

Химия редких элементов

Редкоземельные элементы

Лантаноиды

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА**



Периодический закон открыт
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году

1	I						II	VIII												
							(H)	2 He												
1	H 1.00794 ВОДОРОД																			
2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.012182 БЕРИЛЛИЙ	3	4	5	B 10.811 БОР	6	C 12.011 УГЛЕРОД	7	N 14.00674 АЗОТ	8	O 15.9994 КИСЛОРОД	9	F 18.9984032 ФТОР	10	Ne 20.1797 НЕОН				
3	Na 22.989768 НАТРИЙ	Mg 24.3050 МАГНИЙ	11	12	13	Al 26.981538 АЛЮМИНИЙ	14	Si 28.0855 КРЕМНИЙ	15	P 30.973762 ФОСФОР	16	S 32.066 СЕРА	17	Cl 35.4527 ХЛОР	18	Ar 39.948 АРГОН				
4	K 39.0983 КАЛИЙ	Ca 40.078 КАЛЬЦИЙ	19	20	Sc 44.955910 СКАНДИЙ	21	Ti 47.88 ТИТАН	22	V 50.9415 ВАНАДИЙ	23	Cr 51.9961 ХРОМ	24	Mn 54.93805 МАРГАНЕЦ	25	Fe 55.847 ЖЕЛЕЗО	26	Co 58.93320 КОБАЛЬТ	27	Ni 58.69 НИКЕЛЬ	28
	29	Cu 63.546 МЕДЬ	30	Zn 65.38 ЦИНК	31	Ga 69.723 ГАЛЛИЙ	32	Ge 72.61 ГЕРМАНИЙ	33	As 74.92158 МЫШЬЯК	34	Se 78.96 СЕЛЕН	35	Br 79.904 БРОМ	36	Kr 83.80 КРИПТОН				
5	Rb 85.4678 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	37	38	Y 88.90585 ИТРИЙ	39	Zr 91.224 ЦИРКОНИЙ	40	Nb 92.90638 НИОБИЙ	41	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	42	Tc 97.9072 ТЕХНЕЦИЙ	43	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	44	Rh 102.90550 РОДИЙ	45	Pd 106.42 ПАЛЛАДИЙ	46
	47	Ag 107.8682 СЕРЕБРО	48	Cd 112.411 КАДМИЙ	49	In 114.82 ИНДИЙ	50	Sn 118.710 ОЛОВО	51	Sb 121.75 СТУРЬМА	52	Te 127.60 ТЕЛЛУР	53	I 126.90447 ИОД	54	Xe 131.29 КСЕНОН				
6	Cs 132.90543 ЦЕЗИЙ	Ba 137.327 БАРИЙ	55	56	La⁵⁷-Lu⁷¹ * ЛАНТАНОИДЫ	57-71	Hf 178.49 ГАФНИЙ	72	Ta 180.9479 ТАНТАЛ	73	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	74	Re 186.207 РЕНИЙ	75	Os 190.2 ОСМИЙ	76	Ir 192.22 ИРИДИЙ	77	Pt 195.08 ПЛАТИНА	78
	79	Au 196.96654 ЗОЛОТО	80	Hg 200.59 РУТУТЬ	81	Tl 204.3833 ТАЛЛИЙ	82	Pb 207.2 СВИНЕЦ	83	Bi 208.98037 ВИСМУТ	84	Po 209.9824 ПОЛОНИЙ	85	At 209.9871 АСТАТ	86	Rn 222.0176 РАДОН				
7	Fr 223.0197 ФРАНЦИЙ	Ra 226.0254 РАДИЙ	87	88	Ac⁸⁹(Lr¹⁰³) ** АКТИНОИДЫ	89-103	(Ku) 291.10 (КУРЧАТОВИЙ)	104	(Ns) 292.114 (НУЛЬСБОРИЙ)	105		106		107						

Li 3
6.941
ЛИТИЙ

— Атомный номер
— Относительная атомная масса

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1985 года

■ — 0-300000
■ — 3-300000
■ — 0-300000
■ — 1-300000

* ЛАНТАНОИДЫ

La 138.9055 ЛАВТАН	Ce 140.115 ЦЕРИЙ	Pr 140.90765 ПРАЗМОДИЙ	Nd 144.24 НЕОДИМ	Pm 144.9127 ПРОМЕТИЙ	Sm 150.36 САМАРИЙ	Eu 151.964 ЕВРОПИЙ	Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 158.92534 ТЕРБИЙ	Dy 162.50 ДИСПРОЗИЙ	Ho 164.93032 ГОЛЬМИЙ	Er 167.26 ЭРБИЙ	Tm 168.93421 ТРИБИЙ	Yb 173.04 ИТТЕРБИЙ	Lu 174.967 ЛУЦИЙ
---------------------------------	-------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	-------------------------------

** АКТИНОИДЫ

Ac 227.0278 АКТИНИЙ	Th 232.0377 ТОРИЙ	Pa 231.03688 ПРОТАКТИНИЙ	U 238.02891 УРАН	Np 237.04817 НЕПУТЧИЙ	Pu 244.06422 ПУТОНИЙ	Am 243.06115 АМЕРИЦИЙ	Cm 247.07125 КУРИЙ	Bk 247.07125 БЕРКЛИЙ	Cf 251.0825 КАЛИФОРНИЙ	Es 252.083 ЭЙЗЕНШТЕЙНИЙ	Fm 257.0951 ФЕРМИЙ	Md 258.10 МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 259.1009 (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 260.105 (ЛОУРЕНСИЙ)
----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------

Редкоземельные (РЗЭ) – элементы побочной подгр. III гр. периодич. таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (ПТХЭ Д.И.М.) с ат. номерами 21, 39, 57, 58–71:

скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов.

- «**Редкоземельные**» потому что они:
 - 1) сравнит. редко встречаются в земной коре и
 - 2) образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды (в нач. 19 в. и ранее назывались «землями»).
- Все РЗЭ объединяют общие физико-химические свойства.
- Все они – металлы серебристо-белого цвета.
- Самые редкие из них имеют высокую стоимость на международном рынке: цена килограмма таких металлов может составлять тысячи долларов.

История открытия редкоземельных элементов

- В 1787 г. Карл Аррениус в карьере у селения Иттербю (вблизи Стокгольма, Швеция) нашел черный тяжелый камень, похожий на каменный уголь. Аррениус описал минерал и назвал "*иттербит*" (позднее иттербит был переименован в *гадолинит*).
- В 1794 году Юхан Гадолин выделил из иттербита новую «землю» – *иттриевую*.
- В 1803 г. Й.Я. Берцелиус и В. Гизингер и независимо от них М. Клапрот в «тяжёлом камне» из Бастнеза (Швеция) открыли «*цериевую землю*» (назв. по малой планете Церере). Первоначально обе *эти «земли» считались окисями неизвестных прежде металлов – иттрия и церия.*

- В 1814 г. **Й.Я. Берцелиус** выделил из цериевых земель *церий*.
- В 1828 г. **Ф. Велер** выделил из итриевых земель *иттрий* (мет., с примесями др. лантаноидов).
- В 1839–1841г.г. **Мосандер** разложил «цериевую землю» на *лантановую* (от греческого *lanthánō* – скрываюсь), *дидимовую* (от греческого *dídymos* – близнец) и собственно *цериевую* «земли».
- В 1843 г. **К.Г. Мосандер** разложил «иттриевую землю» на собственно *иттриевую, эрбиевую и тербиевую* (все названия – от Иттербю).
- В 1878 г. **Ж. Мариньяк** выделил из «эрбиевой земли» ещё *иттербиевую*, а в 1879 г. шведский химик **П.Т. Клеве** – *гольмиевую* (от *Holmia* – латинское название Стокгольма) и *тулиевую* (от *Thúlē* – древне-греческое название стран, лежащих на Крайнем Севере).

- **В 1879 г. Лекок де Буабодран**, исследуя «дидимовую землю», полученную из уральского минерала самарскита, выделил из неё «*самариевую* землю», а **в 1886 г. – гадолиниевую** (по имени Гадолина); она оказалась тождественной с «землёй», которую Мариньяк открыл в 1880 г. в самарските.
- **В 1885 г.** австрийский химик **К. Ауэр фон Вельсбах** разделил «дидимовую землю» на *празеодимовую* (от греческого prásios – светло-зелёный) и *неодимовую* (от греческого néos – новый близнец).
- **В 1886 г. П.Э. Лекок де Буабодран** разделил гольмиевую «землю» на собственно *гольмиевую* и *диспрозиевую* (от греческого dysprósitos – труднодоступный).
- **В 1893 г.** шведский химик **К.Г. Мосандер** выделил из цериевых земель *лантан* (греч. – «скрываюсь»).

- В 1896 г. французский химик Э. Демарсе разделил «самариевую землю» на собственно *самариевую и европиевую*, получил *европий*.
- В 1907 г. Ж. Урбен и одновр. с ним Ауер фон Вельсбах выделили из иттербия *лютеций* (по старинному назв. Парижа, в Германии – «кассиопий»).
- Р/а элемент с ат. номером 61 *прометий* в природе не встречается. Его получили в 1947 г. американские физики Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл из осколков деления урана в ядерном реакторе (назв. по имени Прометея).

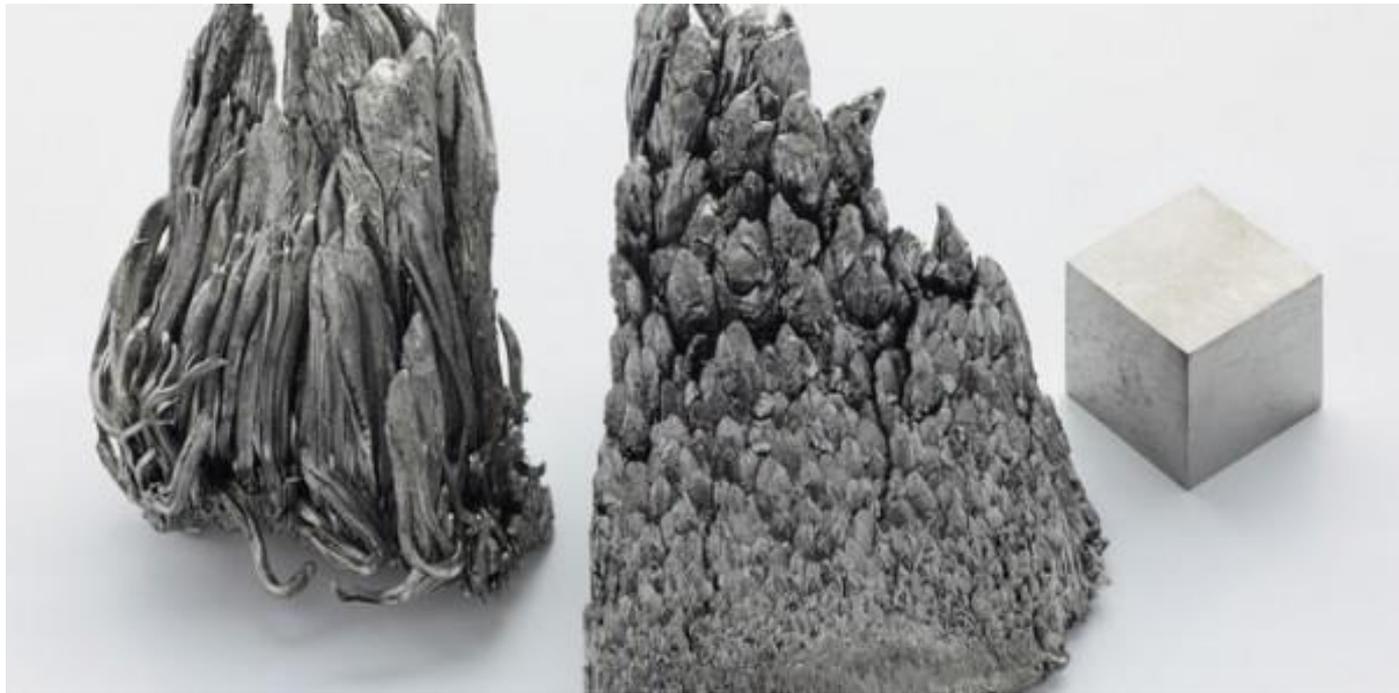
- В практике разделения РЗЭ на индивидуальные в-ва *Д.И. Менделеев в 1873 г.* впервые применил *м-д дробной кристаллизации двойных нитратов*. Он определил место этих эл-тов в периодической системе.
- К началу XX в. многие из РЗЭ не были ни выделены в достаточно чистом состоянии, ни подробно изучены. Эффективные методы разделения разработаны во второй половине XX-го века.

В состав группы редкоземельных металлов входят следующие элементы:

Скандий. 21-й элемент Периодической системы элементов. Получил своё название от Скандинавского полуострова, где впервые был обнаружен.



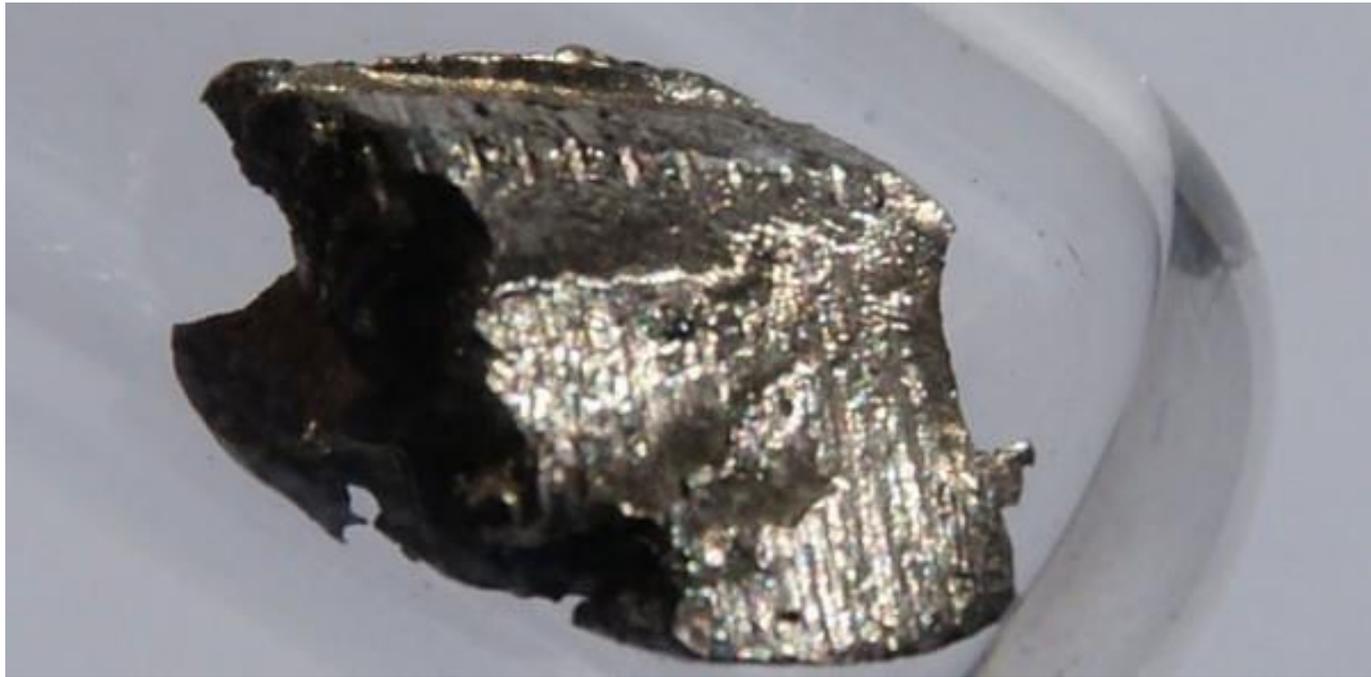
Иттрий. 39-й элемент системы. Его название связано с месторождением металлов в шведском селе Иттербю. Ещё несколько элементов этой группы впоследствии получили названия, так или иначе связанные с этим месторождением.



Лантан. Это 57-й элемент, который получил своё название от греческого слова «скрытый».



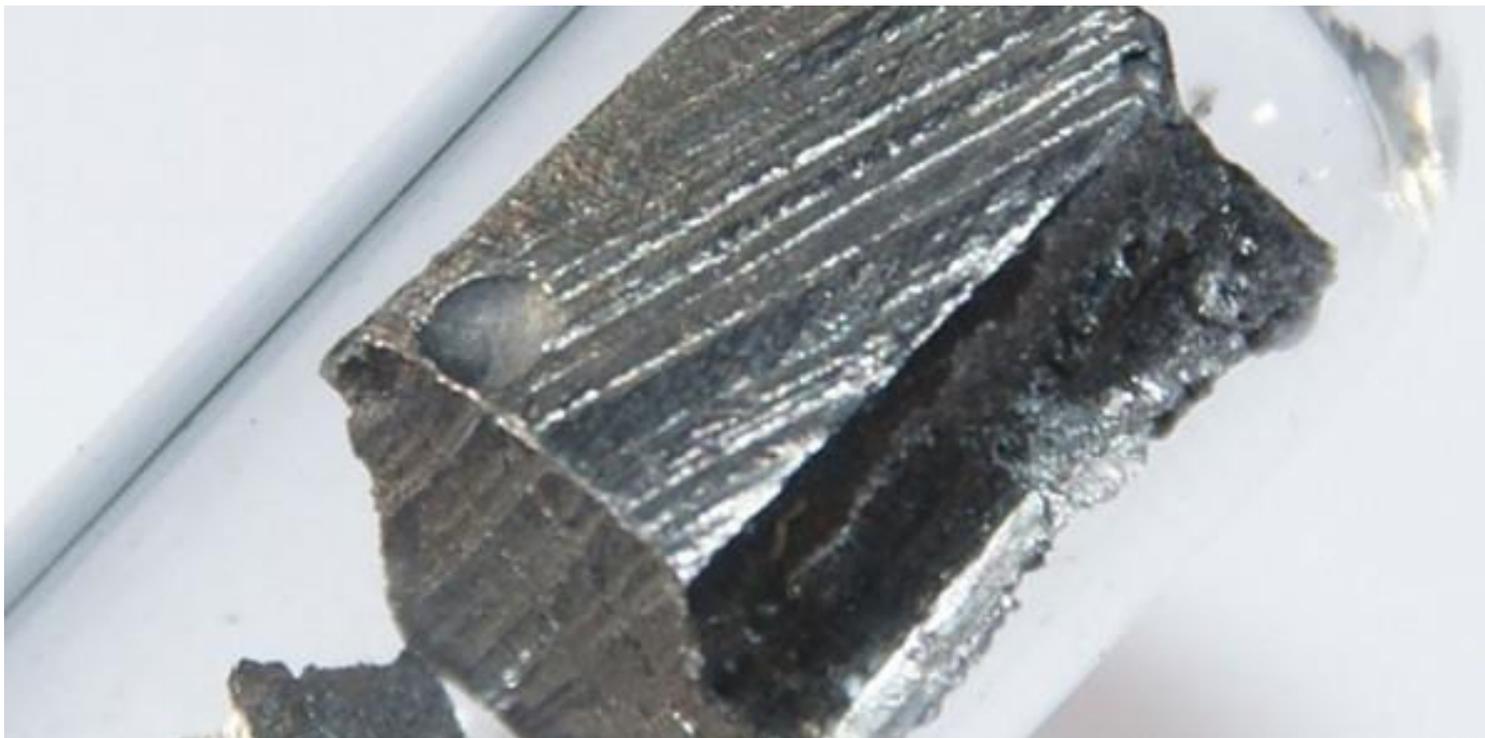
Церий. 58-й элемент. Назван в честь римской богини плодородия и урожая Цереры.



Празеодим. 59-й элемент. В своём спектральном анализе содержит зелёный свет, за счет чего и получил такое латинское название – «зелёный близнец». Входил в состав дидима вместе неодимом, отсюда и называется «близнец».



Неодим. 60-й элемент, который носит латинское название «новый близнец».



Прометий 61-й элемент, названный в честь древнегреческого героя Прометея, давшего людям огонь. Этот элемент был выделен в процессе искусственного деления урана.



Самарий. 62-й элемент. Был выделен из минерала самарксита, поэтому получил такое название.



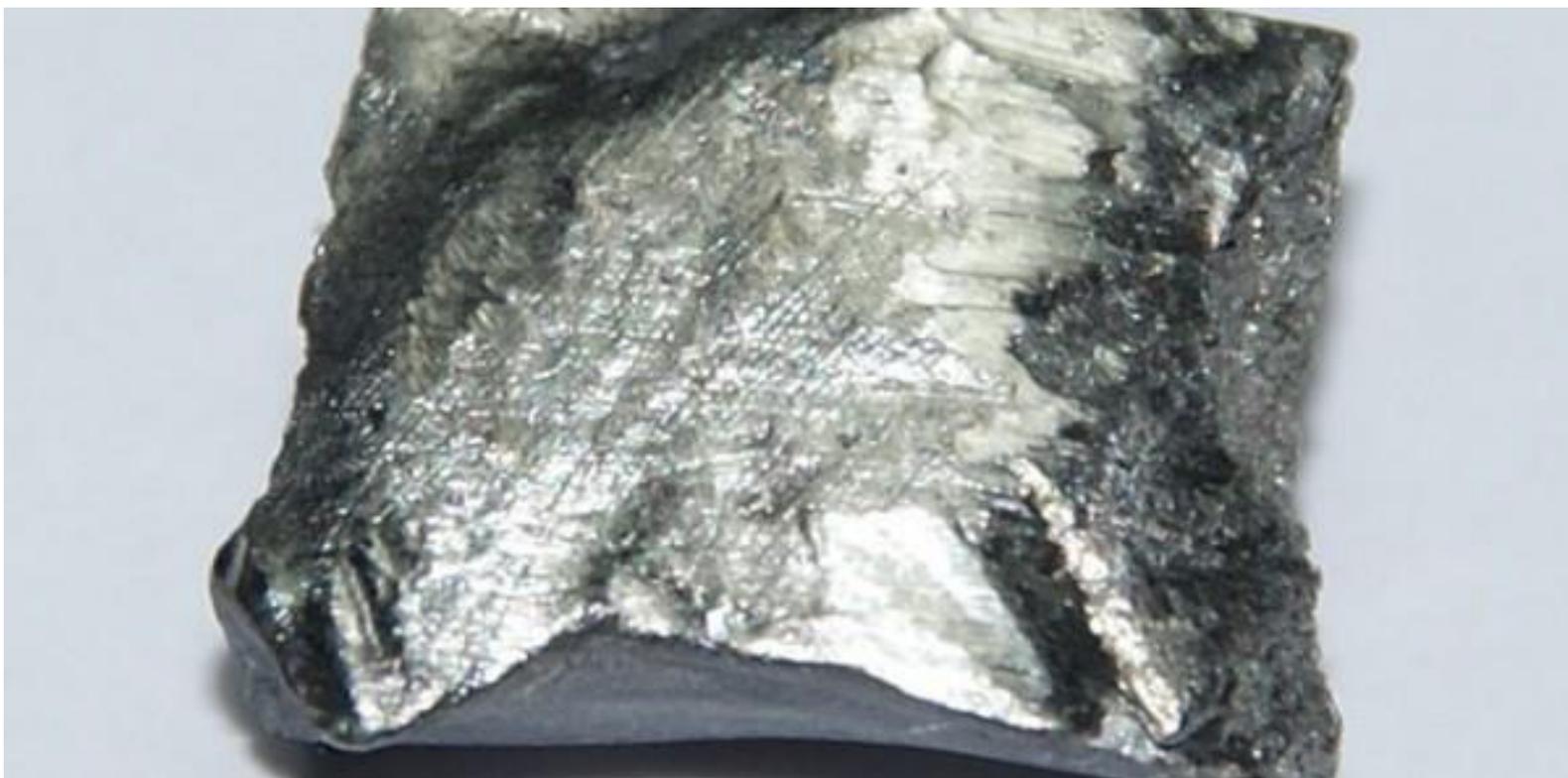
Европий. 63-й элемент. Название получил в честь богини Европы.



Гадолиний. 64-й элемент. Его название связано с учёным-первооткрывателем группы редкоземельных металлов Иохана Гадолина.



Тербий. 65-й элемент, получивший своё название от названия месторождения, где он был впервые найден – Иттербийского, которое расположено в Швеции.



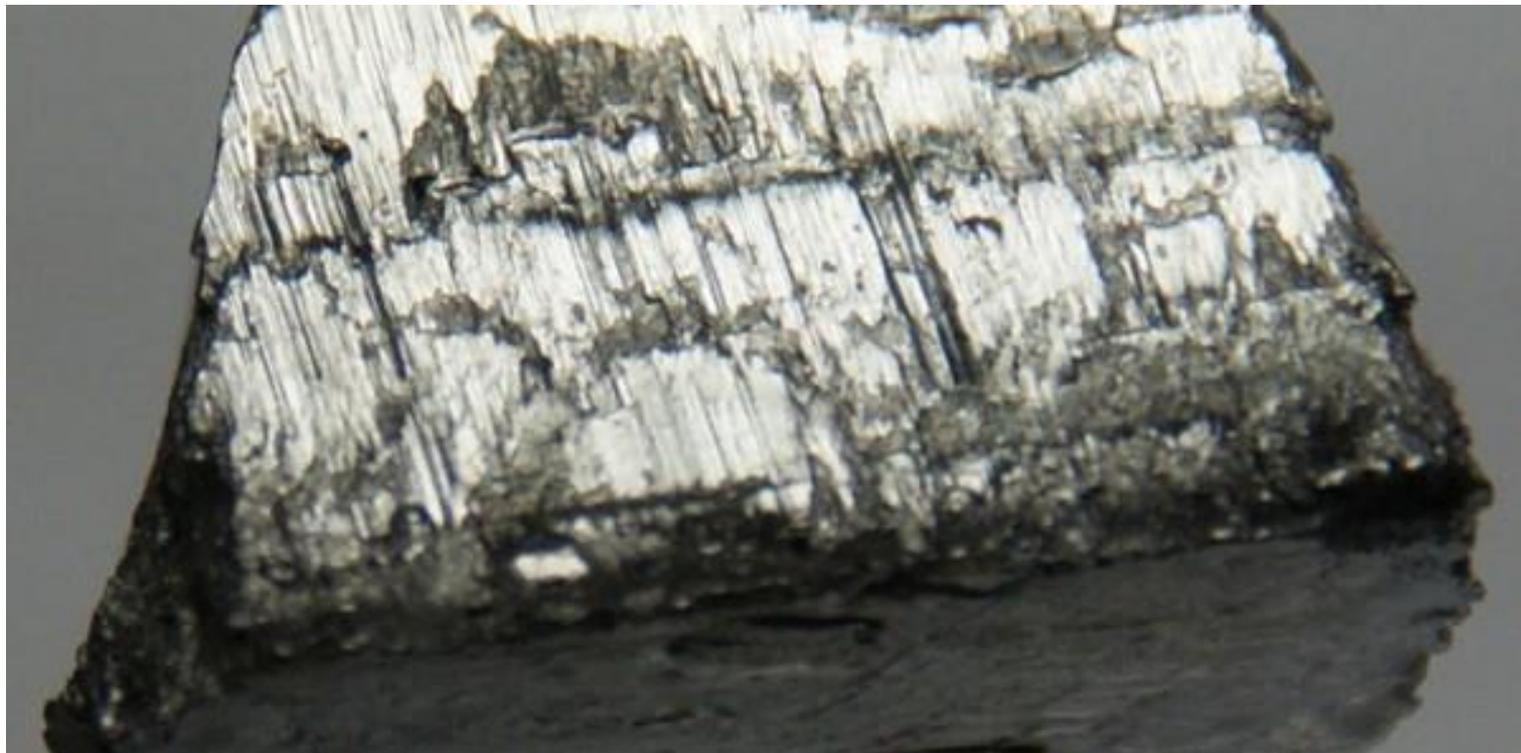
Диспрозий. 66-й элемент, который получил по латыни название «труднодоступный».



Гольмий. 67-й элемент, назван в честь города Стокгольм.



Эрбий. 68-й элемент. Получил своё название от местечка Иттербю, расположенного в Швеции.



Тулий. 69-й элемент, названный по старому названию Скандинавии.



Иттербий. 70-й элемент, опять-таки его название связано со шведским селом Иттербю и его месторождением.



Лютеций. 71-й элемент, который назван в честь старого названия Парижа.



Нахождение лантаноидов в природе

- ***Суммарное содержание лантана и лантаноидов в земной коре:***

1,78·10⁻² % масс. (кларки у лантаноидов с чётными ат. номерами больше, чем у соседних нечётных).

- По Виноградову ***распространенность*** лантаноидов лежит в пределах от 4,5·10⁻³ % (для церия) до 8,0·10⁻⁵ % (для туллия).

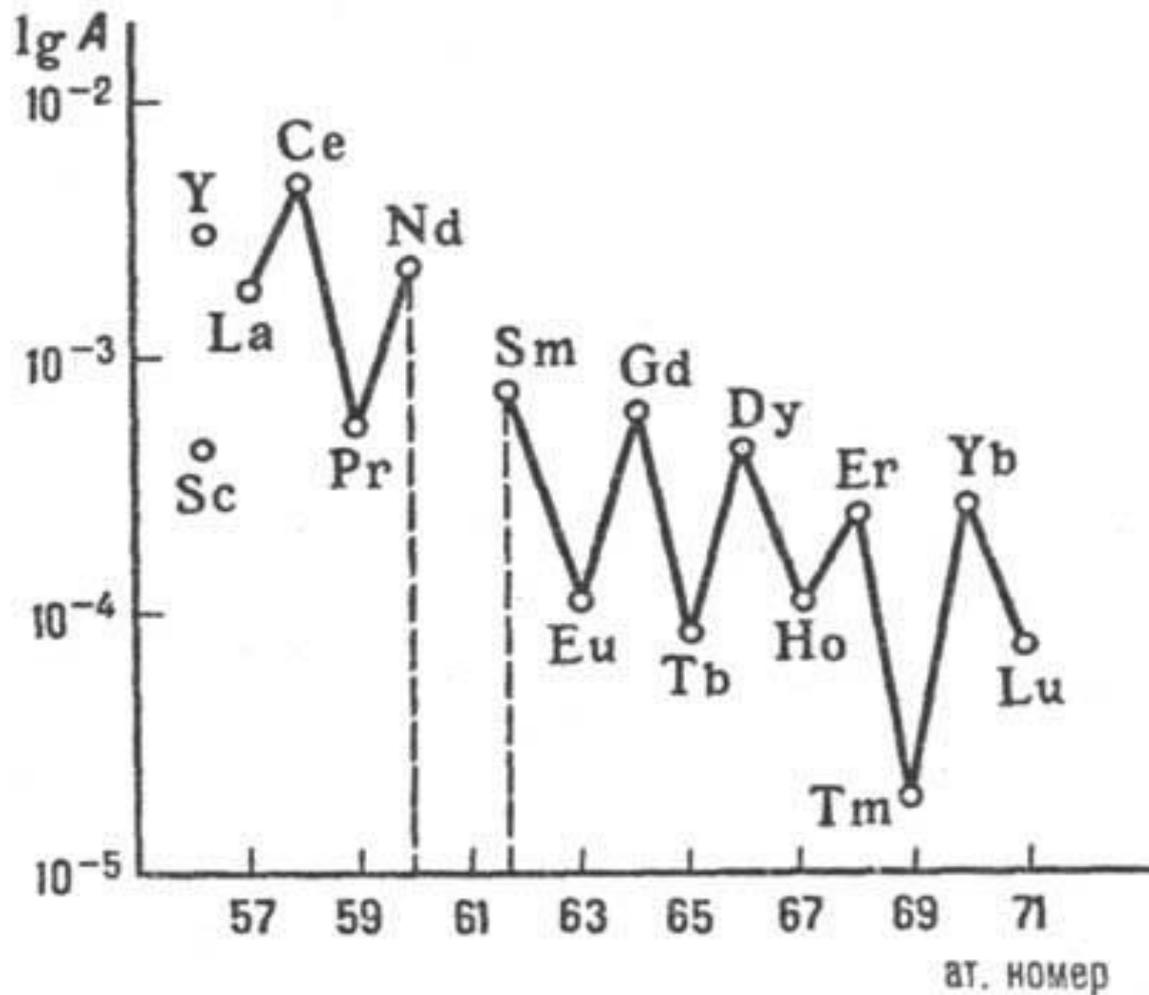
- Среди лантаноидов ***наиболее распространены:***

La (1,8·10⁻³ %), Ce (4,5·10⁻³ %) и Nd (2,5·10⁻³ %) (это больше, чем олова и свинца в земной коре).

- ***Наименее распространены*** Eu (1,2·10⁻⁴ %),

Tb (1,5·10⁻⁴ %), Ho (1,3·10⁻⁴ %), Lu (1,0·10⁻⁴ %) и Tm (8,0·10⁻⁵ %).

- В космосе наиболее распространен Sc, затем Y, Ce, La, Nd, Gd и др.



Распределение РЗЭ в природе: A-содержание в земной коре, % по массе.

- РЗЭ – характерные элементы земной коры; в породах мантии, в каменных метеоритах их мало. Число минералов, содержащих эти элементы, более 200, но собственных минералов, в которых содержание оксидов лантаноидов более 5–8 %, около 60, **важнейшие** из которых – **бастнезит LnCO_3F , монацит LnPO_4 , ксенотим LnPO_4** .
- Известно 33 минерала церия и 9 лантана, остальные лантаноиды входят как изоморфные примеси в крист. решётку др. минералов, преимущ-но РЗЭ. Во многих минералах они изоморфно замещают Са, U, Th и др.
- РЗЭ входят в значит. концентрациях в различные комплексные руды, содержащие Th, Ti, Nb и др. элементы. Напр., **в монаците** $(\text{Ce,La...})\text{PO}_4$ содержится **до 50–68 % Ln_2O_3 ; 22–31,5 % P_2O_5 ; до 5 % Y_2O_3 ; до 7 % Zr_2O_3 ; до 6 % SiO_2 ; до 35 % ThO_2 ; 0,1–0,3 % U**.
- **РЗЭ содержатся в хвостах обогащения урановых руд** (тяжелые лантаноиды и Y), во флюорите CaF_2 . Многие **минералы РЗЭ радиоактивны** из-за наличия в них U, Th и продуктов их распада.

- **Бастнезит LnCO_3F и монацит LnPO_4** содержат легкие лантаноиды, **ксенотим $\text{LnPO}_4 - \text{Y}$** и тяжелые лантаноиды. Общее содержание Ln_2O_3 в бастнезите 73-76%. *Месторождения бастнезита имеются в США, КНР, Бурунди и Швеции.*
- Монацит содержит 42,3-66,9% Ln_2O_3 цериевой группы и 0,5-4,8% иттриевой группы. *Монацит добывают в Бразилии, Индии, Австралии и Малайзии, он имеется также на Мадагаскаре, в Малави и др.*
- **Ксенотим** содержит 51,9-62,6% Ln_2O_3 иттриевой группы, 0,3-4,6% цериевой группы и по ~ 3% U_3O_8 и ThO_2 . *Добыча сосредоточена в Малайзии.*
- В России важные источники РЗЭ – лопарит (30,7-34,1% Ln_2O_3 цериевой группы) и иттропаризит – сложный фторо-карбонат, ассоциированный с монацитом, ксенотимом, флюоцеритом и др. минералами.
- **Общие промышленные мировые запасы РЗЭ** в виде оксидов, кроме Y, составляют (без СНГ) ~ 33 млн. т.

Ядерные свойства лантаноидов

- Pr, Tb, Ho и Tm – по одному стабильному изотопу.
- Др. природные лантаноиды состоят из большого числа изотопов.
- Некот. изотопы La, Ce, Nd, Sm, Lu p/a (периоды полураспада: от $1 \cdot 10^{11}$ до $5 \cdot 10^{15}$ лет.
- Прометий не имеет стаб. изотопов, период полураспада наиболее долгоживущего его изотопа Pm^{145} 18 лет.
- Больш-во лантаноидов имеют большие значения сечения захвата тепловых нейтронов (Sm (6500 бн), Eu (4500 бн), Gd (44000 бн).
- 22 % всех продуктов деления (ПД) при делении урана-235 – легкие Ln и Y.
- ПД – изотопы лантаноидов – наиб. опасные нейтронные «яды»: Sm^{149} – 66000 бн, Gd^{157} – 150000 бн.

Применение редкоземельных элементов

Начало применения РЗЭ – вторая половина 19 в.:

в производстве газокалильных сеток и колпачков для осветительных газовых фонарей (Ауэровские сетки изгот. из 99% оксида тория с примесью 1% оксида церия).

Ядерная техника

Оч. *высокие сечения захвата тепловых нейтронов* изотопами Gd, Sm, Eu \Rightarrow

- в регулирующих стержнях ат. реакторов,
- качестве выгорающих добавок в составе ТВЭЛОВ для регулирования нейтронного баланса в активной зоне реактора (в ядерном топливе) по мере выгорания делящегося изотопа и накопления «нейтронных ядов»,
- сплавы Dy или Gd с Pb или W (поглощ. нейтроны) – для защиты от радиации,
- оксиды гадолиния, самария, европия – в красках для покрытий, защищающих от радиации.

- Изотопы Tm^{170} и Eu^{155} (р/а источники) – для изгот. портативных γ -излучателей.
- 3 долгоживущих изотопа РЗЭ, образующихся в яд. реакторе, – Ce^{144} ($T_{1/2}=284$ дн.), Pm^{147} ($T_{1/2}=2,65$ года) и Eu^{155} ($T_{1/2}=1,81$ года) – перспективны для промышленного использования в качестве тепловых генераторов тока.
- *Соли La – в кач-ве соосадителей плутония* при переработке ОЯТ (отработавшего ядерного топлива) «промышленных (военных)» реакторов при разделении урана, плутония, трансплутониевых элементов и продуктов деления (ПД) методом сокристаллизации (исторически первый реализованный проект по выделению Pu радиохимическим методом).

Черная и цветная металлургия

Раскислители и десульфаторы сталей и сплавов – *мишметалл* (смесь РЗЭ, в осн. лантана и церия) – улучшают структуру, прочность, ковкость, коррозионную устойчивость сталей.

В производстве высокопрочного чугуна:

- добавки 0,15 % Се повышают физико-механические св-ва чугуна – может заменять сталь при производстве коленчатых валов, шатунов, ползунов, шестерней и т. д.
- добавка к стали и чугуну сплава РЗЭ с 50% содержанием церия увеличивает их сопротивление на удар на 5-6%, сопротивление изгибу на 6-47%, и твердость по Бринеллю на 3-12 единиц;
- добавка церия к чугуну предотвращает его графитизацию, резко снижает содержание в нем серы, кислорода и азота, способствует появлению у чугуна сетчатой структуры.

В цветной металлургии

- Сплавы РЗЭ (мишметалл) — *восстановители в металлотермических реакциях.*

«Мишметалл» по восстановит. св-вам сильнее, чем алюминий и магний, применяется для получения из оксидов металлов Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Nb, Ta и Fe.

- *Раскисление меди и медных сплавов.*
- *Использование в сплавах:* с алюминием, магнием, **вольфрамом** (добавка мет. церия к осн. металлу значительно улучшает их различные качественные показатели).

При добавке к алюминию 0,1-0,2% церия сопротивление разрыву повышается вдвое, а растяжение – в 6-7 раз, увеличивается твердость без ухудшения способности к механической обработке, улучшается качество литья, увеличивается электропроводность и т. д.

Легкие сплавы на основе Al применяются в поршнях авиационных двигателей, головках и блоках цилиндров двигателей внутреннего сгорания.

Сплав алюминия с добавкой 5% меди, 0,3% никеля, 0,18% тория и около 8% церия не поддается действию кислот и морской воды. Сплав алюминия, содержащий 2-20 % меди, 1-8% кремния и 3-12% церия, обладает хорошей ковкостью.

Сплавы церия с алюминием и магнием известны с 1904 года, однако техническое использование они нашли лишь в конце 20 в. Сплавы магния с церием сохраняют хорошие качественные показатели при высоких температурах.

Аустенитная сталь (нерж.) при добавке 0,036-0,040% церия утрачивает краснотемпность. Нержавеющие аустенитные стали, содержащие 4-70% Ni, при добавке 0,02-0,25 % мишметалла приобретают пластичность, становятся жидкотекучими, улучшается их литая структура и поверхность отливки.

Сплав никеля с РЗЭ применяют для производства хирургических игл и ряда инструментов.

Сплавам церия, алюминия и марганца, а также церия, магния и марганца предсказывается огромная будущность в производстве летательных аппаратов.

Металлический церий предложено использовать также в качестве добавки к хромо-никелевым сплавам и медно-олово-никелевым сплавам.

Будучи прибавлен к вольфраму, металлический церий увеличивает пластичность последнего, облегчает его прокатку и вытягивание нитей.

В качестве стабилизатора циркония применяется добавка диоксида церия 5-13,4 %- при 700-950°C.

Пирофорные сплавы

«Мишметалл» при добавке железа, алюминия, кальция и кремния обладает *пирофорными* свойствами.

Пирофорные сплавы с содерж. $\approx 70\%$ легких РЗЭ дают при трении о твердый предмет яркие искры, \Rightarrow применение в технике:

- для изготовления «кремня» в карманных зажигалках,
- в автоматических приборах для зажигания газовых горелок и фитилей различного рода ламп,
- при производстве зажигателей дуговых электроламп,
- в стартерах для автомашин и самолетов,
- в горном деле кремни – при зажигании взрывобезопасных ламп.

Мишметалл для изгот. пирофорных сплавов, по возможности д. б. свободен от шлаков, оксидов и углерода; для практических целей пирофорный сплав подвергают закалке и обработке с целью сохранения поверхности сплава от окисления.

Керамической промышленности

Оксиды РЗЭ (высокая температура плавления) – как материалы ***для производства огнеупорных изделий***, особ. в смеси с другими огнеупорными оксидами.

Оксиды и сульфиды РЗЭ – в кач-ве огнеупорных материалов на силовых атомных установках.

Из керамики, содержащей оксиды церия и иттрия изготавливают трубки, уст. при проведении разложения веществ кислотами при высоких температурах.

Оксиды неодима и церия РЗЭ, нанесенные на фарфоро-фаянсовые изделия, украшают их различными цветовыми оттенками.

Оксиды РЗЭ широко прим-ся ***для изготовления абразивных материалов*** для полировки стекла и металлов.

Стекольная промышленность

Оксиды РЗЭ – *обесцвечиватели* при произв-ве спец. сортов стекол.

Оксиды неодима и эрбия с небольшой примесью церия и празеодима могут обесцвечивать железистое стекло.

В завис-ти от содержания оксида неодима и эрбия стеклянная масса окрашивается от розового до фиолетового цвета, оксидом празеодима – от желтого до желто-зеленого и диоксидом церия – в красивый желтый цвет с красноватым оттенком.

Стекло приобретает золотисто-желтую окраску при введении в него смеси оксидов церия и титана.

Добавка празеодима окрашивает стекла в зеленый цвет без всяких серых тонов; совместно с селеном празеодим дает ряд прекрасных тонов.

Фосфат неодима окрашивает стекла в пурпурный цвет.

Оксид неодима в смеси с другими оксидами используется для изгот. **специальных линз**, улучшающих восприятие световых оттенков и защищающих зрение.

Дидимовые стекла используются стеклодувами, так как они пропускают все световые лучи, исключая желтые, которые характерны для пламени, окрашенного натрием. Очки, приготовленные из этого стекла, **предохраняют зрение** стеклодувов.

Оксид церия и фториды р. з. элементов добавляются к стеклу **для получения матовых стекол**.

При добавке к стеклу **солей церия** получается **флюоресцирующее стекло**, кот. можно применять для изготовления спец. ртутных ламп.

(Такое стекло после активации ультрафиолетовым светом дает интенсивную флюоресценцию с длинными волнами. Были получены стекла с содержанием нескольких процентов самария, которые имеют четыре резко выраженные полосы спектра поглощения, расположенные в фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра.)

Содержание *самария* в стекле дает возможность изучить свойства и строение стекла.

Стекла, содержащие церий, значительно лучше сохраняют прозрачность, особ. под воздействием различных излучений, широко исп-ся в лабораториях с высокими активностями и ядерных лабораториях.

Блоки из стекла весом до 10 тонн, содержащие церий, не темнеют под действием излучений *атомного реактора* и могут использоваться в качестве защиты для обслуживающего персонала.

Стекла, содерж. РЗЭ, иногда прим-ют *для изгот. сигнальных устройств*, для оптических и физических целей, *для выделки драгоценных камней*, при производстве *стекла для противоослепляющих экранов автомобилей*.

Оксиды РЗЭ – полирит – шлифующий материал (полировка стекла производится в 2-3 раза быстрее, чем при применении крокуса (оксида железа), у стекла достигается особая прозрачность, исчезающая со временем. Применяют для полировки точных научных и оптических инструментов, призм, линз и пр.

Полирит содержит обычно 43% диоксида церия, 49% оксидов остальных РЗЭ, 6% диоксида тория, более 0,1% оксида натрия, 1% кремневого ангидрида, небольшие количества P_2O_5 и оксидов железа

Церий – для защиты поверхности алюминиевых зеркал: защищаемую поверхность покрывают в условиях высокого вакуума слоем 0,1-1 мкм церия и окисляют покрытие в тлеющем разряде.

В качестве светофильтров используются специальные сорта стекол, содержащие РЗЭ, или растворы некоторых их солей, например, хлорида неодима.

Увеличение светэмиссии, фотоэлектрические и диэлектрические свойства

Металлический церий обладает фотоэлектрическими свойствами, уменьшая электрическое сопротивление под действием света при большой чувствительности к волнам разной длины.

Легкие р.з. металлы, прибавленные к магнию или алюминию, увеличивают световой эффект при их горении.

Сплавы РЗЭ, как и отдельные металлы, испытывались в качестве проволоки ламп накаливания, окись иттрия в смеси с окисью церия предложено применять в качестве стерженьков в лампах Нернста. Кроме того, сделана попытка покрытия нитей ламп накаливания диоксидом церия и тория.

Оксиды РЗЭ и их фториды нашли применение в электротехнике при изготовлении электродов дуговых электроламп. Они увеличивают силу испускаемого света.

В качестве эмиссионных веществ предложено использовать бориды легких лантаноидов.

Оксид циркония – хороший *изолятор*, в присутствии смеси оксидов РЗЭ становится электропроводным, прич. электропроводность значительно увеличивается при повышенных температурах. Поэт. оксид циркония в смеси с оксидами РЗЭ может служить материалом *для изготовления механически стойких электродов в высокотемпературных электропечах.*

Смесь оксидов РЗЭ, тория, тантала и циркония предложена *в кач-ве изоляционного материала для свечей двигателей внутреннего сгорания.* На диэлектрические свойства диоксида титана оказывает влияние добавка оксидов РЗЭ.

Люминофоры, содержащие РЗЭ, нашли применение как в люминесцентных лампах, так и в лазерах, светотехнике, для телевидения и т.д.

Первые молекулярные усилители (лазеры) были созданы с использованием сульфатов La и Gd. Лазеры, содержащие ионы РЗЭ, обладают наибольшей люминесценцией. В светотехнике их использовали в качестве присадок к угольным электродам, увеличивающих интенсивность свечения дуги. Это находило применение в проекторной технике и киноаппаратуре.

Для производства высококачественных люминофоров необх. соединения индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты (99,99 – 99,999 %) – это очень дорогостоящие продукты.

В вакуумной технике

В 1911 году был взят патент на метод достижения высокого вакуума, в котором в качестве *геттера* было предложено использование металлического церия. В последние сто лет опубликовано много патентов на способы поглощения оксидами РЗЭ (La_2O_3 и Ce_2O_3) и их металлическими нитями, или полосками остатка газа (O_2 , CO_2 , N_2) из высоковакуумных приборов.

Химическая промышленность

Соединения РЗЭ – ***для изгот. катализаторов*** при крекинге и гидрокрекинге нефти, дегидратации спиртов, окислении углеводородов, гидролизе эфиров и т.п.

В автомобильной промышленности применяются ***катализаторы*** из оксида алюминия с добавками оксида церия ***для дожигания токсичных компонентов выхлопных газов двигателей*** внутреннего сгорания. По эффективности очистки выхлопных газов они не уступают платино-палладиевым катализаторам.

Известно использование РЗЭ в качестве катализаторов при ***синтезе аммиака*** из элементов.

Смесь оксидов РЗЭ предложено применять в кач-ве катализатора при ***окислении аммиака***. Окисление аммиака над этой каталитической массой эффективно и имеет хорошие экономические показатели. Она м. б. использована также при разложении оксидов азота.

Сульфат церия (IV) предложено употреблять *в качестве катализатора при получении серного ангидрида и серной кислоты.*

Оксиды церия и других РЗЭ отдельно или в смеси друг с другом и другими оксидами (Al_2O_3 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2) могут употребляться в качестве катализатора при получении *синильной кислоты* из окиси углерода и аммиака.

Добавки нитратов РЗЭ, в частности *церинитрата*, значит. увеличивают *силу взрыва* органических взрывчатых веществ.

Лакокрасочная и текстильная промышленность

- Краска из некот. оксидов легких лантаноидов м. б. применена **для защиты металлических изделий от ржавчины**. (Хорошей кроющей способностью обладает краска, полученная прокаливанием легко разлагающихся солей празеодима, краска м. б. приготовлена из смеси оксидов легких РЗЭ. Сообразно содержанию празеодима, цвет окраски может изменяться от красно-бурой (шоколадной) до темно-бурой.)
- Соли церия (IV) действуют на анилин с образованием анилиновой черни. (Многочисленное поочередное смачивание пряжи или ткани раствором солянокислого анилина в соляной кислоте и раствором кислого церисульфата приводит к получению прекрасной черной ткани или пряжи.)
- При изгот. **фильтрующей ткани** для сильно щелочных растворов пропитывают ткань специальным раствором, содержащим хлорид церия, ацетат натрия, увлажняющий агент.

Аналитическая химия: ЦЕРИМЕТРИЯ

Соли церия имеют применяются в оксидиметрических методах количественного анализа.

Дихлорид европия находит применение в практике объемного анализа как ***восстановитель***. Достоинство этих реагентов: как восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} , так и окисление Eu^{2+} до Eu^{3+} идет в одну стадию.

Р-ры солей церия (сильное окислительное действие) могут заменять при объемных определениях р-ры перманганата калия. Их можно применять для титрования даже в тех случаях, когда использование р-ров перманганата калия представляет некот. затруднения.

Сульфат церия м. получить в чистом сост. в виде двойного сульфата церия и аммония. Применение раствора церисульфата ограничено кислыми растворами. Его р-ры имеют интенсивно-желтый цвет и окончание титрования (в не слишком сильно разбавленных р-рах) можно обнаружить без индикатора.

Магнитные материалы

Интерметаллические соединения легких РЗЭ эффективны для постоянных магнитов с высокой энергией. Магнитная энергия этих материалов в несколько раз превышает таковую для лучших сплавов на основе железа, не содержащих РЗЭ. Магниты из этих материалов применяются в микродвигателях, динамиках, СВЧ-генераторах, для сепарации слабомагнитных руд и т.д. Суц-ет большое колич. смесей и сплавов с использованием этих элементов, наиболее часто используются неодим–железо–бор и самарий–кобальт. При этом магниты Nd–Fe–В выпускаются с большим количеством градаций, чтобы охватить широкий диапазон свойств и областей применения. Мировое производство магнитов на основе сплава Nd–Fe–В растет с каждым годом и на сегодня превышает объем 20000 т в год, промышленное потребление Ст–Со магнитов составляет 1000 т в год.

Гидриды и интерметаллиды РЗЭ перспективны как аккумуляторы водорода. (Мат-лы на их основе способны работать в различных интервалах температур.)

Основные сферы использования индивидуальных РЗМ

РЗМ	Символы	Продукция
Иттрий	Y	Конденсаторы, люминофоры, микроволновые фильтры, стекла, кислородные сенсоры, радары, сверхпроводники
Лантан	La	Стекла, керамика, автомобильные катализаторы, люминофоры, пигменты, аккумуляторы
Церий	Ce	Полировальные порошки, керамика, люминофоры, стекла, катализаторы, пигменты, мишметалл, ультрафиолетовые фильтры
Празеодим	Pr	Керамика, стекла, пигменты
Неодим	Nd	Постоянные магниты, катализаторы, инфракрасные фильтры, пигменты для стекол, лазеры
Прометий	Pm	Источники для измерительных приборов, миниатюрные ядерные батареи, люминофоры
Самарий	Sm	Постоянные магниты, микроволновые фильтры, атомная промышленность
Европий	Eu	Люминофоры

Основные сферы использования индивидуальных РЗМ

РЗМ	Символы	Продукция
Гадолиний	Gd	Визуализация изображений в медицине, оптическая и магнитная регистрация, керамика, стекла, лазеры, кристаллические сцинтилляторы
Тербий	Tb	Люминофоры
Диспрозий	Dy	Люминофоры, керамика, атомная промышленность
Гольмий	Ho	Керамика, лазеры, атомная промышленность
Эрбий	Er	Керамика, красители для стекла, оптические волокна, лазеры, атомная промышленность
Тулий	Tm	Электронно-лучевые трубки, визуализация изображений в медицине
Иттербий	Yb	Металлургия, химическая промышленность
Лютеций	Lu	Монокристаллические сцинтилляторы

Классификация потребления РЗМ по отраслям



Рейтинг ценности редкоземельных металлов

Большинство РЗЭ широко распространены в глинозёмных и гранитных породах. Они широко применяются в промышленности и технике. Но существует небольшая группа этих металлов, имеющая высокую стоимость из-за малого наличия их в минералах земной коры и дорогих технологий их выделения. Эти мет. входят в состав многих точных приборов, без их применения невозможно развитие современных нанотехнологий. Список значимости самых дорогих редкоземельных металлов:

- *Тербий*
- *Неодим*
- *Европий*
- *Лютеций.*

Самый дорогой из них — **лютеций**.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К числу редкоземельных элементов относят:

Скандий $_{21}\text{Sc}$,

Иттрий $_{39}\text{Y}$,

Лантан $_{57}\text{La}$,

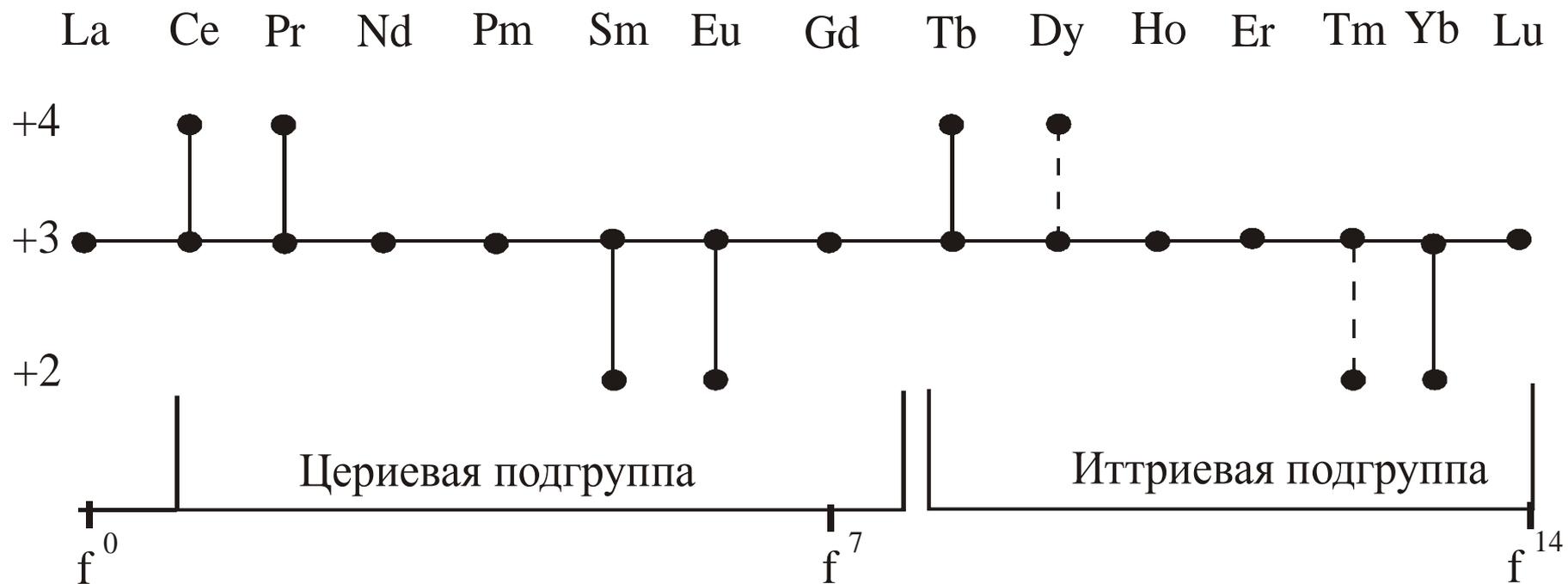
Лантаноиды Ln , $Z=58-61$.

Лантаноиды – семейство из 14 f-элементов, подобным по своим свойствам лантану.

Расположение валентных электронов лантаноидов

Z	Элемент		Электронная конфигурация	Z	Элемент		Электронная конфигурация
57	лантан	La	$5d^1 6s^2$	21	Скандий	Sc	$3d^1 4s^2$
				39	Иттрий	Y	$4d^1 5s^2$
<i>Цериевая подгруппа</i>				<i>Иттриевая подгруппа</i>			
58	церий	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	65	тербий	Tb	$4f^9 6s^2$
59	празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	66	диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$
60	неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	67	гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$
61	прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	68	эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$
62	самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	69	туллий	Tm	$4f^{13} 6s^2$
63	европий	Eu	$4f^7 6s^2$	70	иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$
64	<i>гадолиний</i>	<i>Gd</i>	$4f^7 5d^1 6s^2$	71	лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Степени окисления лантаноидов



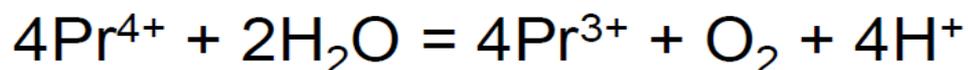
Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe] CeO₂, CeF₄;

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹ PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400 °С); PrF₄;

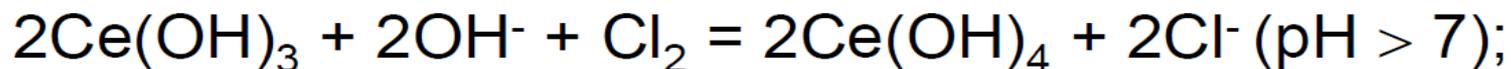
Tb⁴⁺: [Xe]4f⁷ TbO₂ (атомарный O; 450 °С); TbF₄.

Сильные окислители, Pr⁴⁺ и Tb⁴⁺ окисляют воду:



Nd⁴⁺ и Dy⁴⁺: Cs₃[MF₇]

Получение Ce⁴⁺:



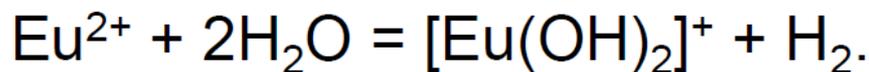
Степени окисления +2

Eu²⁺: [Xe]4f⁷ EuO, EuX₂, EuSO₄, EuCO₃ (н/р.);

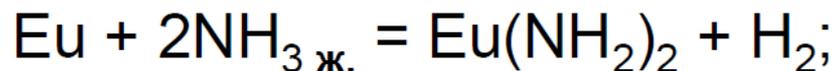
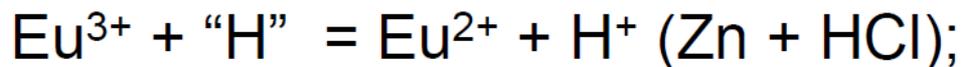
Yb²⁺: [Xe]f¹⁴ YbO, YbX₂, YbSO₄.

В неводной среде известны также Nd²⁺, Sm², Dy²⁺, Tm².

Сильные восстановители:



Получение:



Значения атомных и ионных радиусов лантаноидов

Элемент	Атомный радиус $r_{ат}$, Å	Ионный радиус, Å $r_{Me^{3+}}$	Элемент	Атомный радиус $r_{ат}$, Å	Ионный радиус, Å $r_{Me^{3+}}$
Y	1,801	0,88	Gd	1,802	0,938
La	1,877	1,061	Tb	1,782	0,923
Ce	1,825	1,034	Dy	1,773	0,908
Pr	1,828	1,013	Ho	1,776	0,834
Nd	1,821	0,995	Er	1,757	0,881
Pm	1,810	0,979	Tm	1,746	0,869
Sm	1,802	0,964	Yb	1,946	0,858
Eu	2,042	0,958	Lu	1,734	0,848

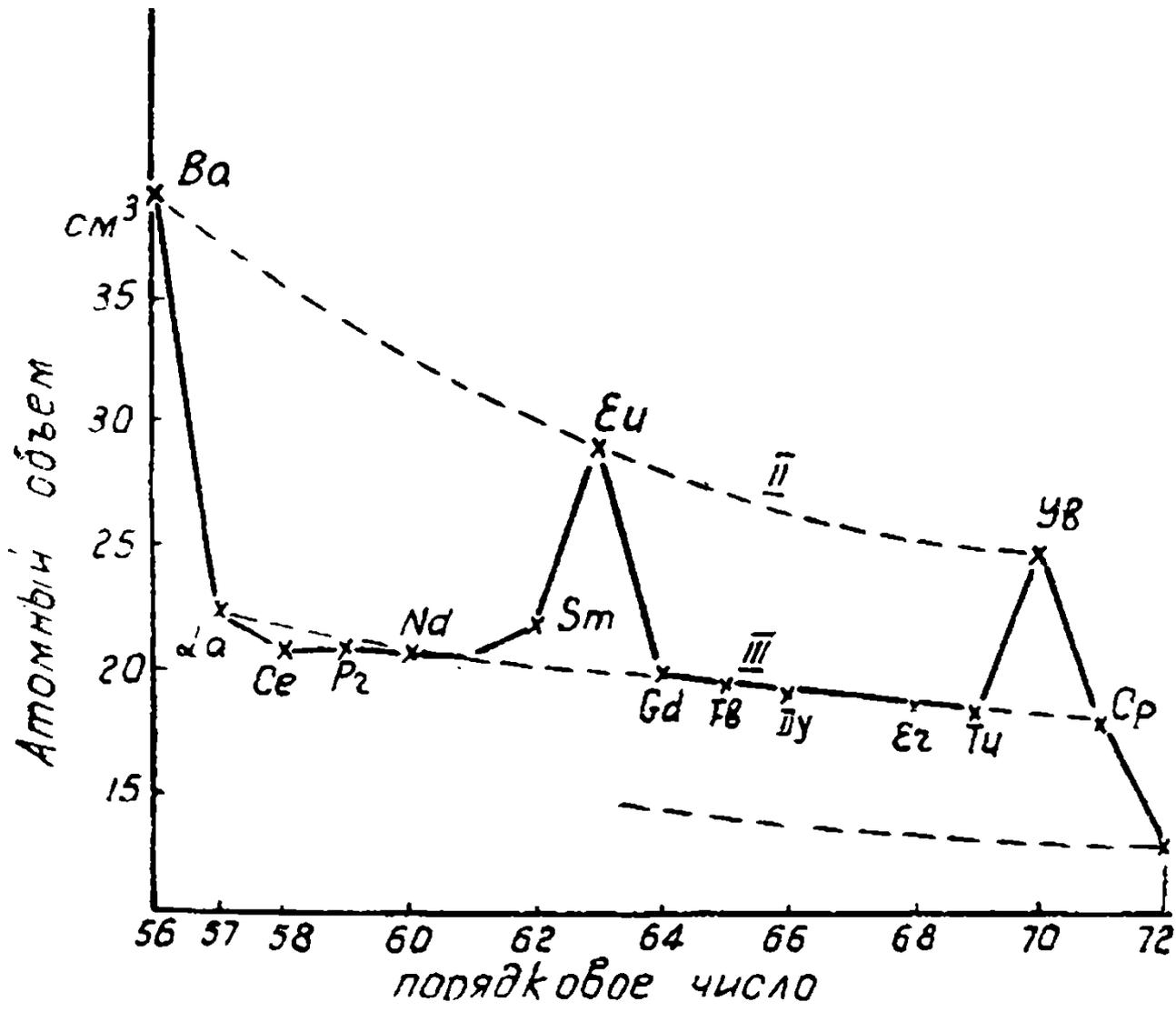
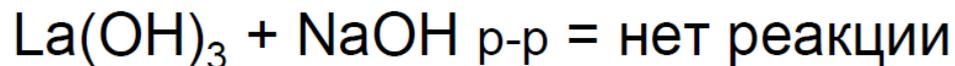
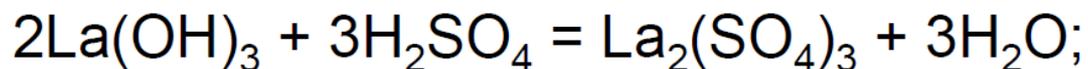
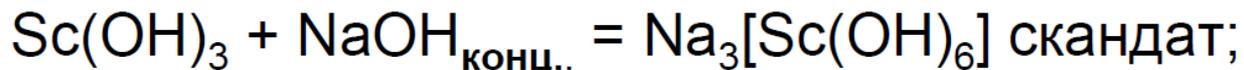
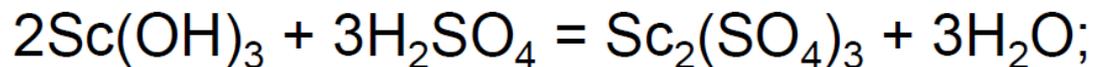


Рис. Атомные и ионные радиусы РЗМ

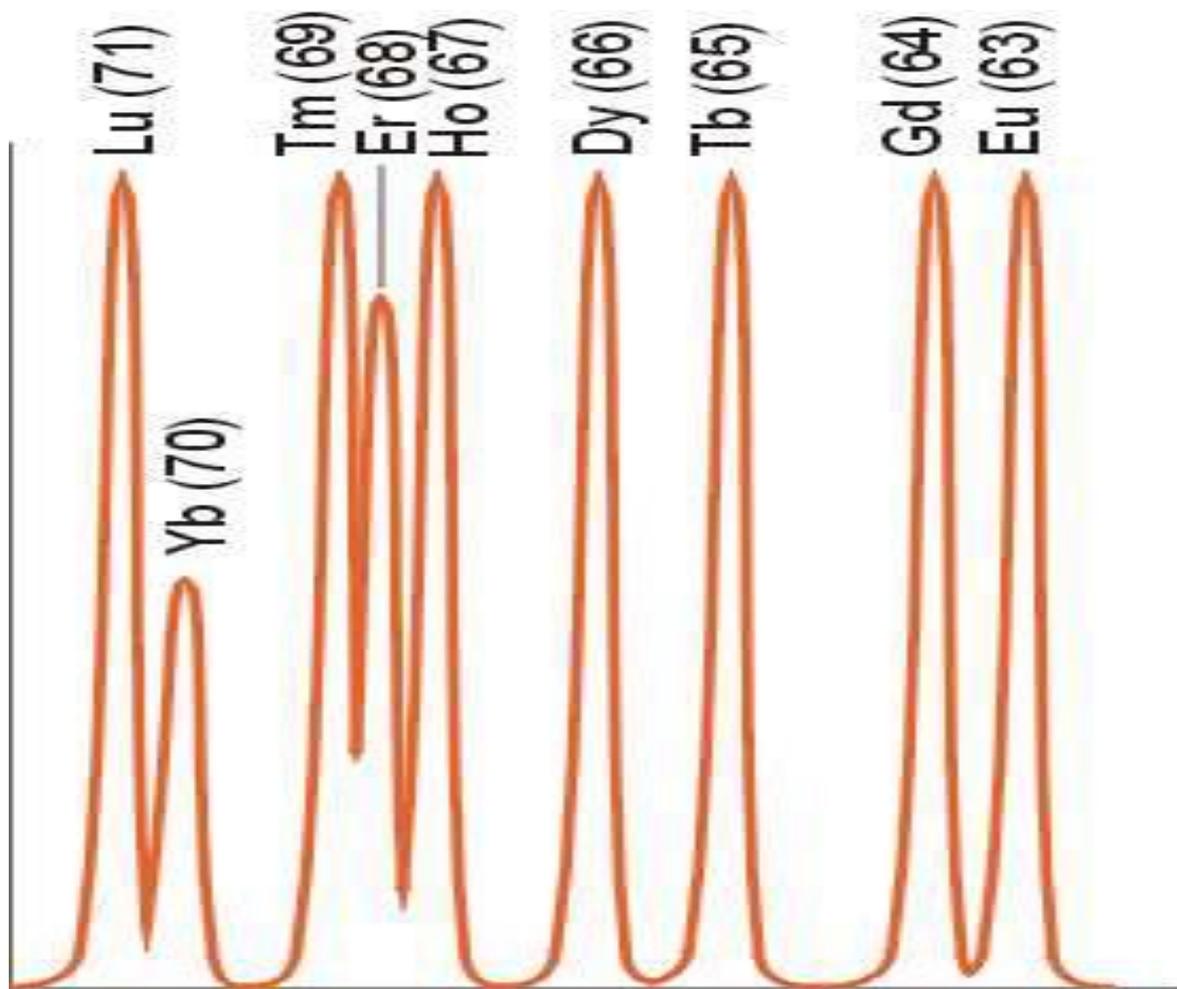
Изменение свойств

- $\text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ увеличение основных свойств;
- $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$ уменьшение основных свойств, увеличение степени гидролиза солей.

Примеры:



Разделение РЗЭ основано на устойчивости их комплексов



Окраска соединений лантаноидов

Окраска обусловлена наличием неспаренных f-электронов.

Бесцветны:

- соединения РЗЭ (III), у которых *нет 4f-электронов*: Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} ,
- эл-ты, имеющие *наполовину или полностью заполненный 4f-подуровень*: Gd^{3+} ($4f^7$) и Lu^{3+} ($4f^{14}$),
- Ce^{3+} ($4f^1$) и Yb^{3+} ($4f^1$):

Ce	Бесцветный	Tb	Розовато-желтый
Pr	Зеленый	Dy	Зеленоватый
Nd	Красно-фиолетовый	Ho	Бежево-желтый
Pm	Розовый	Er	Ярко-розовый
Sm	Желтый	Tm	Бледно-зеленый
Eu	Желтоватый	Yb	Бесцветный
Gd	Бесцветный	Lu	Бесцветный

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДОВ

- Компактные лантаноиды – металлы серебристо-белого цвета (Nd и Pr с желтоватым оттенком)
порошки – от серого до черного.
- Все имеют *полиморфные (аллотропные) модификации*.
- Большинство Ln, Y и Sc – плотноупакованная двухслойная гексагональная крист. структура (ГПУ).
- Высокотемпературные модификации – в осн. объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетку.
- В химич. чистом виде – высокая электропроводность.
- *Пластичны, легко поддаются ковке*, твердость ~20–30 НВW (ед. по Бринелю). Твердость зависит от чистоты металла и возрастает с увеличением Z.

Некоторые физические свойства лантаноидов

Элемент	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Элемент	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Y	4,47	1525	3025	Gd	7,90	1311	3233
La	6,15	920	3454	Tb	8,23	1360	3041
Ce	6,77	798	3257	Dy	8,55	1409	2335
Pr	6,77	931	3212	Ho	8,80	1470	2720
Nd	7,01	1018	3127	Er	9,07	1522	2510
Pm	7,26	1169	2460	Tm	9,32	1545	1727
Sm	7,52	1072	1778	Yb	6,97	824	1193
Eu	5,24	822	1597	Lu	9,84	1652	3315

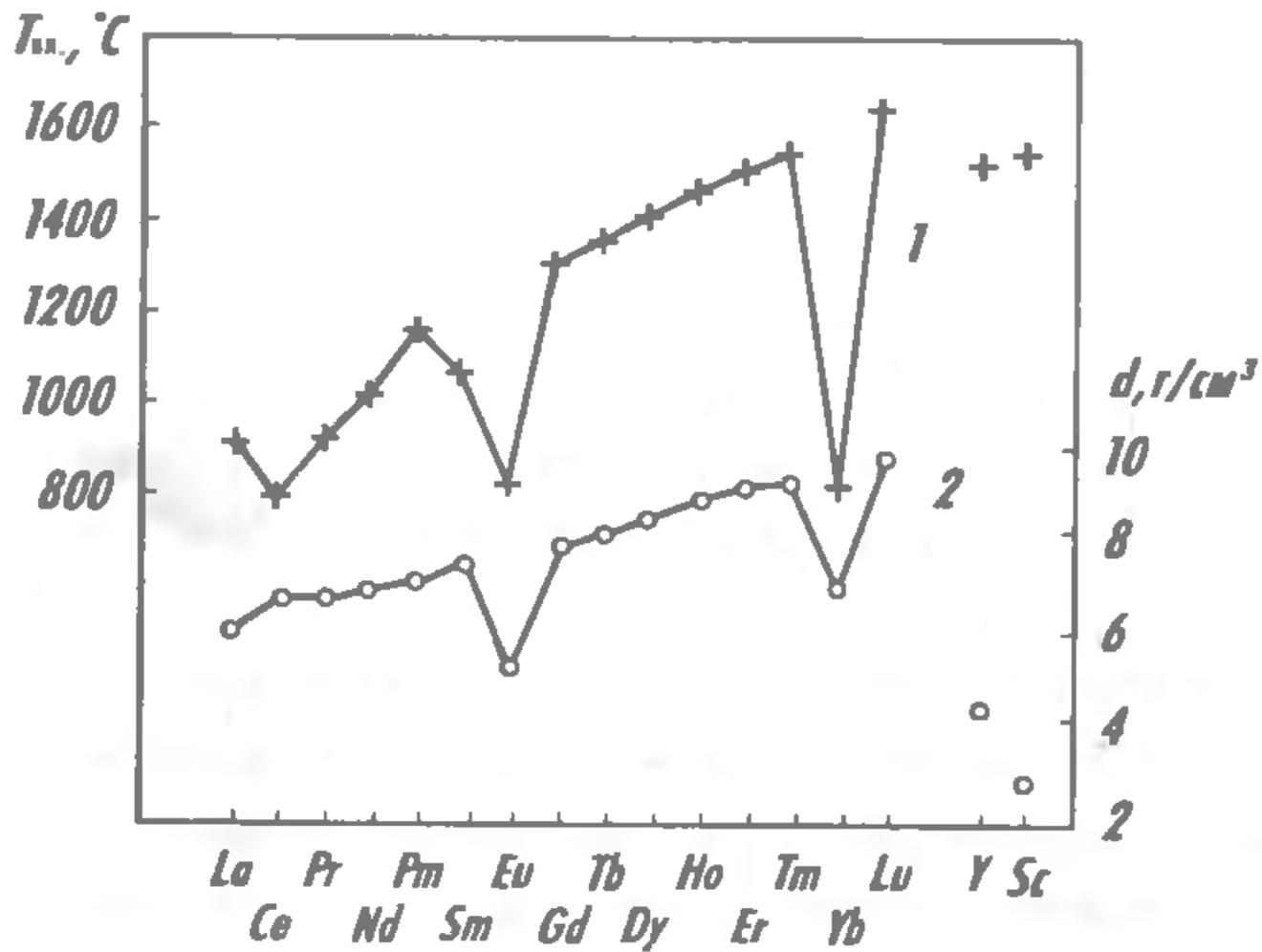


Рис. Температура плавления (1) и плотность (2) лантаноидов, иттрия и скандия

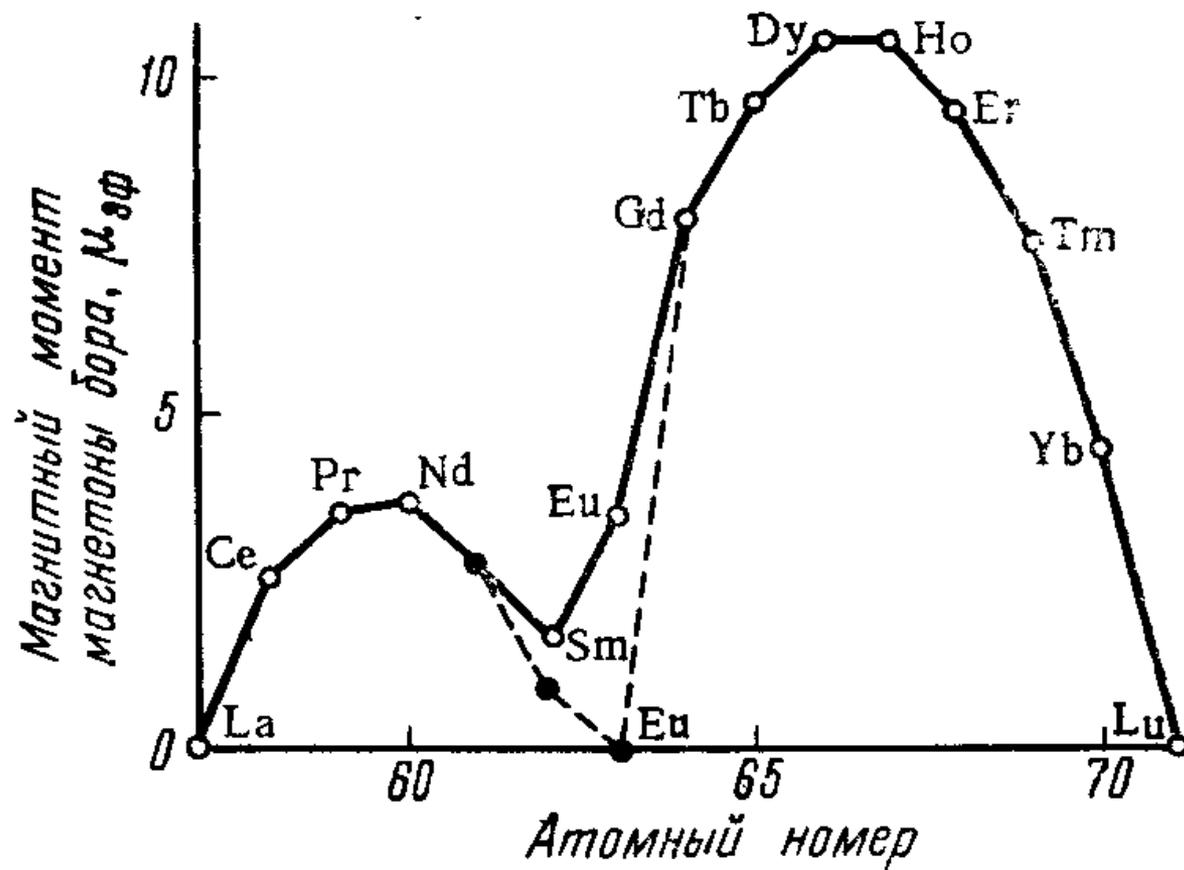


Рис. Значения эффективных магнитных моментов Ln (III) при 300 К

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДОВ

- *Химически активны*
- Электродные потенциалы РЗЭ E^0 пар $Me^{3+}/Me^0 \approx -1,8$ В)
- Во влажном воздухе тускнеют (покрываются пленками оксидов).
- *Сродство к кислороду понижается с $\uparrow Z \Rightarrow$ эл-ты иттриевой подгруппы значит. устойчивее на воздухе, чем цериевой.*
- Металлы *разлагают воду* (на холоду медленно, при нагревании быстрее), выделяя водород.

- *В серной, соляной и азотной кислотах* – р-ряются легко
- *В конц. р-рах плавиковой и фосфорной кислот* устойчивы (низкая растворимость фторидов и фосфатов).
- *Крепкие растворы щелочей* не действуют на них даже при нагревании (подобно актиноидам)
- Амфотерные свойства не проявляют.
- При нагр-и *в атм. кислорода* воспламеняются и сгорают до Me_2O_3 (SeO_2).
- *С галогенами* – при сравнит. невысокой температуре: интенсивность реагирования ↓ от фтора к иоду.

- Непосредственно *реагируют с S, Te, Se, P, C, N*
- *C водородом* – гидриды переменного состава от LnH_3 до LnH_2 (*сходство с торием*).
- РЗМ – *хорошие восстановители*, восст-ют многие оксиды до металла (Fe_2O_3 до Fe или MnO_2 до Mn).
- Со многими металлами образуют *сплавы и интерметаллические соединения*.
- Сплавы церия с др. РЗЭ в порошкообразном состоянии пирофорны.
- *Eu и Yb* по химич. св-вам очень *близки к щ/зем. металлам (Me^{2+})*: в отличие от др. Ln они раств-ся в жидком аммиаке (как барий).

Типичные гомо- и гетероатомные соединения РЗЭ

Класс соединений	Формула соединения	РЗЭ, образующие соединения	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Все РЗЭ	Высокая химическая активность
Оксиды	$\text{Э}_2\text{O}_3$ ЭO_2 $\text{Э}_6\text{O}_{11}$ $\text{Э}_4\text{O}_7$	Все РЗЭ Ce, Pr, Tb Pr Tb	Склонность к гидратации у $\text{Э}_2\text{O}_3$ цериевой подгруппы. Заметной амфотерности не проявляют
Гидроксиды	$\text{Э(OH)}_3 \cdot a\text{q}$ $\text{Э(OH)}_4 \cdot a\text{q}$	Все РЗЭ Ce, Tb	Проявляют основные свойства, плохо растворимы
Растворимые (средние) соли	ЭX_3 , $\text{Э(NO}_3)_3$, $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Э(CH}_3\text{COO)}_3$	Все РЗЭ	Средние соли слабо гидролизуются
Нерастворимые соли: основные карбонаты и галогениды, средние фториды и оксалаты	$\text{Э}_2(\text{CO})_{3-x}(\text{OH})_x$, Э(OH)X_2 , $\text{ЭF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Все РЗЭ	Плохорастворимые соли, используются для выделения РЗЭ(III) из растворов в твердую фазу
КС с полидентатными лигандами: этилендиаминтетраацетаты,	$[\text{Э(ЭДТА)}]^-$	Все РЗЭ	Очень устойчивые КС, используются для разделения смесей РЗЭ
β-дикетонаты МОС	$[\text{Э(β-дикет)}_3]$ $\text{Cr}_3\text{Э}$	Все РЗЭ	Летучие КС Летучие МОС

Гидриды лантаноидов

- LnH_2 и LnH_3 (кроме Eu и Yb)
- Хрупки, по внешн. виду напоминают порошки металлов.
- **Образуются** при гидрировании металлов при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и P_{H_2}
- **Разлагаются** (диссоциируют) при $t > 400^\circ\text{C}$ под вакуумом (в соотв. с принципом Ле-Шателье).

Методом последовательного гидрирования – измельчения хрупких гидридов – дегидрирования легко можно превратить компактные металлы (слитки, листы, стружку, прутки) в порошки практически без применения реагентов.

- **Сочетание металлической и ионной связей:**

2/3 водорода связаны с мет. ионной связью и

1/3 водорода – в виде раствора в поверхностном слое.

(Показано работами по абсорбции водорода на РЗМ, исследованию магнитных свойств гидридов и их рентгенографическому изучению; подтверждено радиокристаллографическими исследованиями гидридов La.)

- Более устойчивы, чем гидриды щел. и щ/зем. мет.
- *НО во влажном воздухе превращаются в гидроксиды или карбонаты.*
- *Водой разлагаются:*



- *Растворяются в р-рах кислот и разлагаются щелочами.*
- *Сплавы La, Ce, Pr и Nd с водородом не дают соединений, а образуют лишь твердые растворы водорода в металле.*
- Теплоты образования гидридов высоки и по величине близки к теплотам образования гидридов щелочноземельных металлов

Галогениды лантаноидов

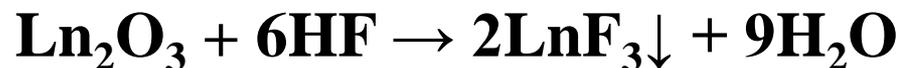
Температуры плавления галогенидов РЗЭ

Элемент	Температура плавления, °С			
	LnF₃	LnCl₃	LnBr₃	LnI₃
La	1430	855	786	734
Ce	1465	805	735	755
Pr	1373	779	696	736
Nd	1413	773	687	778
Pm	1410	740	680	800
Sm	1400	681	667	823
Eu	1390	626	705	880
Gd	1380	612	778	929
Tb	1370	591	830	955
Dy	1360	657	884	958
Ho	1360	721	917	1013
Er	1350	777	953	1023
Tm	1340	824	955	1018
Yb	1330	857	943	1030
Lu	1320	895	900	1040
Y	1390	703	907	1003

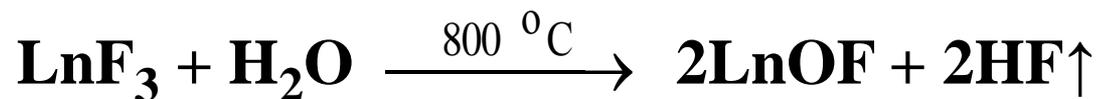
Фториды лантаноидов

- LnF_3 термодинамически более устойчивы, чем LnCl_3 , LnBr_3 , LnI_3 :
 - термически не разлагаются до $800\text{ }^\circ\text{C}$,
 - более высокие температуры плавления и кипения,
 - менее гигроскопичны.
- Наименее растворимые соедин. лантаноидов (LaF_3 при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $0,25\text{ мг/л}$).
- *В водных р-рах образуются уст. комплексные ионы (КИ) типа LnF^{2+} (поэт. LnF_3 не р-ряются в изб. плавиковой кислоты).*

- *М. б. получены* осаждением плавиковой кислотой или фторидами щелочных металлов практич. из любых растворов или действием на оксиды:



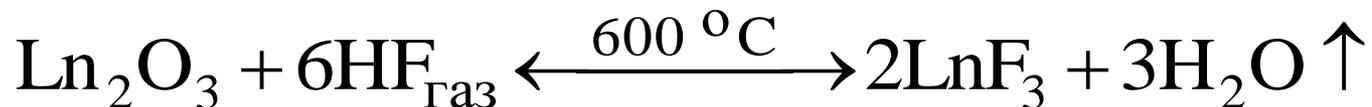
- Из водных р-ров осаждаются в виде белых аморфных кристаллогидратов $\text{LnF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- При нагревании $\text{LnF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на воздухе – гидролиз парами влаги воздуха \Rightarrow труднорастворимый оксофторид:



- При $t > 800^\circ\text{C}$ $\text{LnOF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$
- В вакууме при 250°C $\text{LnF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LnF}_3$ б/в

Получение б/в LnF_3

- Гидрофторирование оксидов б/водным HF при 600 °С:



(Во избежание гидролиза фторирование необх. проводить при большом избытке фтороводорода в проточной атмосфере.)

- Действие на оксиды гидрофторидом аммония при $t \approx 400$ °С:



В расплавах фторидов щелочных мет. \Rightarrow *фторометаллатные комплексы* типа $M Ln F_4$, $M_2 Ln F_5$, $M_3 Ln F_6$, от лития к цезию их устойчивость \uparrow .

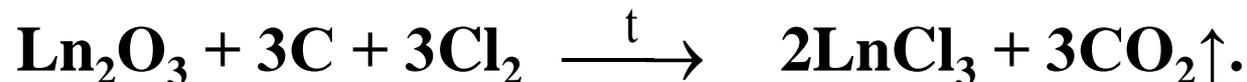
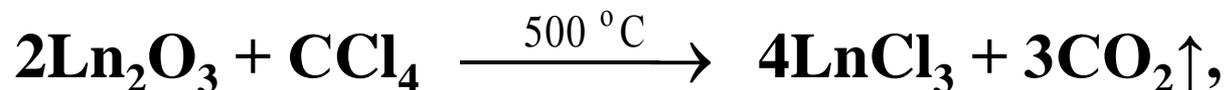
Безводные фториды РЗЭ *используются* для получения металлов.

Хлориды лантаноидов

- LnCl_3 – т/д менее устойчивы, чем фториды
- Хорошо р-римы в воде
- Очень гигроскопичны
- Из водных р-ров выделяются в виде кристаллогидратов $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$).
- Водные растворы можно получить р-рением гидроксидов или карбонатов в соляной кислоте.
- При термич. дегидратации кристаллогидратов – гидролиз:



- *Б/водные LnCl_3 легких лантаноидов (La–Nd) м. получить из кристаллогидратов в токе хлороводорода в присутствии хлорида аммония при 130–300 °С.*
- «Сухой» способ получения LnCl_3 :



(Очистку от оксохлоридов м. проводить в вакууме при 900–1000°С в течение десятков часов.)

В расплаве KCl образуются комплексы K_2LnCl_5 и K_3LnCl_6 :

- легко разлагаются при нагревании на компоненты,
- менее гигроскопичны, чем простые хлориды,
- с ними удобнее работать при получении металлов.

Для всех Ln, кроме Gd, существуют *дихлориды* $LnCl_2$.

Особ. устойчивы $EuCl_2$, $SmCl_2$ и $YbCl_2$ (Препятствует получению этих мет. м-дом металлотермии – при восстановлении их трихлоридов получ. не металлы, а уст. дихлориды.)

Применяют $LnCl_3$ (как и LnF_3) для получения металлов м-дом металлотермии, электролизом.

Оксиды лантаноидов

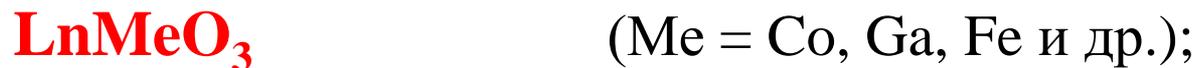
- **Оксиды РЗЭ м. получить** прокаливанием на воздухе любых их соедин. при 350–1200°C.
- **Наиболее ХА оксиды высокой чистоты** – из гидроксидов, карбонатов и оксалатов.
- **При прокаливании на воздухе получ. Ln_2O_3 (CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7).**
- **Pr_2O_3 и Tb_2O_3** – восстановлены высших оксидов водородом при 600 °C.
- У всех оксидов высокие теплоты образования (La_2O_3 – 143 ккал/моль, CeO_2 – 130 ккал/моль)
- Все **обладают большим сродством к кислороду**, поэт. элементные (в мет. состоянии) **Ln м. б. использованы как металлы-восстановители** для металлотермического восстановления.

- Высшие и полуторные оксиды РЗЭ *тугоплавки*:
темпл. плавл. La_2O_3 2280 °С, Lu_2O_3 – 2450 °С, CeO_2 – >2600 °С.
- Ln_2O_3 – *типичные основания, не амфотерны*;
основный характер несколько ослабляется от La к Lu.
- Все полуторные оксиды *гигроскопичны и поглощают из воздуха CO_2* , образуя кристаллогидраты $Ln_2O_3 \cdot nH_2O$ и основные карбонаты $Ln(OH)CO_3$ соответственно.
- *В воде почти нераств-мы*
- *При кипячении реагируют с водой* с образованием гидроксидов, (особ. характерно для La_2O_3).

- *ХА-оксиды* – получ. при темп. прокаливания $<600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – довольно легко р-ряются в минеральных кислотах.
- *ХИ-оксиды* – прокаленные при высоких температурах – плохо р-римы, особ. CeO_2 .

CeO_2 по свойствам похож на ThO_2 , р-ряется в кипящей серной кислоте, в др. кислотах – в присутствии F^- .

- Оксиды РЗЭ способны вступать во *взаимодействие с оксидами др. металлов*, давая соединения типа:



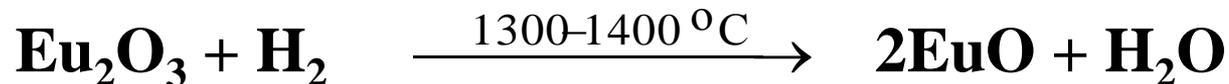
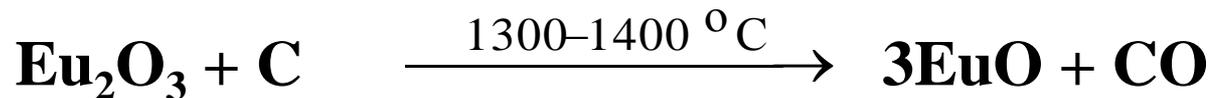
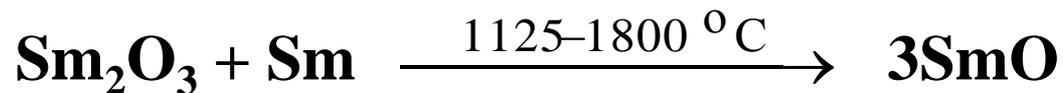
Термич. и химич. устойчивость в ряду соединений этого типа *от La к Lu увеличивается!*

Такие соед. известны и для UO₃:



Оксиды Ln^{2+} (низшие оксиды) – известны для Sm, Eu и Yb.

- *Получают LnO* восстановлением полупторных оксидов:



- *Свойства монооксидов LnO :*

- низкие температуры плавления,
- по св-вам оч. близки к оксидам щ/зем. Ме,
- на воздухе при нагр. окисляются с выделением тепла.

Гидроксиды лантаноидов

- $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – в виде гелеобразных осадков при действии р-ра аммиака или щелочей на р-ры солей.
- *рН осаждения зависит от:*
 - концентрации солей,
 - характера аниона (А)
 - температуры.
- *рН осаждения гидроксидов ↓ от La к Lu.*

В осадок сначала выпадают гидроксосоли $\text{LnA}_{3-x}(\text{OH})_x$, ($x=0,4-0,6$); при стоянии под маточным раствором гидроксосоли превращаются в гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

(У легких Ln и Y этот процесс длится несколько часов, у тяжелых (Yb, Lu) может продолжаться несколько месяцев, нагревание ускоряет его.)

Условия осаждения Ln(OH)₃ из нитратных растворов

Элемент	рН осаждения гидроксида из раствора нитрата	ПР Ln(OH)₃ (25 °С)	Растворимость, моль/л
La	7,82	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
Ce	7,60	$1,5 \cdot 10^{-20}$	
Pr	7,35	$2,7 \cdot 10^{-20}$	
Nd	7,31	$1,9 \cdot 10^{-21}$	
Sm	6,92	$6,8 \cdot 10^{-22}$	
Eu	6,82	$3,4 \cdot 10^{-22}$	
Gd	6,83	$2,1 \cdot 10^{-22}$	
Er	6,75	$1,3 \cdot 10^{-23}$	
Tu	6,40	$3,3 \cdot 10^{-24}$	
Yb	6,30	$2,5 \cdot 10^{-24}$	
Lu	6,30	$1,0 \cdot 10^{-25}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$

- $\text{Ln}(\text{OH})_3$ – основной характер
- Мало растворимы в воде и щелочах. От Ce к Lu ПР ↓.
- Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($\text{ПР}=2 \cdot 10^{-48}$) осаждается из растворов при $\text{pH}=0,7-1,0$ (*позволяет отделить церий от других Ln после его окисления*).

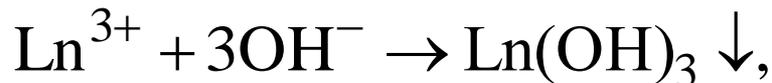
- $\text{Ln}(\text{OH})_3$ *р-ряются в мин. кислотах* (HCl , H_2SO_4 , HNO_3).
- Активно *поглощают CO_2 из воздуха* → основные и средние карбонаты.
- *Слабая амфотерность:*
сплавлением с Na_2CO_3 получ. $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$,
с KOH – KNdO_2 .

Применение: исх. вещ-ва для синтеза др. соединений, т.к. химически они более активны, чем оксиды.

Гидропероксиды лантаноидов

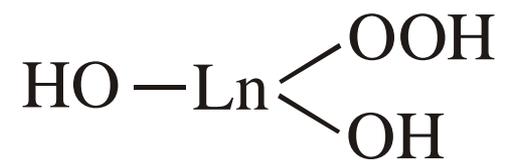


Получ. из р-ров солей действием щелочи и пероксида водорода:



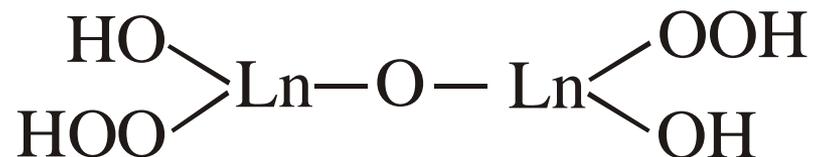
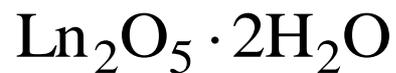
Структурные формулы:

Моноядерный комплекс



Структурные формулы:

Двухядерный комплекс



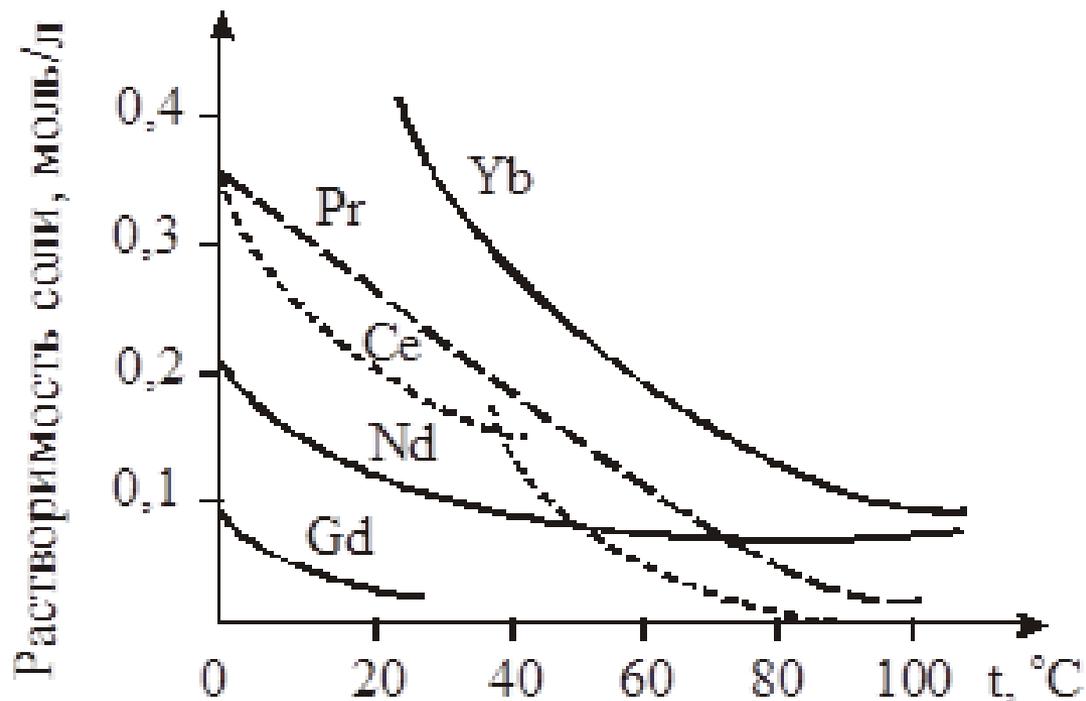
Применение: при аффинаже РЗЭ

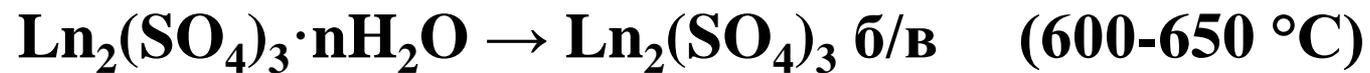
Сульфаты лантаноидов



- Хорошо р-римы в воде
- Склонны к образ-ю пересыщенных растворов;
- Аномальная (обратная) зависимость р-римости от температуры

Зависимость растворимости сульфатов РЗЭ от температуры





LnSO_4 – для Sm, Eu, Yb:

- плохо р-руются в воде,
- легко окисляются.

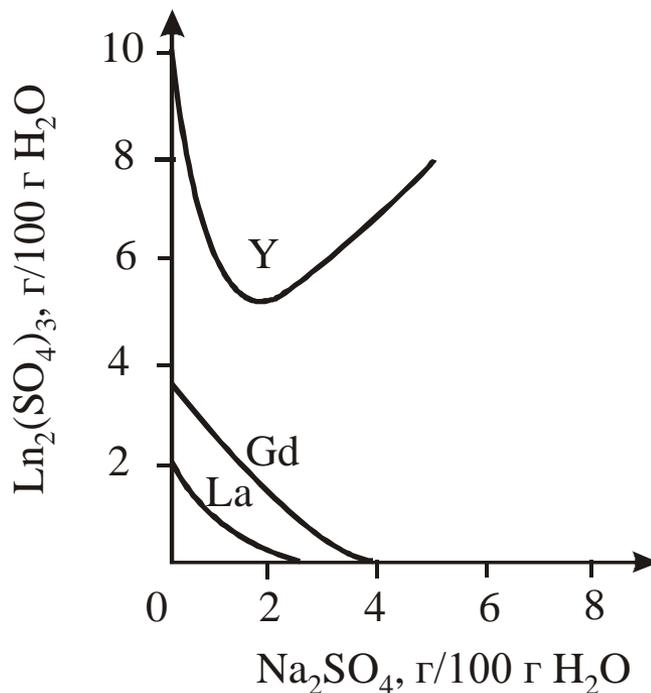
Плохая р-римость LnSO_4 м. б. использ. при разделении РЗЭ.

LnSO_4 м. б. получены электрохимическим восстановлением $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$.

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – при обработке оксида или гидроксида церия (4+) конц. серной кислотой.

- **Двойные сульфаты** типа $x\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($x:y = 1:1; 1:5; 2:3$)
- **Образуются** при добавлении к р-рам сульфатов РЗЭ сульфатов однозарядных металлов Me_2SO_4 и аммония.
- **Р-римость** значит. *меньше, чем у средних сульфатов*

*Зависимость р-римости двойных сульфатов РЗЭ
от содержания в р-ре Na_2SO_4*



P-римность двойных сульфатов иттриевой подгруппы лучше, чем цериевой – м. б. использ. *для разделения РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы:*

$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,05 г Sm_2O_3 /100 г H_2O ;

$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,77 г Gd_2O_3 /100 г H_2O ;

$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 4,68 г Y_2O_3 /100 г H_2O .

Нитраты лантаноидов



Хорошо р-римы в воде. Гигроскопичны



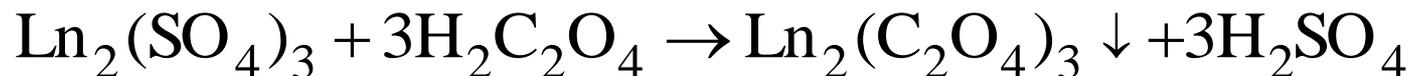
Двойные нитраты – с нитратами щелочных и др. мет. и аммония:



Термическая устойчивость и р-римость ДН ↑ от La к Lu (как у ДС).

Различие в растворимости двойных нитратов используется при фракционной кристаллизации для разделения РЗЭ (впервые было предложено и использовано Д.И. Менделеевым в 1873 г.).

Оксалаты лантаноидов



*Растворимость оксалатов в воде в пересчете на б/в соли,
(г $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) / 1 л H_2O):*

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,62	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 1,0
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,41	$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 3,34
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,74	
$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,55	

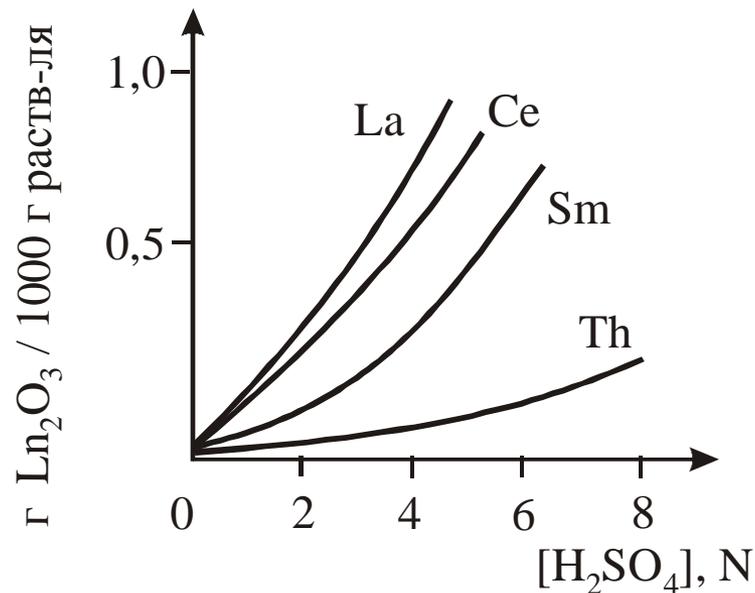
- При доб. избытка щавелевой кислоты р-римость ↓
- В оксалатах аммония и щелочных мет. – незначит. ↑, т.к.
- образ-ся *комплексные оксалатные ионы* $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)-}$
(подобно $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$)

Растворимость оксалатов РЗЭ в присутствии оксалата аммония

Оксалат $\text{Me}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	La	Ce	Pr	Nd	Yb	Y	Th
<p><u>Относительная</u> растворимость $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в оксалате аммония (1 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 38 г H_2O)</p>	1	1,8	1,7	1,4	105	11	2663

- Средние оксалаты $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ р-ряются в неорг. кислотах
- Р-римось оксалатов тяжелых лантаноидов и тория в кислотах меньше, чем легких (*м. использовать при отделении РЗЭ от тория.*)

Зависимость растворимости оксалатов лантаноидов и тория от концентрации H_2SO_4



Применение оксалатов РЗЭ:

- для получения химически активных оксидов,
- для отделения тория

Карбонаты лантаноидов

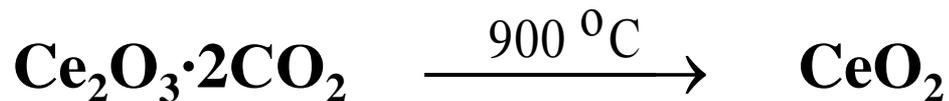
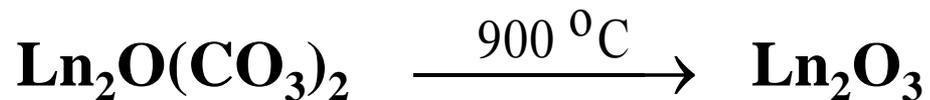
$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – аморфные или кристаллич. осадки.

- *Образуются* действием *разб. р-ров карбонатов* Na^+ , K^+ , NH_4^+ , на водные р-ры солей РЗЭ (в стехиометрических колич.) *на холоду*.
- При $\text{pH} > 12$ (сильнощелочные р-ры) образуются *основные карбонаты* $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$.
- Средние карбонаты (не содерж. основных карбонатов) м. б. получены насыщением гидроксидов лантаноидов CO_2 .

- При нагревании $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **гидролизуются**:



- **Термическая дегидратация**:



- ***P-римость в воде*** – низкая
- ***В изб. осадителя*** р-римость несколько ↑ (до 0,1–1,5 г Ln₂O₃/л).
(Различие в р-римости карбонатов м. б. использ. для отделения РЗЭ от урана и тория.)
- ***Двойные карбонаты (ДК)*** $Me_2CO_3 \cdot Ln_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$
– при добавлении к конц. р-рам карбонатов Na⁺, K⁺, NH₄⁺ конц. р-ра LnCl₃ или Ln(NO₃)₃.

ДК эл-тов цериевой группы (легких) практич. нерастворимы;

ДК лантаноидов иттриевой группы (тяжелых) р-ряются значит. выше (как и у двойных сульфатов и оксалатов) ⇒ для разделения лантаноидов на две подгруппы.

Применение: служат исх. материалом для получения оксидов и др. соединений РЗЭ.

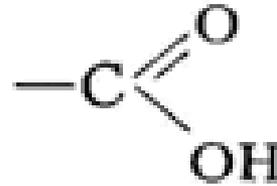
Комплексные соединения РЗЭ с органическими веществами

Методы разделения РЗЭ основаны на различии в устойчивости и растворимости их комплексных соединений (КС).

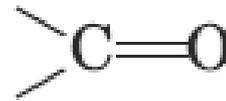
В ряду La–Lu комплексообразующая способность лантаноидов возрастает (по мере уменьшения ионного радиуса элемента).

- Для КС РЗЭ с органич. лигандами характерна *связь через атом кислорода*

- карбоксильной



- карбонильной



- гидроксильной

—O—H групп.

- **Устойчивость КС с органич. кислотами** ЗАВИСИТ ОТ:

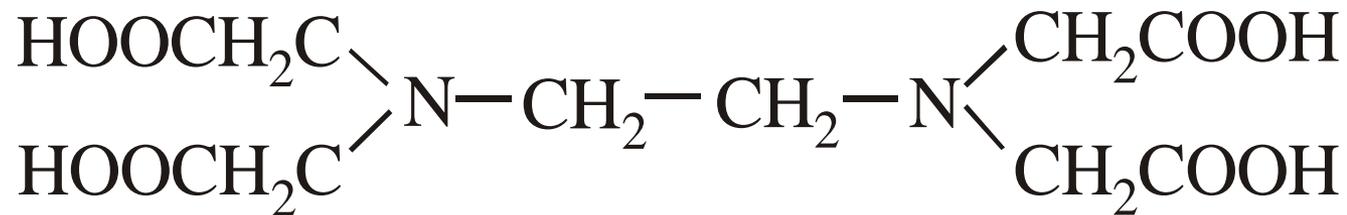
- ОСНОВНОСТИ К-ТЫ
- строения К-ТЫ
- рН среды (*обычно* ↓ с ↓ рН)

Соединения с комплексонами

- *Комплексоны* – группа α -аминополикарбоновых кислот, у кот. 2 или 3 атома водорода при атоме (при атомах) азота заменены алкилкарбоксылными группами.
- Комплексоны способны образовывать с РЗЭ и др. мет. КС клешневидного характера – *хелаты*.

Этилендиаминтетраацетаты

Этилендиаминтетрауксусная кислота $C_{10}H_{16}O_8N_2$



Название и обозначение:

- **ЭДГУК** – этилендиаминтетрауксусная кислота
- **ЭДТА** – этилендиамин тетраацетат
- **H_4 ЭДТА** – этилендиамин тетраацетат
- **H_4A , H_4V , H_4Y** – при написании реакций

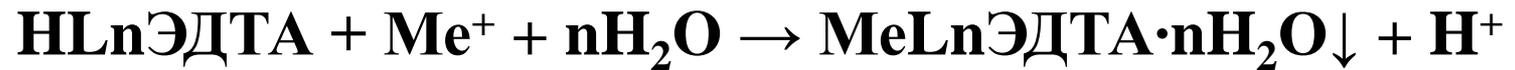
- **Комплексы РЗЭ с ЭДТА в р-рах:**

- нормальные $[\text{LnЭДТА}]^-$
- протонированные $[\text{HLnЭДТА}]^0$
- гидроксокомплексы $[\text{LnЭДТА(ОН)}]^{2-}$.

- **Состав комплексов зависит от рН среды:**



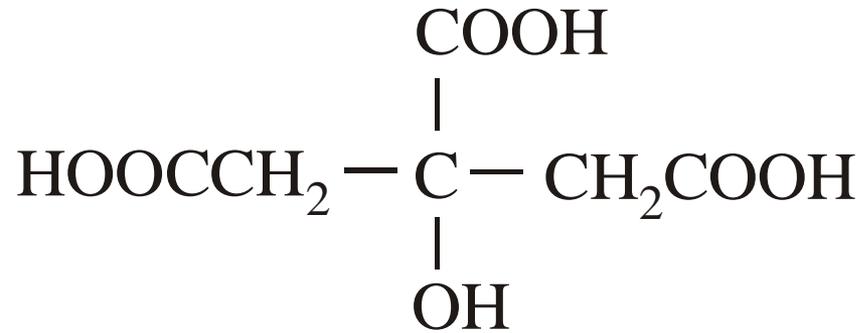
Трилон Б (Комплексон III) – двузамещенная соль ЭДТА



Me = щел. мет., NH_4^+

Цитраты

Лимонная кислота ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) H_3Cit (класс оксокарбоновых кислот)



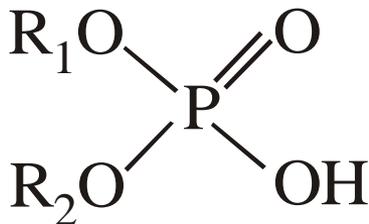
Диссоциирует по схеме:



- Образует с РЗЭ цитраты – КС различного состава.
- В водных р-рах наиб. устойчивы $[\text{Ln}(\text{Cit})_2]^{3-}$.
- Устойчивость этих соединений \uparrow от La к Lu (аналогично комплексу с ЭДТА).

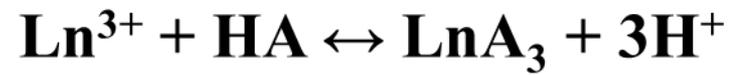
Фосфорорганические соединения лантаноидов

- *Кислые алкилфосфаты*

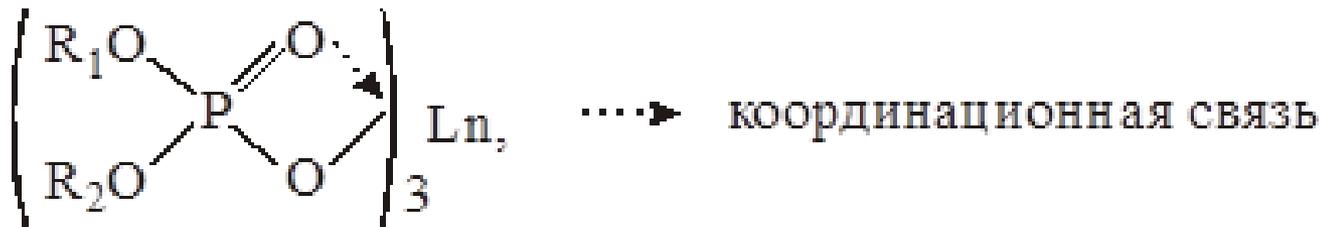


- Ди-н-бутилфосфорная кислота (Д2БФК)
- Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК)

Механизм экстракции:



Строение диалкилфосфатов РЗЭ:



- *Растворимость диалкилфосфатов в воде ↓*
 - с ↑ атомного номера Ln
 - с увеличением длины углеводородной цепи в радикале кислоты,*Т.е. экстрагируемость ↑ от La к Lu.*

- *Устойчивость диалкилфосфатных комплексов РЗЭ ↑*
 - от La к Lu (в соответствии с у↓ ионных радиусов),
 - с удлинением алкильного радикала.

(Для дибутилфосфатных комплексов $\lg K_{уст.}$ возрастает от 2,1 до 4,2 при переходе от La к Lu.)

Лантаноиды экстрагируются алкилфосфорными кислотами с высокими коэффициентами распределения

- *Нейтральные фосфорорганические реагенты*

- Трибутиловый эфир фосфорной кислоты ТБФ ($(C_4H_9O)_3PO$)
- Образует с РЗЭ (как и с актиноидами) сольваты ($[HNO_3] < 7 M$) – хорошо растворимые во многих неводных растворителях.



- При $[HNO_3] > 7M$ образуется комплекс



- Во всех случаях связь ТБФ с РЗЭ осуществляется через фосфорильную группу $P=O$.