

LUR ARRAROAK

Tere Barrenetxea

LUR arraro deritze 21 eta 71 zenbaki atomikodun elementu kimikoen artean dauden 17 metalei eta baita elementu horiek sortzen dituzten konposatuei ere.

Hamazazpi elementu horiek ondokoak dira: III b taldeko hiru elementu [Eskandioa (Sc), Itrioa (Y) eta Lantanoa (La)] eta lantanido izenez ezagutzen den eta ohituraz taula periodikotik kanpo idazten diren bi serietan lehenengoa; 14 elementuz osatua. Lantanido izena, lantanoaren ondorengoak direlako dute. Hauexek dira lantanidoen seriea osatzen duten elementuak: Zerria (Ce), Praseodimioa (Pr), Neodimioa (Nd), Prometioa (Pm), Samarioa (Sm), Europioa (Eu), Gadolinioa (Gd), Terbioa (Tb), Disprosioa (Dy), Holmioa (Ho), Erbioa (Er), Tulioa (Tm), Iterbioa (Yb) eta Lutezioa (Lu).

HISTORIAREN NONDIK NORAKOAK

Lur arraro izena, XVIII. mendetik, hau da, metal hauen inguruko lehen aurkikuntzak egin ziren ga-

raitik datorkigu. Metal hauen proportzioa oso-oso txikia zen hasierako azterketetako mineral haietan. Eskasia hori zela eta, lurrazalean oso **arraroak** zirenaren ustea izan zuten ikertzaile haiek. Gerora, oker zeudela egiaztatu ahal izan da. Zerria, lantanoa eta neodimioa beruna baino ugariago dira lurrazalean. Itrioa, eztainua baino arruntagoa eta lurrazala tულიotan iodotan bezain aberatsa da.

Elementu hauen historia zientifikoa oso zurrumbiltsua da. Urte askotako ikerketa gogor, nahasi eta atzera-aurrerako pausoz josia dago gaur egunera arte metatu dugun ezagutzaren atzean. Familia honetako elementu baten lehen aurkikuntzaren eta isolatzen azkena izan zenaren artean 144 urte igaro ziren. Mende-erdia behar izan zen didimioa benetan neodimio eta praseodimioz osatutako nahastea zela aurkitzeko.

Lur arraroen inguruko ikerkuntzaren historia luzea 1794ean jaio zen. Urte horretan Johann Gadolin kimikari finlandiarrek lur arraroen familiako lehen oxidoa isolatu zuen. Ytterby izeneko udalerrri suediarrean lortutako mineral batetik lur arraro baten oxidoa isolatu

zuen. Berak elementu berri bat zuela uste zuen; iterbita izenez baitaiatu zuena. Azkenean laburtuz itria izena hartu zuen.

Urte batzuk geroago, 1803an, zenbait ikerlarik (besteak beste Martin Heinrich Klaproth eta Jöns Jacob Berzelius famatuak) aldi berean beste lur arraro bat, —hau ere oxidoa— isolatu zuen. Zeria izena eman zitzaion Zere asteroide aurkitu berriaren ohoretan. Hau ere elementu purua zenaren ustetan ibili ziren zenbait urtez. 1808an demostratu zuen Sir Humphry Davy-k ordura arte aurkitutako lur arraroak ez zirela elementuak; elementu metaliko eta oxigenoaren arteko konbinazioak baizik. Zeria eta itria oxidok ematen zituzten metalei, zerio eta itrio izenak eman zitzaizkien.

Berrogei urtean zehar itria eta zeria, hau da, itrio eta zerioaren oxidotzat jotzen zirenak, kimikoki ondo definiturik zeudela uste izan zen. Baina benetan lur arraroen oxidoen nahasteak ziren. 1840. urtean Carl Gustav Mosander mineralogista suediarrek lortu zuen azkenik itria eta zeria zenbait lur arrarotan banatzea. Hau izan zen lur arraroen segida osoaren isola-

mendua lortzeko bideari atea ireki zion aurkikuntza.

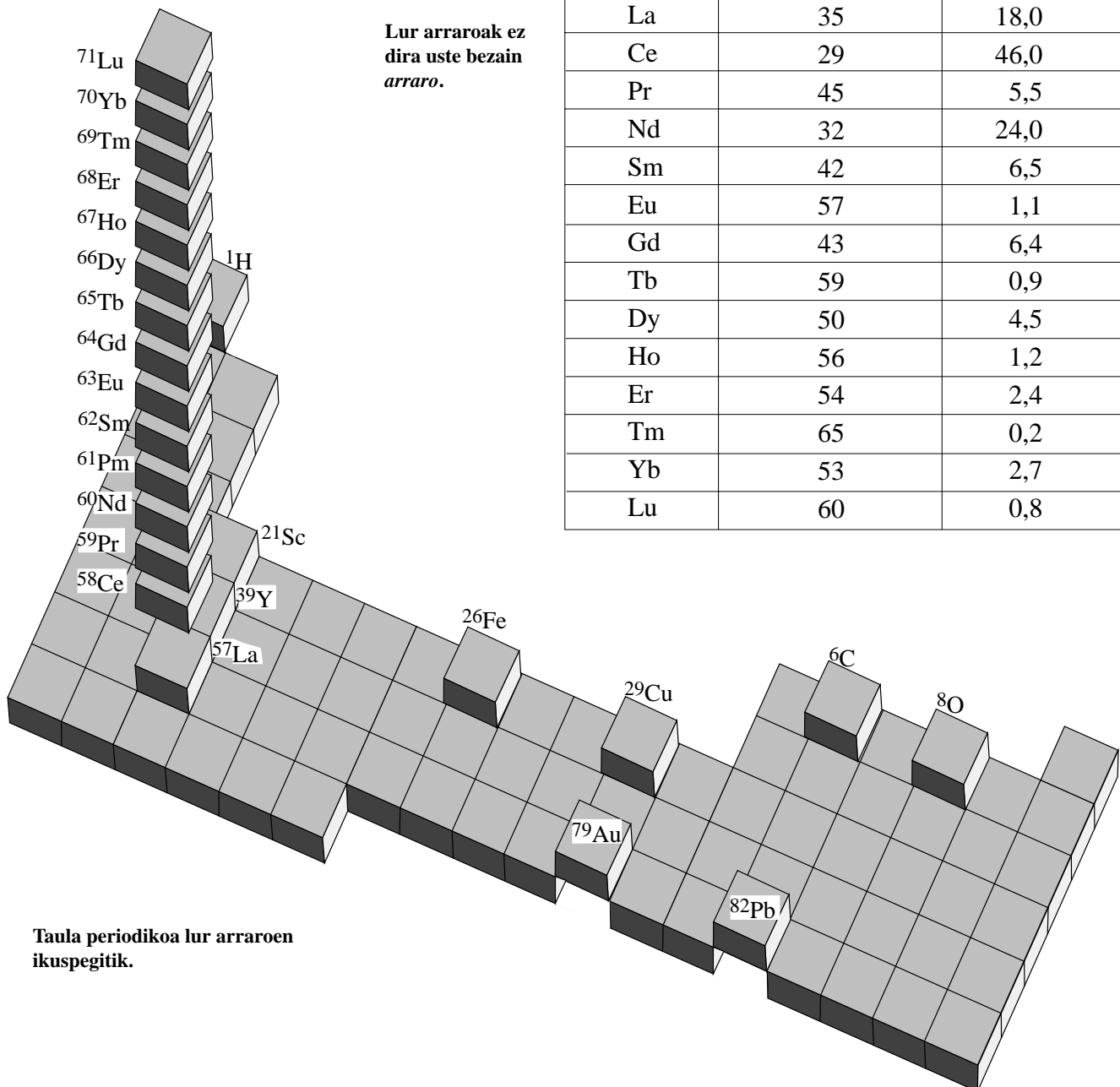
Ondorengo urteetan ikerketa asko egin zen, baina nekez egin zitekeen aurrera. Nahaste handiak sortu ziren zenbait aurkikuntzen inguruan eta horiek elementu puruak edo nahasteak ziren argitu nahian argitalpen ugari egin zen. Elementuen izenak ere aldatu egiten ziren laborategitik laborategira.

1869. urtean Dimitri Ivanovitx Mendeleiev kimikari errusiarrak taula periodikoa proposatu zue-
nean, eskandioarentzat zulo bat

uzteko beharra aurrikusi zuen. 1871. urtean elementu horren hainbat ezaugarri ere aurrikusi zuen. 1879. urtean eskandioa aurkitu eta bere ezaugarrien berri eman zenean Mendeleiev-ek aurrikusitakoarekin bat zetozela ikusi zen. Gertakizun

honek Mendeleiev-en taula zientzilarien artean onartua izan zedin bultzatu zuen.

Ikerketek gogor segitu zuten aurrera eta ondorioz, 1907. urtean isolatu ahal izan zen lutezioa; serieko azken elementua.



Lur arraroak ez dira uste bezain arraro.

Elementua	Ugaritasuna lurrazalean	
	Postua 1etik 105erainoko sailkapenean	Proporzioa p.p.m.
Sc	46	5,0
Y	31	28,0
La	35	18,0
Ce	29	46,0
Pr	45	5,5
Nd	32	24,0
Sm	42	6,5
Eu	57	1,1
Gd	43	6,4
Tb	59	0,9
Dy	50	4,5
Ho	56	1,2
Er	54	2,4
Tm	65	0,2
Yb	53	2,7
Lu	60	0,8

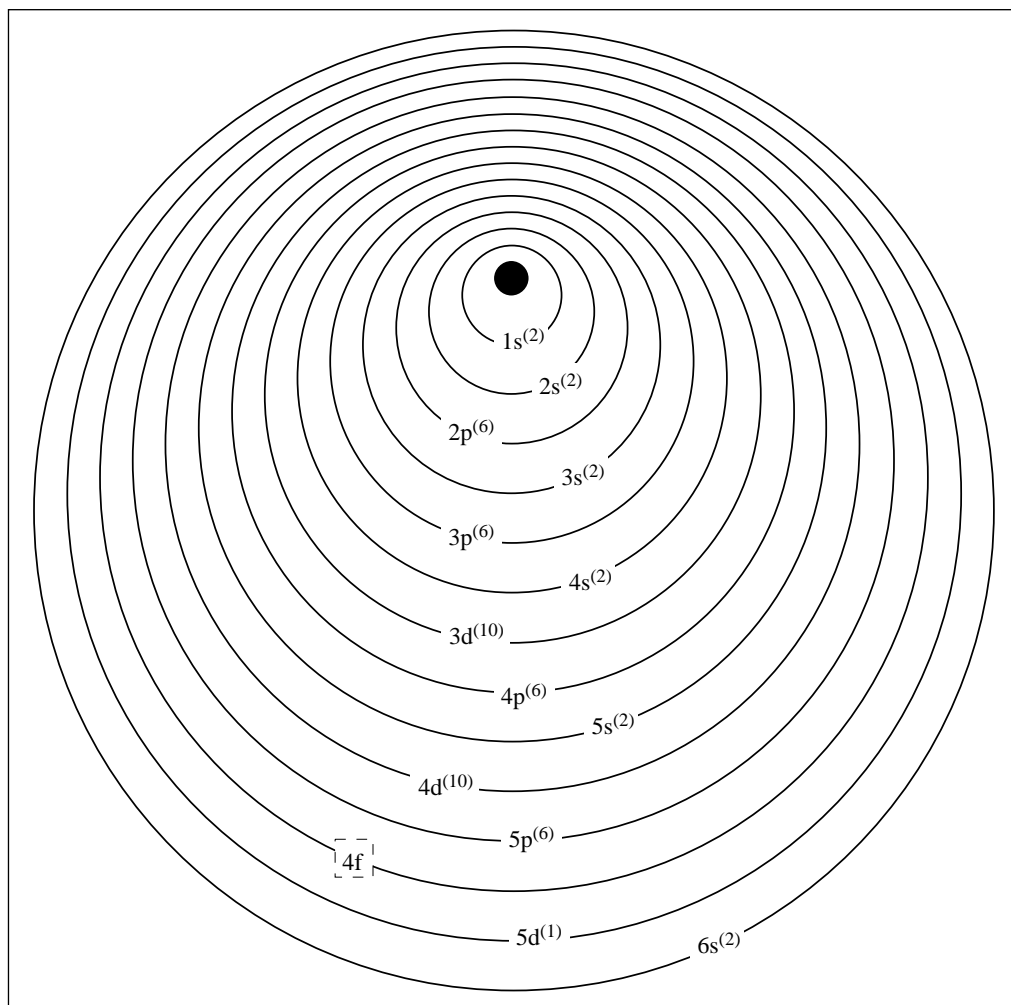
Taula periodikoa lur arraroen ikuspegitik.

Lur arraroeak bete gabeko azpigeruza bat dute; 4f izenekoa. Geruza horretako elektroikopurua hazi egiten da lantanotik luteziora bitartean.

Baina egia esan, prometio izeneko elementua ez zen benetan askoz ge-roagora arte isolatu. Henry Moseley-k taula periodikoko elementu bakoitzari zenbaki atomiko bat esleitu zionean, zulo libreak non zeuden zehazki jakin ahal izan zen. 1913-14. urteak ziren artean eta Moseley-k argi ikusi zuen lantanidoak 14 bakarrik izan zitezkeela (zeriotik hasi eta luteziorainokoak) eta 61 zenbaki atomikoduna zela artean aurkitzeke zegoen bakarra. Hala ere ez zen 1947. urtera arte isolatu. Prometio izena eman zitzaion.

Zergatik izan da hain zaila elementu hauek identifikatu eta isolatzea? Arrazoia, honetan egon daiteke: elementu hauek mineral berean batera aurkitzen dira eta guztiz ezaugarri kimiko antzekoak dituzte. Horregatik egon dira **ezkutatuta** hain denbora luzean. Lantanidoena da ezaugarriarik antzekoenak dituzten elementuen taldea. Aurkikuntza batean purutzat emandako metal bat hurrengo urteetan garatutako teknika berriekin aztertuz, bi edo hiru lur arraroren nahastea zela jakiteko modua egon zen behin baino gehiagotan.

Hain antzeko propietate kimikoak izateak badu abantaila bat: erabilera industrialean, propietate hauek aprobetxatu behar direnean ez du merezi oso banaketa fina egiteak. Banaketa hori beharrezkoa gertatzen da aldiz, aprobetxatu behar diren ezaugarriak ezaugarri fisikoak direnean.



EGITURA ELEKTRONIKOA

Elementu hauen elektroiak nola antolatuta dauden ikusiko dugu orain. Gauza jakina da elektroiak atomoaren nukleoaren inguruan geruzatan kokatzen direla. Geruza bakoitzari n zenbaki kuantiko bat dagokio eta lantanidoentzat $n = 6$ da. Geruza bakoitzak elektroikopuru jakin bat du eta hauek aldi berean azpigeruzetan antolatzen daude. “s”, “p”, “d” eta “f” dira azpigeruza horiek.

Zenbaki atomikoa handiagotu ahala, elektroikopurua ere handiagotuz doa. Aurreko elementuaren egitura elektronikoari beste elektroikopuru bat erantsiko dio zerrendan ondoren datorrenak. Erantsitako elektroia ez da edozein tokitan kokatuko. Osatzen ari den azpigeruza bat guztiz bete arte behar diren elektroikopuruei dagokien elemen-

tuen multzoak osatzen du serie bat.

Elektroirik egonkorrenak “s” eta “p” elektroiak dira eta horregatik elektroiek lehenengo azpigeruza horietan kokatzeko joera dute. Taula periodikoko bostgarren periodoa amaitutakoan 4s, 4p, 4d eta 5s eta 5p azpigeruzak beteta daude. Seigarren periodoaren hasieran bi 6s elektroia erantsen dira eta hirugarrena 5d orbitalera doa lantano deitu dugun elementua osatuz. Laugarren elektroia, ordura arte hutsik zegoen 4f azpigeruzara doa. Azpigeruza horrek 14 elektroientzako lekua duenez, seriea 14 lantanidoz osatuta dago; zeriotik hasi eta lutezioraino.

Lur arraroen familia osatzen duten itrio eta eskandioa, lantanoa kokatua dagoen taula periodikoko zutabe berean daude. Eskandioaren elektroirik azalekoenak bi 4s elektroia eta 3d elektroia bat dira. Itrioaren kasuan, 5s eta 4d elektroiak.

LUR ARRAROEN LEHENENGO ERABILERA

Zerioa izan zen lur arraroen artean ospea eta fama irabazi zituen lehena eta neurriren batean familia osoa ezagutu arteko ikerketak eragin zituen.

Auer von Welsbach baroiak 1883an egindako aurkikuntza dago zerioak sortu zuen interesaren oinarrian. Argikuntz metodo berri bat plazaratu zuen urte hartan baroiak. Welsbach-ek torio, zerio eta beste lur arraro batzuen gatzak disoluzioz ehun bat busti zuen. Ondoren, gas-sugar baten berotan jarriz ehunak argi distiratsua ematen duela aurkitu zuen. Garai hartarako oso aurkikuntza harrigarria zen. Gaur egun ere oraindik erabiltzen den ezaugarria dugu; hauxe bait da kanpiko gas-lanparetako ator erregogorren funtzionatzeko modua.

Urte batzuk geroago, 1903an, Auer von Welsbach-ek berak, lur arraroen beste erabilpen bat aurkitu zuen: metxero-harria. Zerioa piroforoa da, hau da, airean espontaneoki su hartzeko eta igurtziz txinpartak ateratzeko erraztasuna du. Zerioa, burdinarekin aleatu behar izan zen metxero-harritan erabil-

tzeko; horrela ez zuen surik hartzen hain bapatean. Hauxe da lur arraroak metalurgian erabiltzeko eman zen lehen pausoa.

Bi erabilera hauek badute ezaugarri amankomun bat: ez dute purutasun handiko osagairik behar. Horregatik ustiatu ahal izan ziren industriari erabilera horietarako banaketa kimikorako metodoak hain garatuak ez zeuden garai haietan.

EGUNGO ERABILERA INDUSTRIALAK

Metalurgian

1960-1974 urte bitartean mischmetal izena duen eta lantano, zerio eta neodimioz osatutako aleazio batek izugarritzko gorakada izan zuen burdinurtu eta altzairua purutzeko prozesuetan. Aleazio horrek oxigeno eta sufreaketikiko duen afinitatea dela eta desoxidatzaile eta desulfuratzzaile moduan erabiltzeko egokia da. Korrosioaren aurkako ezaugarriak ere hobetu egiten ditu.

Burdinurtuan, materialak erresistenteago eta harikorragoak eta beraz, prozesaerazago bihurtzen ditu.

Gaur egun mischmetal honen erabilera behera dator; kaltzio-konposatuen erabilera gora egin bait du desulfurazioan.

Erreakzio katalizatueta

Lur arraroak oso hedatuak daude polimerizazioa edo hidrogenazioa bezalako erreakzio kimikotan, hauek azkartu edo modifikatzeko balio bait dute. Lantanidoek oso gutxitan jokatzen dute benetako katalizatzaile moduan; bere papera sistema katalitikoaren egonkortasuna, aktibazioa eta selektibitatea segurtatzea da.

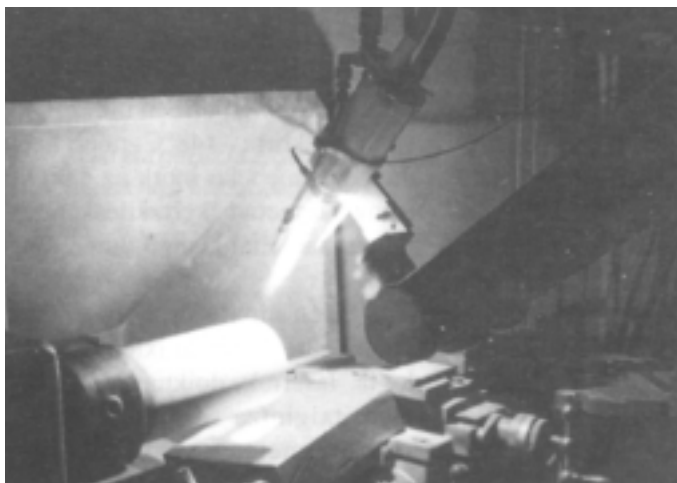
Petrolioaren cracking-ean adibidez, zeolita izeneko egitura kristalinoak erabiltzen dira katalizatzaile moduan. Silizio eta aluminioz eta potasio eta sodioa bezalako elementu alkalinoez osatuak dira. Sodioaren ordez, lur arraroen nahaste bat erantsiz, zeolitaren ezaugarri katalitikoak eta bizitza eraginkorra hobetu egiten dira.

Ibilgailuen pote katalitikoan

Katalizatzaileak egonkortzeko erabiltzen dira pote katalitikoan, funtzionamendua optimizatuz eta bizitza luzatuz. Pote katalitikoak, aluminioz eta zerio edo lantano oxidoz osatutako erle-gelasken antzeko egitura batean osagai aktiboak (platinoa, paladioa eta rodioa) ezarriz lortzen dira. Poluzioaren aurkako legeria gogorrena duten herrialdeetan, pote katalitikoak erabiltzea guztiz beharrezkoa da eta honek urteko lur arraroen ehundaka tona behar direla esan nahi du.

Beira eta zermikagintzan

Beira eta zermikaren industria da lur arraroen kontsumitzailearik handienetakoa. Lur arraroek espektro ikuskor eta ultramoreko zenbait uhin-luzera oso era selektiboan absorbatu eta igortzen dute. Beraz, lortutako koloreak oso garbiak dira, oso ondo definituak eta egonkorak. Horregatik erabil-



Lur arraro bakoitzak oso uhin-luzera jakin eta zehatzeko argia igortzen du. Propietate hau oso aproposa da laserraren teknologian.

Lur arraroek oso ondo definitutako koloreak ematen dituzte eta horregatik erabiltzen dira koloretako telebistagintzan.

tzen dira lur arraroak koloratzaile moduan eta baita luminoforo bezala ere.

Kontrakoa badirudi ere, beira kolorgea lortzeko ere erabiltzen dira lur arraroak. Beira gorri bati gorria selektiboki absorbatzen duen lur arraro bat erantsiz, beira kolorgea lortzen da; berronekatu egin bait da koloreen espektroa.

Lur arrarodun beirek oso ondo jasaten dute eguzki-argia eta beraz, leihoetarako erabiltzeaz gain eguzkitako betaurrekoetarako ere erabiltzen dira.

Koloretako telebisten pantailan

Lehenago aipatu dugun bezala, zerio oxidoaren lehen erabilera industrialia Auer-en, edo beste batzuek dioten bezala, Welsbach-en metxeroa izan zen. Badakigu erabilera honen azpian dagoena beroarekin luminiszente bihurtzeko ezauzgarria dela. Emaitza hau guztiz harrigarria zen garai haietan eta ondorioz interes handia sortu zen lur arraroen inguruan zientzilari eta ez-zientzilarien artean. Baina 60.eko hamarkadara arte itxaron behar izan da propietate fisiko honi duen balioa eman ahal izateko. Ordurako, 60.eko hamarkadarako banaketa kimikorako metodoak askoz ere garatuagoak zeudela eta koloretako telebista agertu zela kontutan hartuko ditugu orain. Luminoforoek, hau da, hodi kato-dikoaren alderdi sensibleak, luminositate ona eta iraupen luzea izateaz gain, oso ondo definituriko kolorea eman behar dute. Europioaz aktibatutako itrioaren banadatoak eskakizun horiek betetzen dituzenez, koloretako telebisten pantailan erabiltzen da.



Ezaugarri hauek dira europioa argikuntza fluoreszentean ere erabiltzeko arrazoia.

Iman iraunkorretan

1969an haxe aurkitu zuten ikerlariek: kobaltozko aleazio batean samarioa sartuz iman iraunkor izugarri boteretsua lortzen zela. Iman honek desimantazioarekiko oso jarkikortasun altua du eta iman tradizionalak baino 30 aldiz eta ferritak (orduko imanik onenak) baino sei aldiz indartsuagoa da.

Lur arraroekin indar bera duten askoz ere iman txikiagoak lor daitezke beraz eta horrela hel gaitezke gaur egun hain ezaguna den ditxosozko Walkman-era. Samario eta kobaltoz osatutako imanek eskaintzen dituzten abantailak hain handiak izanik, potentzia txiki eta ertaineko motoreetako elektroiman gehienetan erabiltzen dira, nahiz eta beren prezioa oso altua izan.

Prezioaren eragozpena gainditu nahian ikerketa gehiago egin dira eta 1983. urtean ferboro eta neodimioz osatutako imanek ere propietate egokiak dituztela aurkitu da. Horrela samarioa bezain metal garestia erabiltzea ekidin daiteke. Material berri honek ez ditu bere ezauzgarriak 300°C-tik gora mantentzen (samario-kobaltozkoak aldiz, 700°C-raino mantendu egiten ditu) eta honek zenbait funtzioetarako

erabilera oztopatu egiten du; ibilgailuen abio-motoreetan adibidez.

Supereroankortasuna dela eta

Supereroankortasuna erresistentzia elektrikoa eta ondorioz, energi disipazioa desagertzean datza. Material askok propietate hau zero absolututik hurbil (-273°C) agertzen dute.

Azken urte hauetako ikerketetan propietate hau tenperatura altuagoetan agertzen duten materialak aurkitu dira. 1986. urtean, lantano, bario eta kobrez osatutako oxido bat -243°C-tan supereroalea zela aurkitu zuten K. A. Müller eta J.G. Bednorz fisikari alemaniarrek. Lan honegatik Nobel Saria jaso zuten eta aro berria ireki tenperatura altuagoetako supereroankortasunaren alorrean.

Ikerketa berriak -183°C-raino eraman zuten muga lur arraroak dituzten oxido ternarioen bidez. Gaur egun errekorra -148°C-raino heldu da eta dagoeneko inork ez daki hurrengo urteetan ikertzaileak noraino eraman ahal izango duten muga hori.

Hemen aipatu ditugun erabilera ez dute zerrenda ixten. Erradiologia, laserrak, doikuntzako optika eta bitxigintza adibidez, lur arraroen propietateez baliatzen diren arloak dira.