo fenomeno concorre a rendere molto difficoltosa la loro separazione.⁸

2.2.1 Reattività chimica

La reattività chimica dei lantanoidi è simile a quella già vista per lantanio, ittrio e scandio, e similmente a questi tre elementi tendono a essere molto elettropositivi; inoltre la reattività cresce al crescere delle dimensioni, non a caso l'eurobio è il più grande e il più reattivo del periodo, fa eccezione a questa regola l'itterbio.

Le reazioni tipiche e le caratteristiche dei metalli puri sono:⁹

- L'annerimento all'aria e facilità di combustione se esposti alla presenza di ossigeno anche in miscela da origine agli ossidi: Ln_2O_3 . Si intende Ln ogni lantanide tranne: cerio che forma: CeO_2 , praseodimio che forma: Pr_6O_{11} e terbio che forma: Tb_4O_7 . E' da notare che gli ossidi di praseodimio e terbio sono non-stechiometrici e hanno composizione approssimata.

- In atmosfera di idrogeno si formano gli idruri : LnH_2 , LnH_3 e in atmosfera di alogeni danno origine a composti ionici LnX_3 ; entrambe le reazioni devono però essere eseguite a caldo.
- Con la quasi totalità dei non-metalli possono reagire se sottoposti a riscaldamento.
- Solubilità in soluzioni acquose acide per dare sali originati da cationi trivalenti.
- Formazione di ossidi idrati in presenza di acqua come unico solvente.
- Gli idrossidi hanno basicità decrescente al diminuire della dimensione atomica. Questo è dovuto a un minor carattere ionico che porta anche a una preparazione sempre più difficoltosa al punto che per gli elementi finali, itterbio e lutezio, la preparazione rispettivamente di $Yb(OH)_3$ e $Lu(OH)_3$ avviene sotto riscaldamento con una soluzione concentrata di idrossido di sodio ($NaOH$).
- La differenza di solubilità dei sali di lantanidi è apprezzabile fra i sali formati dai lantanidi leggeri e quelli formati dai lantanidi pesanti. Nel dettaglio i sali come ossalati, nitrati doppi e solfati doppi sono meno solubili se formati con lantanidi leggeri di quelli pesanti; per i nitrati basici è il contrario.

2.2.2 Chimica e reattività dei composti

I lantanidi sono in grado di formare numerosi composti.

I diidruri appaiono come solidi neri, molto reattivi con conducibilità elevata; come nel caso dei composti di ittrio, lantanio e scandio con cui ci sono notevoli somiglianze, si formano a temperature comprese fra i 300 e i 500°C e la struttura è tipo fluorite (fcc). I lantanoidi sono trivalenti e nei diidruri un elettrone è dislocato nella banda di conduzione metallica. A pressione elevate si possono ottenere i triidruri e questi composti hanno minore conducibilità poiché impegnano l'elettrone che prima era libero in un legame con l'idrogeno aggiunto. Europio e itterbio preferiscono la bivalenza per questo non reagiranno ulteriormente a dare il triidruro.

Gli ossidi pur essendo insolubili assorbono acqua per formare idrossidi, quelli formati dai metalli più leggeri del periodo hanno caratteristiche basiche ancora più elevate di quelli pesanti, addirittura essi sono assimilabili agli ossidi del *gruppo II* per quanto riguarda la loro basicità. I sesquiossidi hanno tre strutture tipiche, una convenzione adotta i nomi Tipo-A, Tipo-B e Tipo-C. La prima struttura è tipica dei metalli più leggeri ed è risultata essere l'ottaedrica cappata e le unità coinvolte in essa sono del tipo LnO_7 . La seconda struttura è invece tipica dei lantanidi intermedi e ha tre tipi diversi di geometria: una è la già citata per il Tipo-A ottaedrica cappata, le altre due sono trigonali prismatiche cappate; anche in questa struttura le unità costituenti sono date da LnO_7 . La terza struttura è tipica dei metalli lantanoidi pesanti e di quelli intermedi ed è simile a quella della fluorite ma con il numero di coordinazione 6 invece dell'originale 8, questo perché un quarto degli anioni sono assenti.¹⁰

Riducendo alcuni ossidi a temperature e pressioni elevate si possono ottenere ossidi a numero d'ossidazione inferiore; ciò è possibile per neodimio, samario, europio e itterbio e gli ossidi ottenuti sono: NdO , SmO , EuO , YbO . L'eurobio è particolare in quanto la formazione di questo ossido può avvenire anche a pressione non elevata, l'ossido di europio e l'ossido di itterbio sono ossidi formati dal metallo divalente e questo implica un comportamento isolante (o semiconduttore). Samario e neodimio, invece, sono ancora trivalenti e l'elettrone in eccesso è situato, come nel caso dei diidruri, in una banda di conduzione quindi sono conduttori. Una caratteristica interessante studiata dell'ossido di europio è che diventa *ferromagnetico* a basse

temperature. Per questo motivo insieme ai suoi relativi monoalogenuri si era pensato negli anni 1960 e successivi di poterlo utilizzare nelle memorie dei calcolatori.¹¹

Gli alogenuri, composti formati dal relativo lantanide e da un alogeno indicato convenzionalmente con X , sono di tre tipi:

- LnX_4 : soltanto tre lantanoidi (Cerio, praseodimio e terbio) sono in grado di formare questo composto e unicamente con il fluoro. Il cerio, in particolare, è molto stabile quando è tetravalente e di conseguenza il suo fluoruro può essere preparato aggiungendo F^- a una soluzione acquosa di Ce^{IV} ottenendo così la specie monoidrata. Un metodo alternativo è per reazione diretta degli elementi. I tetrafluoruri di praseodimio e terbio sono instabili e la loro formazione a partire da soluzioni, rispettivamente, di PrF_3 e TbF_3 è complicata e deve essere eseguita in condizioni anidre ossia in assenza di acqua.
- LnX_3 è comune per tutti i lantanidi. La sua stabilità è dovuta alla tendenza già descritta di questi metalli a perdere tre elettroni. I sali idrati non si ottengono a partire dai metalli puri ma per reazione dei loro ossidi, oppure carbonati, in soluzione acquosa di HX . I sali anidri di fluoruri e cloruri dei lantanidi più leggeri si possono ottenere per disidratazione termica. Questa procedura funziona anche per i lantanidi pesanti se viene eseguita in atmosfera dei rispettivi acidi alogenidrici ossia HF e HCl . I trifluoruri hanno inoltre la particolarità di essere insolubili, per questo motivo hanno una preparazione particolare: HF reagisce con soluzioni acquose di $Ln(NO_3)_3$ e il sale ottenuto precipita come $LnF_3 \cdot 1/2H_2O$. I Tribromuri e i triioduri anidri sono invece preparati per reazione diretta degli elementi; questo metodo è d'obbligo perché è impossibile disidratare i loro sali idrati poiché hanno una maggiore sensibilità all'idrolisi che porta alla formazione di ossialogenuri che contaminerebbero il prodotto desiderato. L'importanza degli alogenuri anidridi è dovuta all'essere buoni punti di partenza per la formazione di altri composti.
- LnX_2 , sono i dialogenuri. I più stabili sono ad esempio SmI_2 , EuI_2 e YbI_2 e possono essere preparati per decomposizione termica dei rispettivi triioduri. Per ottenere gli dialogenuri degli altri lantanidi occorre ridurre i relativi triioduri. L'europio è l'unico dialogenuro stabile, e quindi l'unico a non reagire con l'acqua e a non ossidarsi facilmente, cosa che accade per tutti gli altri lantanidi. Nonostante la favorita trivalenza possa far pensare alla mancata esistenza dei dialogenuri essi sono relativamente stabili e isolabili grazie all'elevata energia di terza ionizzazione dei lantanidi. L'utilizzo nell'esempio iniziale dei ioduri è dovuto alla loro maggiore stabilità che li rende più numerosi e comuni di altri alogenuri come ad esempio quelli ottenuti dal fluoro. I diioduri più importanti sono quelli che ricordano il composto: LaI_2 , essi sono CeI_2 , PrI_2 e GdI_2 ; in particolari essi oltre ad avere una lucentezza metallica hanno anche la caratteristica più importante di avere un'elevata conducibilità elettrica dovuta, come già spiegato per altri composti simili, al terzo elettrone di valenza del metallo delocalizzato in una banda di conduzione.¹²

2.2.3 Complessi

I lantanidi reagiscono con tre principali stati d'ossidazione: stato d'ossidazione IV , III e II

Lo stato d'ossidazione IV è sviluppato solo per il cerio mentre per gli altri lantanidi è inusuale. I complessi che il cerio (IV) forma in soluzioni acquose sono invece molti e si preparano ossidando soluzioni contenenti cerio trivalente; queste soluzioni sono chiamate convenzionalmente: *ceriose*. Le specie ottenute chiamate:

soluzioni *ceriche*; hanno una stabilità che dipende molto dal pH e tendono a ridursi, di conseguenza sono ossidanti. Sono isolabili anche molti sali di Ce(IV), il nitrato doppio è fra i principali e ha formula: $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, il suo numero di coordinazione è molto alto (dodici) ed è solubile in soluzione acquosa. L'ossigeno è un buon elettrondonatore e, se presente nel legante, spesso è come atomo attraverso il quale si lega il legante.¹³

Lo stato d'ossidazione III è comune a tutti i lantanidi portando alla formazione di composti particolarmente complessi. Parte delle difficoltà relative alla definizione delle stechiometrie e ai numeri di coordinazione è dovuta alla formazione di legami a idrogeno che legano ulteriori molecole d'acqua alla struttura del complesso. Questa caratteristica aumenta al diminuire delle dimensioni del catione.

Lo ione più diffuso in soluzione acquosa è $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ ed è spesso contenuto nei sali cristallizzati come impurezza.¹⁴

Lo stato d'ossidazione II è tipico solo di tre lantanidi: samario, europio e itterbio, i loro composti si preparano per riduzione dalle soluzioni trivalenti. Solo l'europio è relativamente stabile in quanto non si ossida in acqua se in assenza di luce, ma come tutti gli altri complessi si ossida all'aria. La loro instabilità rende difficile riuscire ad isolarli come sali anche se esistono casi in cui ciò è possibile come nei carbonati e solfati.¹⁵

Note

¹N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1461

²N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1139,1141

³N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag:1142, 1143,1144

⁴Le Scienze "Prove di superconduzione per l'idrogeno" https://www.lescienze.it/news/2010/01/26/news/prove_di_superconduzione_per_l_idrogeno-576325/

⁵N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1144,1145

⁶N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1145,1146,1147

⁷N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag:1467

⁸N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1469, 1470

⁹N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1471,1472,1473

¹⁰Chimica degli Elementi, volume II Autori: N.N. Greenwood, A. Earnshaw Editore: Piccin Anno: 1992 Pag: 1474,1475

¹¹N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag:1475,1476

¹²N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1476,1478

¹³N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1481,1482

¹⁴N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1483,1484

¹⁵N.N. Greenwood e A. Earnshaw Pag: 1485,1486

Immagini

2.1 DragoSabry / Museo di Chimica, Università di Genova / CC-BY-SA 4.0 fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Praseodymium,_neodymium_and_thallium_salts_03_-_Museo_di_Chimica_Unige.jpg

Estrazione

Le terre rare, contrariamente al loro nome, in termini assoluti sono piuttosto abbondanti nella crosta terrestre tuttavia solo in poche aree geografiche la loro concentrazione giustifica il costo ambientale ed economico dei processi d'estrazione.

Due tipi di minerale sono importanti economicamente: la *monazite* e la *bastnaesite*

La monazite è un fosfato misto di lantanio, torio e cerio e altri elementi in tracce (tra cui l'ittrio al 3%). I giacimenti concentrati nelle spiagge o nei lidi dei fiumi ad opera degli agenti atmosferici, si trovano prevalentemente in Sud-africa, India, Brasile, Australia e Malaysia. La monazite è spesso mischiata ad altri minerali come *ilminite* ($FeTiO_3$) e *cassiterinite* (SnO_2).

La presenza del torio (ThO_2) rende problematico l'utilizzo della monazite (attualmente sfruttata solo dalla Cina) poiché esso è radioattivo e spesso contaminato da altri elementi ancora più radiattivi. Di conseguenza servirebbero accorgimenti particolari per la sicurezza dei lavoratori e dell'ambiente, che portano a un alto costo del processo d'estrazione e quindi del prodotto finale.¹

La bastnaesite è presente negli Stati Uniti d'America (montagne della Sierra Nevada) ed è stata scoperta nel 1969; è un fluoro carbonato ($LnCO_3F$), dove Ln generalmente può essere: cerio, neodimio, praseodimio e lantanio. L'assenza di torio rende questa fonte più facile da trattare e quindi preferibile.

Lo scandio è particolarmente disperso nella crosta terrestre, ha una limitata richiesta perché di basso utilizzo industriale. La più importante miniera di minerali contenenti scandio è in Norvegia, vi si estrae la *thortveitite* ($Sc_2Si_2O_7$), attualmente non è in funzione poiché le piccole quantità utilizzate al fine di ricerca e dimostrazione scientifica sono ricavabili dall'ossido di scandio (Sc_2O_3), derivante quale sottoprodotto dall'estrazione dell'uranio.²



Fig. 3.1: Attrezzatura per la cristallizzazione frazionata utilizzata per separare le terre rare

3.1 Estrazione delle terre rare

Le terre rare sono presenti in minerali concentrati in alcuni giacimenti per poterle utilizzare bisogna, prima estrarre il minerale grezzo che le contiene, e poi in un secondo tempo separarle da quest'ultimo. Il processo di separazione è stato per lunghi anni difficile, lungo e dispendioso in quanto le proprietà chimico-fisiche dei lantanoidi e di lantanio, ittrio e scandio sono molto simili fra loro e per i primi anni dalla loro scoperta non erano noti i metodi di separazione oggi conosciuti come lo scambio ionico.

Le tecniche di separazione sono varie e differenti in base a:

- tipo di materiale (o giacimento di partenza)
- resa di separazione voluta (non è detto che in tutti i casi si voglia raggiungere una separazione elevata)
- elemento (o elementi) che si vogliono ottenere

Si consideri come esempio un trattamento tipico subito dalla monazite, basato sulle diverse solubilità dei sali ottenuti dalla dissoluzione del minerale di partenza e sulla insolubilità dell'ossido idrato di torio, che essendo radioattivo viene così subito eliminato come scoria.

All'inizio è necessario frantumare il minerale. A questo punto, posto il minerale in una grande capsula dotata di bruciatore, lo si scioglie con acido; questa operazione è detta: *digestione acida*, e viene di solito eseguita con acido solforico (H_2SO_4) concentrato. Estrahendo con acqua fredda si può quindi eliminare il torio come sale insolubile. Questo trattamento ha l'effetto secondario dannoso di sviluppare CO_2 , HF e SiF_4 .

Il cerio è l'elemento più abbondante di queste soluzioni e anche il più facile da separare, per ottenerlo lo si ossida con permanganato di potassio ($KMnO_4$). Il cerio è stabile anche la forma tetravalente, che precipita nella soluzione; gli altri elementi possono venire successivamente separati per cristallizzazione frazionata. Questa tecnica è stata per molti anni la base di tutte le separazioni e ancora adesso può essere utilizzata, come ad esempio nel caso del lantanio che viene isolato sotto forma di: $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4 \cdot 4H_2O$. Oggigiorno i solventi impiegati sono più selettivi, come il tri-*n*-butilfosfato ($Bu^nO)_3PO$.

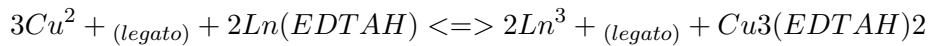
Queste tecniche basate sulla cristallizzazione e l'utilizzo di solventi sono convenienti se operano a livello industriale con rifornimenti costanti che portano a un processo in continuo e grandi quantità di minerale da trattare. La purezza però non è elevata e per lavorazioni su scala ridotta, con una minor quantità di materiale, si ricorre a metodi più efficienti basati sullo scambio ionico.³

La *cromatografia per spostamento* è fra le più utilizzate ed efficienti; si basa sull'impiego di due colonne cariche di sali e su un agente complessante, comunemente l'acido etilendiamminotetraacetico, sotto forma di sale triammonico. I lantanoidi da separare sono legati alla resina salificata della prima colonna e vengono eluiti da $(NH_4)_3(EDTAH)$, in base alla reazione:

$Ln^{3+}_{(legato)} + (NH_4)_3(EDTAH) \rightleftharpoons 3(NH_4)^+_{(legato)} + Ln(EDTAH)$ dove il pedice (*legato*) sta ad indicare che la specie rimane legata alla resina che funge da fase stazionaria.

Con il passare dell'eluente nuovo i lantanidi si complessano e avanzano verso la seconda colonna posta in serie. In essa, legati alle resine della fase stazionaria, ci sono dei cationi bivalenti di rame che hanno la stessa tendenza a legarsi con l'EDTAH, pur avendo carica minore grazie a un maggior ristretto raggio atomico (possono anche però essere usati cationi di zinco bivalente e ferro trivalente).

La reazione risultante è la seguente:



La separazione avviene perché i lantanidi più pesanti preferiscono passare in soluzione piuttosto che essere legati alla resina, infatti il valore di ΔG° per la formazione del complesso fra lantanoide e EDTA cresce lungo il periodo. Essendo le reazioni in equilibrio fra loro i lantanidi passeranno regolarmente da una fase all'altra ma con tempi di permanenza diversi; in particolare, i lantanidi più pesanti usciranno per primi quando il rame risulterà completamente eluito; poi verranno eluiti anche i lantanoidi con numero atomico intermedio e così via fino a quelli più leggeri.⁴

3.1.1 Preparazione dei metalli puri

Per la preparazione dei metalli sono due i metodi principali usati: il primo è l'elettrolisi di sali fusi e il secondo è la riduzione metallo termica; entrambe queste tecniche hanno vantaggi e svantaggi e possono venire utilizzate in base al reagente utilizzato e alla disponibilità di strumenti atti a eseguire un metodo rispetto a un altro.

- *Elettrolisi di sali fusi*: è un metodo utilizzato per ottenere una miscela di lantanidi (come ad esempio il *mischmetal*) oppure per alcuni singoli elementi come il cerio, il samario, l'eurobio e l'itterbio. Questo perché il cerio ha caratteristiche chimiche per cui risulta adatto a questa tecnica, per gli altri elementi questo è l'unico metodo per ottenerli come metalli puri. L'elettrolisi è realizzata utilizzando come catodo una cella di grafite, o in alternativa una di acciaio rivestito con materiale refrattario per renderlo idoneo, e un anodo costituito da una barra di grafite. Qui una miscela di $LnCl_3$ e di cloruro di sodio ($NaCl$) fusi o in alternativa a essa una di cloruro di calcio fuso ($CaCl_2$) vengono sottoposte a elettrolisi.
- *Riduzione metallotermica*: questa tecnica è basata sulla riduzione di alogenuri anidri. I fluoruri sono gli alogeni più usati poiché hanno minor tendenza a essere igroscopici e inoltre il prodotto che formano con il calcio metallico è stabile e ha punto di ebollizione più alto della temperatura di esercizio, che è circa 50 °C sopra la temperatura di fusione del calcio (842 °C). La purezza che si può raggiungere è compresa tra il 97 e il 99% e la principale impurezza è il calcio residuo che non viene allontanato come scoria. La reazione porta a ottenere fluoruro di calcio e metallo puro, ed essa è eseguita quando il calcio metallico fuso viene fatto reagire con il tricloruro del lantanio desiderato all'interno di un crogiolo tipicamente di tantalio. Per aumentare ulteriormente la purezza ed elevare i residui di calcio non reagito si può operare una successiva fusione sottovuoto.⁵

3.1.2 Metodi alternativi

Sono state eseguite numerose ricerche su metodi alternativi per estrarre i lantanidi e le altre "terre rare" dai loro minerali. L'estrazione attualmente non è più limitata al trattamento di minerale naturale, ma si basa anche sul recupero dei metalli da manufatti a fine vita. Tecniche di riciclo funzionali ed eco sostenibili porterebbero ad un minor impatto ambientale e ad un minor impatto economico europeo per l'approvvigionamento di lantanidi da altri stati extraeuropei data la mancanza di propri giacimenti minerari.

Fra le tecniche moderne di estrazione delle terre rare si riporta quella che utilizza la proteina *lanmodulina* legata a microsfere di agarosio come fase stazionaria per una separazione su colonna. Questa piccola proteina infatti è selettiva nei confronti delle terre rare e offre una capacità di separazione molto elevata permettendo così con un'unica eluizione di separare le terre rare dalle impurezze (altri metalli o sostanze organiche presenti) e anche di separarle fra loro. Inoltre, questo processo si realizza a condizioni ambientali maggiormente sostenibili rispetto alla maggior parte delle altre estrazioni, in quanto l'unica condizione di reazione è di essere mantenuto a pH5 per far legare le terre rare alla proteina e poi di passare a pH inferiori per farle passare nuovamente in fase mobile.

La proteina e le microsfere utilizzate per legarla sono particolarmente stabili e questo permette un loro utilizzo per più cicli e di conseguenza poter lavorare in regime continuo. Questa condizione è importante per permettere a un metodo sperimentale da laboratorio di essere utilizzato in modo diffuso in ambito industriale. Si è ipotizzato che questa tecnica potrebbe venir impiegata per recuperare questi metalli dagli scarti tecnologici industriali e civili, in quanto funziona anche a basse concentrazioni di lantanidi e permette di concentrarli ad elevata purezza per un ulteriore riutilizzo.⁶

Note

¹N.N. Greenwood, A. Earnshaw pag: 1463,1464

²N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1140

³N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1464,1465

⁴N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1466

⁵N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1466,1467

⁶*ACS Cent. Sci.* 2021, 7, 11, 1798–1808 Publication Date:October 8, 2021 <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c00724>

Immagini

Imm. 3.1: DragoSabry / Museo di Chimica, Università di Genova / CC-BY-SA 4.0, fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laboratory_equipment_for_fractional_crystallization_-_Museo_di_Chimica_Unige.jpg

Utilizzi

Le terre rare hanno vari utilizzi scoperti in epoca moderna, mentre nel passato questi elementi si conoscevano poco ed erano pertanto poco sfruttati.

Il cerio è stata la prima terra rara ad essere impiegata su scala industriale nel campo dell'illuminazione. Essa infatti in forma di ossido perfezionava la "reticella" di torio aumentando la luminosità delle fiamme a gas di carbone usate nel 1891. L'estrazione del torio portò a ottenere una grande quantità di altri lantanidi per i cui si estese il loro utilizzo: l'acciarino di ferro venne sostituito da una miscela di terre rare (Ce per il 50%, La per il 25% e il rimanente 25% di lantanidi leggeri) e ferro. Questa lega di metallo piroforico (ossia sostanza che si incendia facilmente a contatto con l'aria) era maggiormente performante del acciarino precedente.

Un'altra applicazione storica dei lantanidi era legata alla produzione di vetri particolari che assorbivano determinate lunghezze d'onda della luce impedendone il passaggio e migliorando la visibilità, in certe situazioni. Alcuni anni dopo, furono prodotte leghe di lantanidi e magnesio per migliorare le proprietà dei componenti aeronautici montati sui velivoli usati durante la Seconda guerra mondiale.

Al giorno d'oggi gli utilizzi delle terre rare sono ormai vasti ed essenziali sia in ambito tecnologico che quello medico, motivo per cui l'estrazione e la separazione di questi elementi è alla base dell'economia moderna.¹

Di seguito i più comuni usi dei lantanidi, che comunque non vengono utilizzati allo stato elementare in quanto reattivi all'aria

4.1 Scandio

Lo scandio si trova spesso in lega con l'alluminio, con il quale ha densità comparabile anche se punto di fusione più alto. Queste leghe sono più performanti dei manufatti composti di solo alluminio e vengono usate per telai di biciclette professionali, nelle mazze da baseball e anche per parti di aerei militari. Come altre terre rare, esso trova impiego anche nel campo dell'illuminazione: si ottengono infatti lampade, ai vapori di mercurio, che presentano una luce simile a quella solare aggiungendo ioduro di scandio. Un utilizzo, di nicchia, è riservato al suo isotopo radioattivo (l'isotopo con numero di massa 46), infatti nell'industria petrolifera viene aggiunto per tracciare le frazioni di petrolio durante la raffinazione e per monitorare le fuoriuscite involontarie.²

4.2 Ittrio

L' utilizzo dell'ittrio inizialmente era legato ai primi televisori a colori, dove i fosfori rossi presenti nei tubi erano ottenuti dagli ossisolfuri di ittrio. Nelle leghe di alluminio e magnesio viene impiegato come additivo per migliorarne la resistenza. È anche presente nella tecnologia dei radar, dove agisce come filtro per le microonde. Come altre terre rare, viene usato per la produzione di laser sfruttando il composto granato di ittrio alluminio. Viene inoltre impiegato per la realizzazione di superconduttori. Come ossido, se aggiunto al vetro rende quest'ultimo resistente al calore e agli urti. Nella chimica industriale è impiegato come catalizzatore nella sintesi del polietilene. Infine come per lo scandio, il suo isotopo instabile ha trovato un utilizzo: l'ittrio-90 è infatti usato in ambito chemioterapico, in particolare per curare il cancro al fegato.³

4.3 Lantanio

Il lantanio può essere adoperato da solo in forma di ossido o ione oppure in miscela con altri elementi delle terre rare come il cerio per dare mischmetal (lega piroforica) dove è presente per il 25%. Leghe simili sono usate nell'ambito dell'illuminazione e nelle proiezioni cinematografiche. Il lantanio, in lega con il nichel, ha inoltre un grande utilizzo nella tecnologia pulita, ad esempio è usato nei veicoli alimentati ad idrogeno per immagazzinare quest'ultimo, mentre nelle auto ibride è presente nell'anodo delle batterie. L'ossido di lantanio trivalente migliora la resa ottica e la resistenza agli alcali, per questo è impiegato per vetri ottici speciali. Nell'industria petrolifera viene impiegato, come sale, per catalizzare le reazioni di raffinazione del petrolio. Il lantanio ha anche un uso biologico, in quanto il suo ione trivalente può essere usato come tracciante per lo ione calcio. Infine, è stato studiato in forma radioattiva per la chemioterapia.⁴

4.4 Cerio

Utilizzi più moderni di questo elemento sono sia di tipo settoriale sia di uso comune. Infatti lo si può ritrovare come catalizzatore o come elemento presente nei dispositivi elettronici per migliorarne la performance. L'ossido di cerio è anche impiegato manualmente sotto-forma di impasto per lucidare i vetri. Quando è legato allo zolfo, per formare il solfuro, può essere utilizzato come pigmento rosso, inserito all'interno di manufatti come ad esempio: i giochi per bambini, dal momento che è atossico. Questo lantanide è anche impiegato nella preparazione di lampadine a basso consumo energetico, e quindi meno impattanti per l'ambiente, nei proiettori e nelle TV a schermo piatto. Il suo utilizzo come catalizzatore è ampio anche nella vita quotidiana, ad esempio nei forni autopulenti, dove l'ossido del cerio trivalente è presente nelle pareti. Sotto forma di nanoparticelle è invece aggiunto al carburante diesel con lo scopo di catalizzare la reazione di combustione e portare interamente all'eliminazione o almeno alla diminuzione delle emissioni di scarico di resti incombusti.⁵

4.5 Praseodimio

Il praseodimio viene utilizzato come sale, come ossido oppure in lega. Come sale essendo si di un colore giallo intenso, viene usato per colorare manufatti come smalti e vetri; come ossido, invece, insieme al neodimio forma il vetro di didimio che filtra

le radiazioni associate alla luce gialla e quelle del calore. L'impiego maggiore però è in lega nella produzione di magneti permanenti, essenziali per il funzionamento di ogni apparecchio elettrico o elettronico. Un ulteriore sfruttamento, anche se meno comune, è quello di componente dei motori aeronautici (in lega con il magnesio) per le sue elevate prestazioni.⁶

4.6 Neodimio

Il neodimio ha molti usi, oltre al già citato vetro al didimio. Questo elemento può essere usato per colorare il vetro e le sue sfumature sono varie a seconda dei sali (possono essere grigie, rosso vino oppure viola). Inoltre, i vetri al neodimio hanno la capacità di fermare i raggi infrarossi senza bloccare il passaggio delle radiazioni ultraviolette, per questo motivo sono utilizzati nelle cabine abbronzanti. Viene anche impiegato per produrre laser usati in medicina e in estetica. Un ruolo in chimica industriale è quello della produzione di polimeri in quanto è usato come catalizzatore, sia come ossido che come nitrato, per le reazioni di polimerizzazione.

Nel 1983 è stato adoperato in lega con ferro e boro per generare magneti permanenti molto potenti. Questi magneti miniaturizzati hanno dato slancio alla gran parte di tecnologia oggi di uso comune come cuffie, cellulari, tergilicristalli delle auto e nelle turbine eoliche per produrre energia pulita e rinnovabile.⁷

4.7 Samario

Il samario ha utilizzi simili a quelli di altre terre rare, ad esempio è usato nei laser, nell'illuminazione e nei vetri per assorbire gli infrarossi. Possiede la caratteristica di schermare i neutroni assorbendoli e per questo è utilizzato nelle centrali nucleari. Può venire sfruttato per produrre magneti permanenti, pur essendo meno usati di quelli al neodimio, in quanto hanno la caratteristica di rimanere stabili e quindi magnetizzati anche a elevate temperature; per questo trovano comunque utilizzo in apparecchi particolari come i forni a microonde.⁸

4.8 Europio

L'europio è il più raro e costoso elemento delle terre rare, perciò ha utilizzi più specifici rispetto agli altri elementi visti in precedenza. Uno dei pochi usi è quello legato alla produzione di banconote dell'Unione europea, dove viene impiegato per identificare i falsi: infatti solo le banconote contenenti l'europio si illuminano di rosso, quando sono esposte a luce ultravioletta. Viene inoltre utilizzato per le lampadine a basso consumo. Nei reattori nucleari, in particolare nelle barre di controllo, è impiegato per assorbire i neutroni. Infine viene addizionato alle leghe per la formazione di superconduttori sottili.

4.9 Gadolinio

Come altre terre rare viste prima, il gadolinio è usato nell'industria nucleare: è infatti presente nel nucleo dei reattori dove, ha il ruolo di assorbire i neutroni. In ambito medico è utilizzato per diagnosticare tumori poiché i suoi composti sono utilizzabili per la risonanza magnetica. Ma l'utilizzo principale del gadolinio è quello di additivo per migliorare le prestazioni delle leghe a base di ferro e cromo, nelle quali aumenta

la lavorabilità, la resistenza alle alte temperature e quella all'ossidazione. In lega è presente anche in dispositivi elettronici come il computer dove è usato per la realizzazione di magneti, dischi di memorizzazione dati e componenti elettronici.⁹

4.10 Terbio

Il terbio, come altri lantanidi, viene utilizzato nel campo dell'illuminazione; in particolare nella produzione di lampadine a basso consumo energetico e in quelle al mercurio. Viene usato anche, come altri elementi dello stesso periodo, nei laser. Esso è molto importante, in ambito medico, poiché mantiene la stessa qualità delle immagini ottenute dalle radiografie ma con tempi di rilevamento inferiori. Ciò porta a numerosi vantaggi fra cui un rischio minore per il paziente che si sottopone a tale tecnica.¹⁰

4.11 Disprosio

Il disprosio viene utilizzato nelle lampade a scarica ad alogenuri per illuminare le sale poiché emette una luce bianca molto intensa. Viene inoltre utilizzato nelle barre di controllo dei reattori nucleari per via della sua capacità di assorbire neutroni mantenendo inoltre un'elevata stabilità volumetrica sotto al flusso di neutroni; queste barre sono a base di ossido di nichel disprosio mischiato a ceramica.

L'utilizzo maggiore però è come lega per magneti insieme al neodimio. Questi mantengono infatti la loro caratteristica magnetica anche se esposti ad elevate temperature e sono perciò utilizzati nei motori, nei generatori, nelle turbine eoliche e nei veicoli elettrici.¹¹

4.12 Olmio

L'olmio ha gli stessi utilizzi degli altri lantanidi, viene impiegato nelle centrali nucleari per controllare reazioni a catena a causa della sua capacità di assorbire neutroni; in lega può essere utilizzato per la produzione di alcuni magneti.¹²

4.13 Erbio

Come il disprosio, l'erbio non è stabile all'aria o all'acqua, per questo motivo viene utilizzato in lega o direttamente come ossido, dove trova impiego nei vetri degli occhiali dei saldatori per la sua capacità di assorbire gli infrarossi; inoltre, viene addizionato al vetro per colorarlo di rosa, al fine di imitare pietre preziose naturali. In lega con il vanadio, migliora le caratteristiche di quest'ultimo, abbassandone la sua durezza aumentandone quindi la lavorabilità. L'impiego principale dell'erbio, comunque, è quello di additivo nelle fibre ottiche per l'amplificazione di segnali di banda larga.¹³

4.14 Tulio

Il tulio è sfruttato per produrre laser impiegati in chirurgia e nella costruzione di macchine a raggi X. Queste hanno la particolarità di essere maneggevoli poiché di dimensioni ridotte e leggere, e per questo sono usate dove occorre effettuare un'analisi sul posto senza doversi recare al pronto soccorso. Questi apparecchi funzionano

in quanto un isotopo del tulio, che si forma se irradiato con energia nucleare, emette raggi X.¹⁴

4.15 Itterbio

Gli usi dell'itterbio sono più recenti rispetto ai lantanidi precedenti. In particolare, quest' elemento inizia ad essere impiegato nei laser sintonizzabili e nei dispositivi di memoria. L'importanza dell'itterbio è data nel suo ruolo di catalizzatore in ambito industriale, infatti avendo una bassa tossicità è usato per sostituire i precedenti catalizzatori pericolosi per l'uomo e l'ambiente.¹⁵

4.16 Lutezio

Il lutezio è utilizzato nell'industria petrolchimica come catalizzatore delle reazioni di cracking di idrocarburi. Al momento non ci sono altri usi industriali su larga scala.¹⁶

Note

¹N.N. Greenwood, A. Earnshaw Pag: 1463

²RSC, (usi, scandio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/21/scandium>

³RSC, (usi, ittrio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/39/yttrium>

⁴RSC(usi, lantanio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/57/lanthanum>

⁵RSC, (usi, cerio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/58/cerium>

⁶RSC, (usi, praseodimio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/59/praseodymium>

⁷RSC, (usi, neodimio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/60/neodymium>

⁸RSC (usi, samario) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/62/samarium>

⁹RSC, (usi, gadolinio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/64/gadolinium>

¹⁰RSC,(usi, terbio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/65/terbium>

¹¹RSC,(usi, disprosio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/66/dysprosium>

¹²RSC, (usi, olmio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/67/holmium>

¹³RSC, (usi, erbio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/68/erbium>

¹⁴RSC, (usi, tulio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/69/thulium>

¹⁵RSC, (usi, itterbio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/70/ytterbium>

¹⁶RSC, (usi, lutezio) <https://www.rsc.org/periodic-table/element/71/lutetium>

Bibliografia

- Chimica degli Elementi, volume II Autori: N.N. Greenwood, A. Earnshaw Editore: Piccin Anno: 1992
- Discovery Of The Element; Autore: Mary Elvira Weeks, Editore :Journal Of Chemical Education; Anno:1956
- American Chemical Society (ACS) Cent. Sci. 2021, 7, 11, 1798–1808 Publication Date:October 8, 2021
- Royal Society of Chemistry (RSC) , Periodic Table