

Химия редких элементов

Редкоземельные элементы Лантаноиды

I		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА										VII (H)		VIII He		 Периодический закон открыт Д.И.МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году													
		II		III		IV		V		VI																			
1	H 1.00794 ВОДОРОД											2	He 4.002602 ГЕЛИЙ																
2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.012182 БЕРИЛЛИЙ	3	B 10.811 БОР	4	C 12.011 УГЛЕРОД	5	N 14.00674 АЗОТ	6	O 15.9994 КИСЛОРОД	7	F 18.9984032 ФТОР	8	Ne 20.1797 НЕОН															
3	Na 22.989768 НАТРИЙ	Mg 24.3050 МАГНИЙ	9	Al 26.981538 АЛЮМИНИЙ	10	Si 28.0855 КРЕМНИЙ	11	P 30.973762 ФОСФОР	12	S 32.066 СЕРА	13	Cl 35.4527 ХЛОР	14	Ar 39.948 АРГОН															
4	K 39.0983 КАЛИЙ	Ca 40.078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.955910 СКАНДИЙ	15	Ti 47.88 ТИТАН	16	V 50.9415 ВАНАДИЙ	17	Cr 51.9961 ХРОМ	18	Mn 54.93805 МАРГАНЕЦ	19	Fe 55.847 ЖЕЛЕЗО	20	Co 58.93320 КОБАЛЬТ	21	Ni 58.69 НИКЕЛЬ												
	22	Cu 63.546 МЕДЬ	23	Zn 65.38 ЦИНК	24	Ga 69.723 ГАЛЛИЙ	25	Ge 72.61 ГЕРМАНИЙ	26	As 74.92159 МЫШЬЯК	27	Se 78.96 СЕЛЕН	28	Br 79.904 БРОМ	29	Kr 83.80 КРИПТОН													
5	Rb 85.4678 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	31	Y 88.90585 ИТРИЙ	32	Zr 91.224 ЦИРКОНИЙ	33	Nb 92.90638 НИОБИЙ	34	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	35	Tc 97.9072 ТЕХНЕЦИЙ	36	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	37	Rh 102.90550 РОДИЙ	38	Pd 106.42 ПАЛЛАДИЙ											
	44	Ag 107.8682 СЕРЕБРО	45	Cd 112.411 КАДМИЙ	46	In 114.82 ИНДИЙ	47	Sn 118.710 ОЛОВО	48	Sb 121.75 СТУРЬМА	49	Te 127.60 ТЕЛЛУР	50	I 126.90447 ИОД	51	Xe 131.29 КСЕНОН													
6	Cs 132.90543 ЦЕЗИЙ	Ba 137.327 БАРИЙ	53	La 138.90547 ЛАНТАНОИДЫ	54	Hf 178.49 ГАФНИЙ	55	Ta 180.9479 ТАНТАЛ	56	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	57	Re 186.207 РЕНИЙ	58	Os 190.2 ОСМИЙ	59	Ir 192.22 ИРИДИЙ	60	Pt 195.08 ПЛАТИНА											
	78	Au 196.96654 ЗОЛОТО	79	Hg 200.59 РУТУТЬ	80	Tl 204.3833 ТАЛЛИЙ	81	Pb 207.2 СВИНЕЦ	82	Bi 208.98039 ВИСМУТ	83	Po 209 ПОЛОНИЙ	84	At 209 АСТАТ	85	Rn 222 РАДОН													
7	Fr 223.0197 ФРАНЦИЙ	Ra 226.0254 РАДИЙ	87	Ac 227.0331 АКТИНОИДЫ	88	(Ku) 261.10 КУРЧАТОВИЙ	89	(Ns) 262.114 НЬЮСБОРНИЙ	90		91		92		93														
★ ЛАНТАНОИДЫ																													
57	La 138.90547 ЛАНТАН	58	Ce 140.12 ЦЕРИЙ	59	Pr 140.90768 ПРОМЕТИЙ	60	Nd 144.24 НЕОДИМ	61	Pm 144.9127 ПРОМЕТИЙ	62	Sm 150.36 САМАРИЙ	63	Eu 151.964 ЕВРОПИЙ	64	Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	65	Tb 158.92534 ТЕРБИЙ	66	Dy 162.50 ДИСПРОЗИЙ	67	Ho 164.93032 ГОЛЬМИЙ	68	Er 167.26 ЭРБИЙ	69	Tm 168.93421 ТУЛЬМИЙ	70	Yb 173.04 ИТТЕРБИЙ	71	Lu 174.967 ЛУТЕЦИЙ
★★ АКТИНОИДЫ																													
89	Ac 227.0331 АКТИНИЙ	90	Th 232.0377 ТОРИЙ	91	Pa 231.03688 ПРОТАКТИНИЙ	92	U 238.02891 УРАН	93	Np 237.04817 НЕПУТЧИЙ	94	Pu 244.0642 ПУТОНИЙ	95	Am 243.0614 АМЕРИЦИЙ	96	Cm 247.0713 КУРИЙ	97	Bk 247.0713 БЕРКЛИЙ	98	Cf 251.083 КАЛИФОРНИЙ	99	Es 252.083 ЭНШТЕЙНИЙ	100	Fm 257.0951 ФЕРМИЙ	101	Md 258.10 МЕНДЕЛЕВИЙ	102	(No) 259.10 НОБЕЛИЙ	103	(Lr) 260.10 ЛОРЕНСЦИЙ

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

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 (почти) – металлы серебристо-белого цвета.
- Самые редкие из них имеют высокую стоимость на международном рынке: цена 1 кг 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. шведский химик **К. 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. П. Э. 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 Буабордин разделил гольмиевую «землю» на собственно *гольмиевую и диспрозиевую* (от греческого *dysprósitos* — труднодоступный).
- В 1893 г. 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. Глендинн 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.



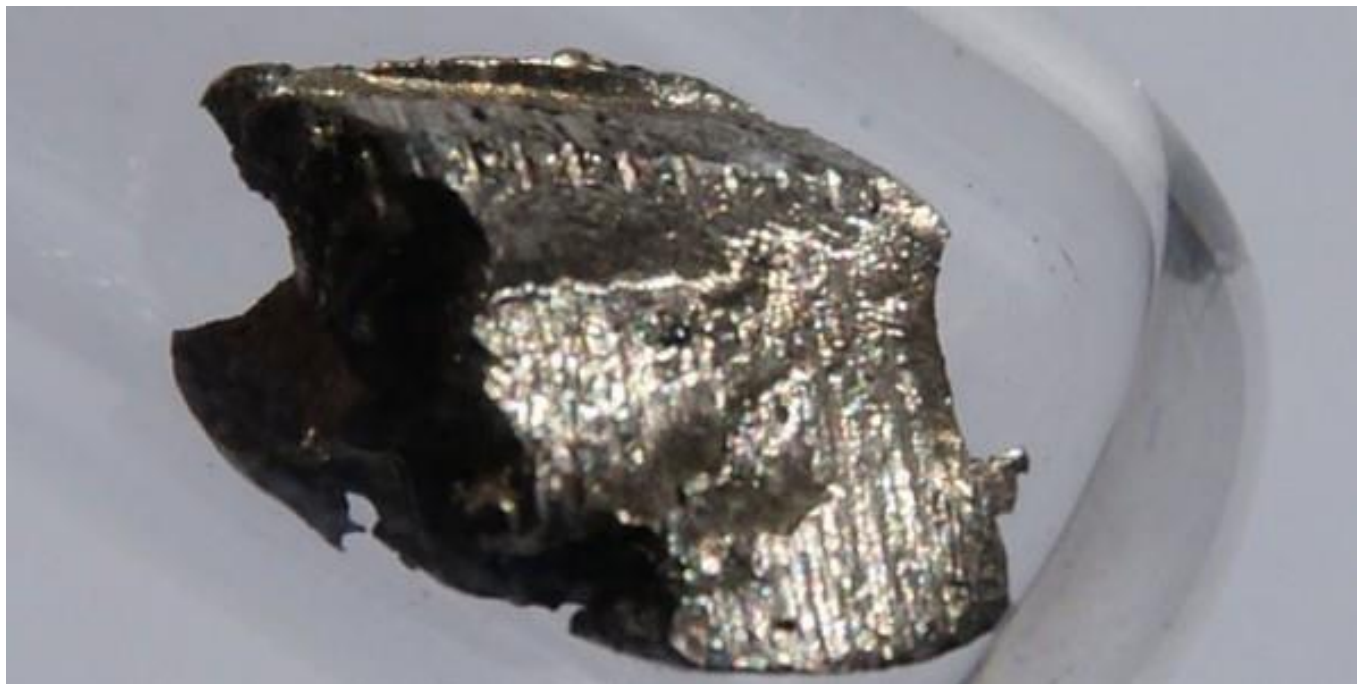
Иттрий. 39-й элемент системы. Его название связано с месторождением металлов в шведском селе Иттербю. Ещё несколько элементов этой группы впоследствии получили названия, так или иначе связанные с этим месторождением.



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



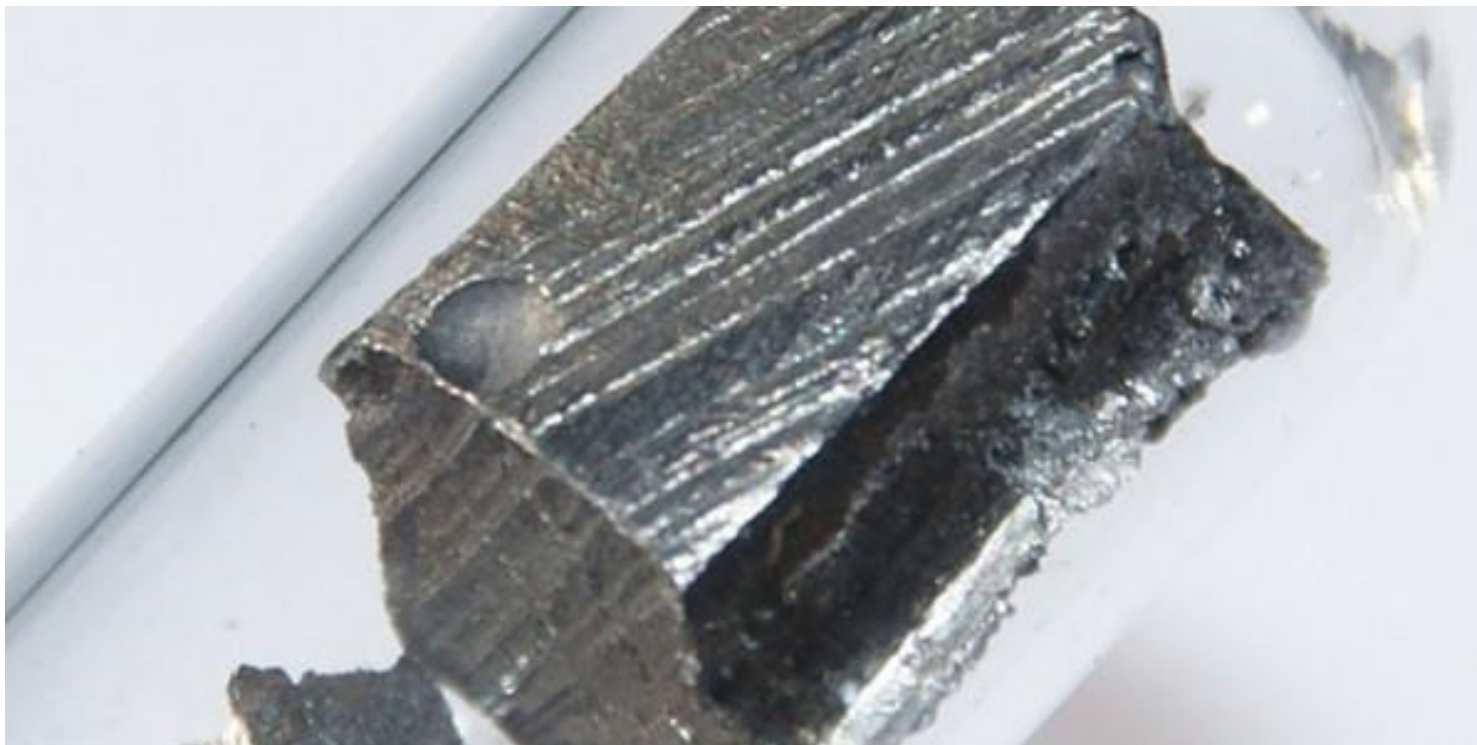
Церий. 58-й элемент. Назван в честь римской богини плодородия и урожая Цереры.



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».



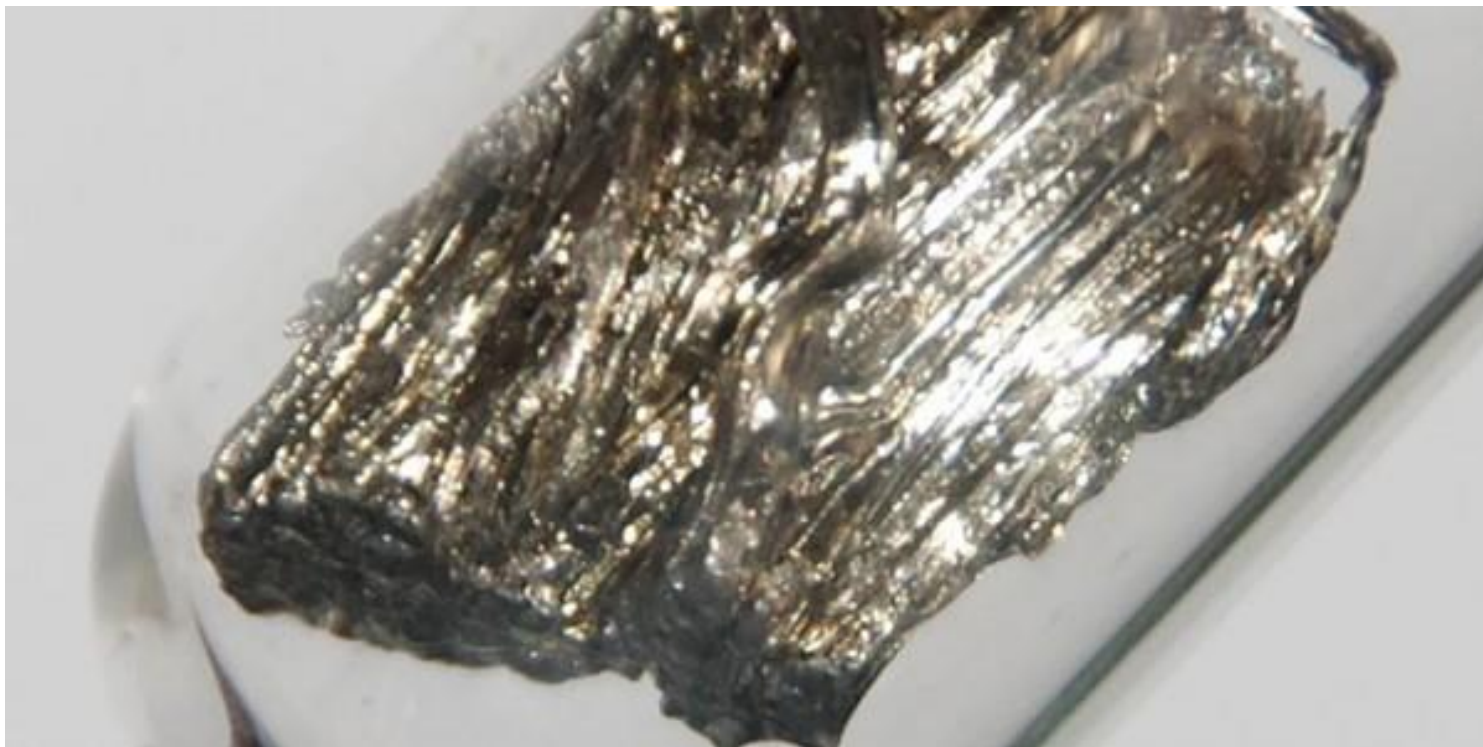
Неодим. 60-й элемент, который носит латинское название «новый близнец».



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.



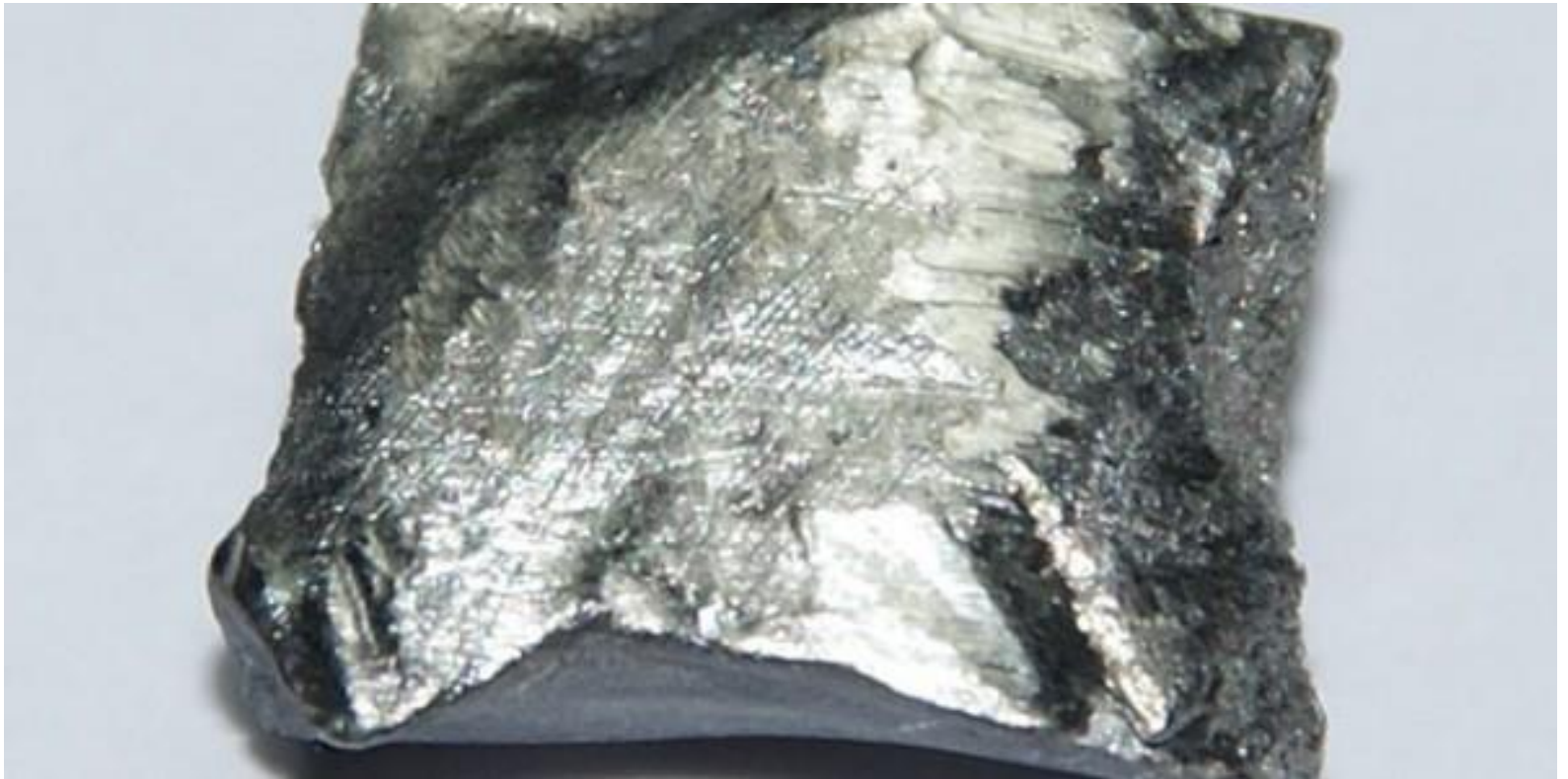
Европий. 63-й элемент. Название получил в честь богини Европы.



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



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



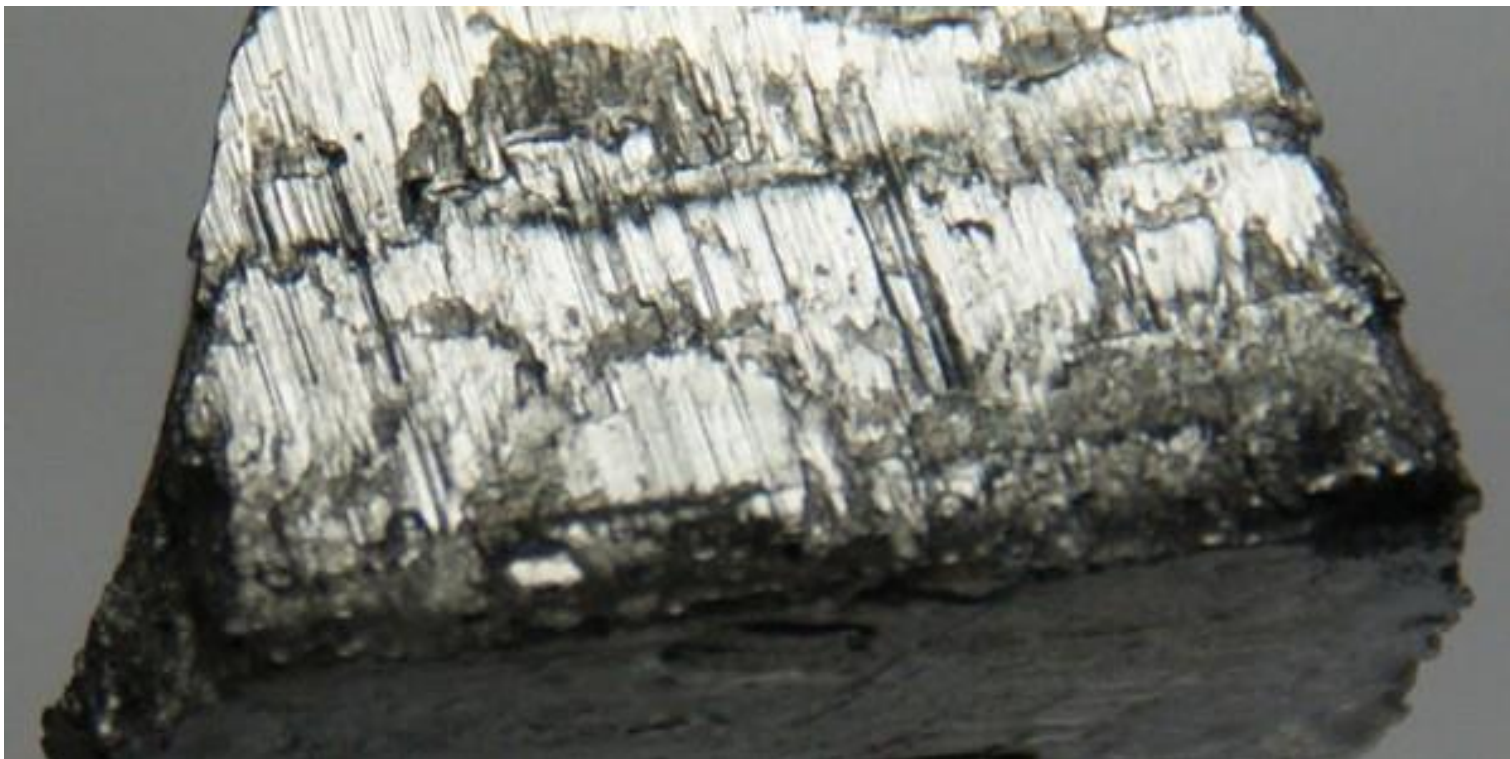
Диспрозий. 66-й элемент, который получил по латыни название «труднодоступный».



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.



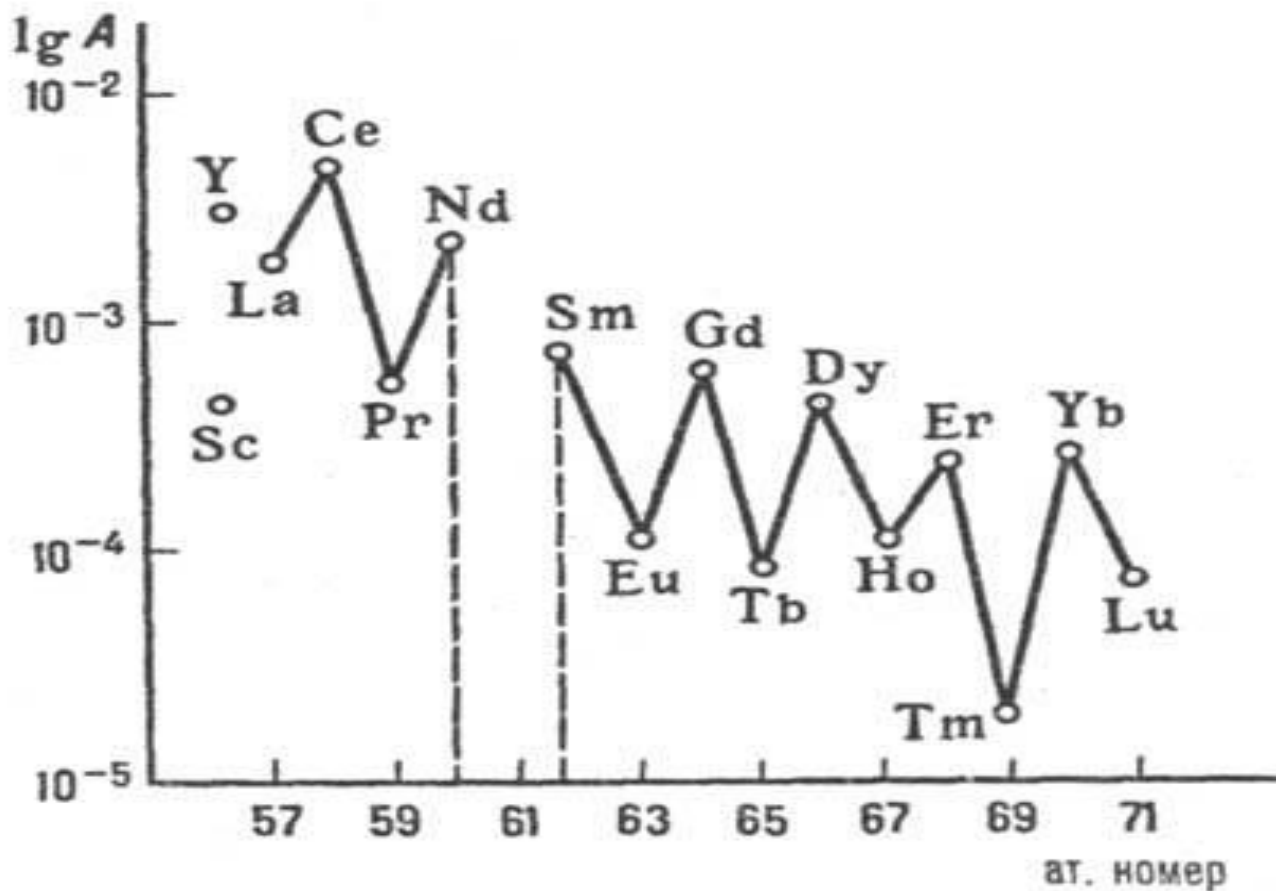
Лютеций. 71-й элемент, который назван в честь старого названия Парижа.



Нахождение лантаноидов в природе

- Суммарное содержание лантана и лантаноидов в земной коре:

$1,78 \cdot 10^{-2}$ % масс. (кларки у лантаноидов с чётными ат. номерами больше, чем у соседних нечётных).



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

Нахождение лантаноидов в природе

- По Виноградову **распространенность** лантаноидов лежит в пределах от $4,5 \cdot 10^{-3} \%$ (для церия) до $8,0 \cdot 10^{-5} \%$ (для туллия).
- Среди лантаноидов **наиболее распространены**:
La ($1,8 \cdot 10^{-3} \%$), Ce ($4,5 \cdot 10^{-3} \%$) и Nd ($2,5 \cdot 10^{-3} \%$) (это больше, чем олова и свинца в земной коре).
- **Наименее распространены**:
Tb ($1,5 \cdot 10^{-4} \%$), Ho ($1,3 \cdot 10^{-4} \%$), Eu ($1,2 \cdot 10^{-4} \%$), Lu ($1,0 \cdot 10^{-4} \%$) и Tm ($8,0 \cdot 10^{-5} \%$).
- В космосе наиб. распространен Sc, затем Y, Ce, La, Nd, Gd и др.

- 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** LnPO_4 – 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.*
- **Общие мировые запасы РЗЭ** в виде оксидов, кроме Y, составляют (без СНГ) ~ 217 млн т.
- Богатые по РЗЭ месторождения расположены в Китае (42% мировых запасов), России (22%), США, Австралии, Индии, Бразилии, Канаде.
- Основной производитель РЗМ в России – Соликамский магниевый завод.

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

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).

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 краснеломкость. 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°С.

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 светозмиссии, 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.

Вакуумная техника

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. (Многократное 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.)

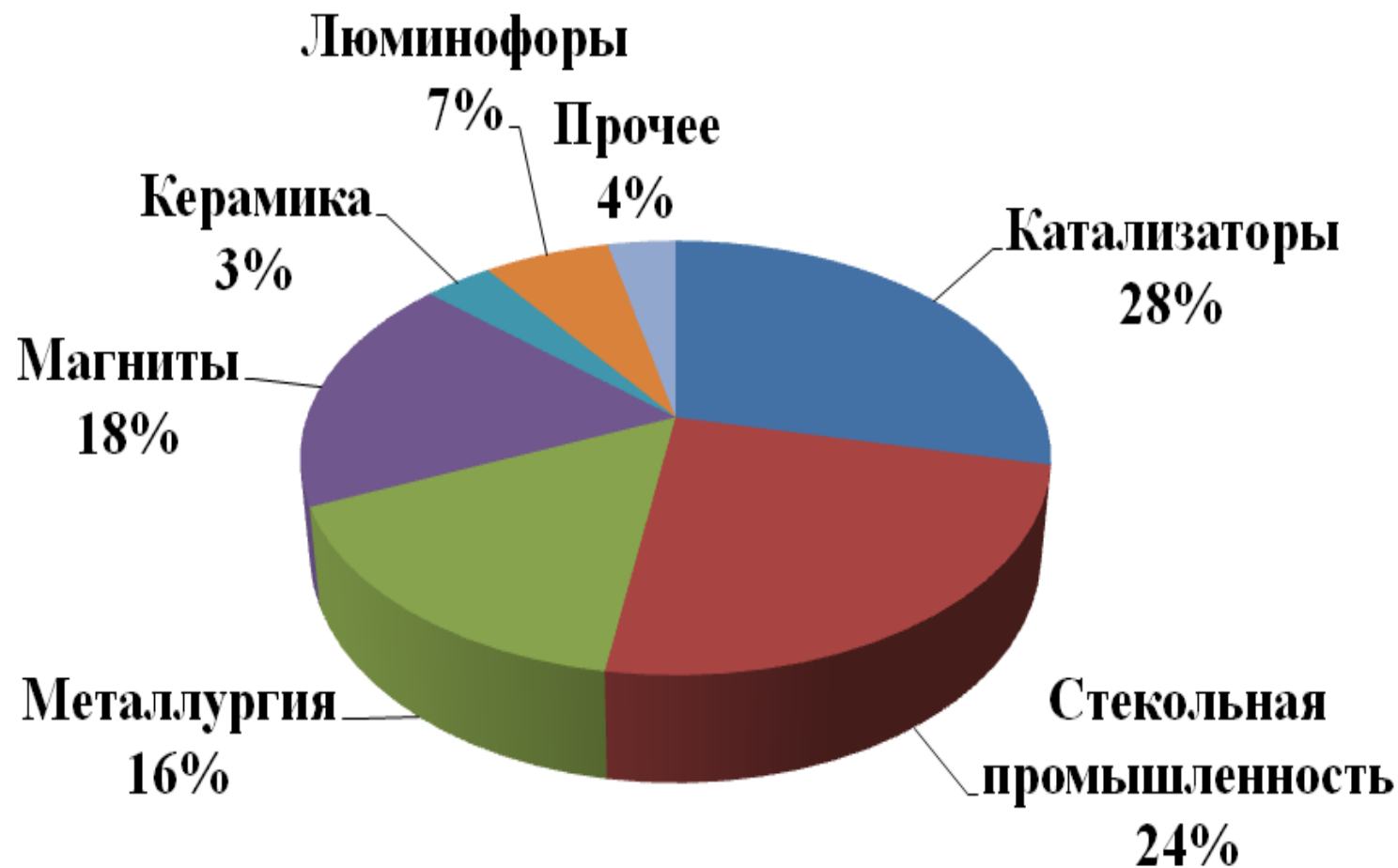
Основные сферы использования индивидуальных РЗМ

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 $_{57}\text{La}$,

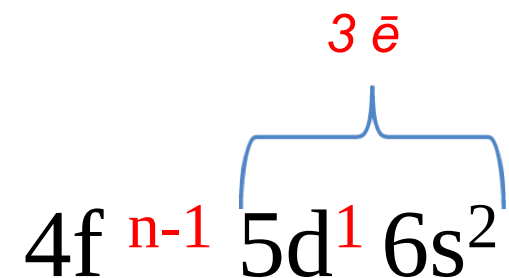
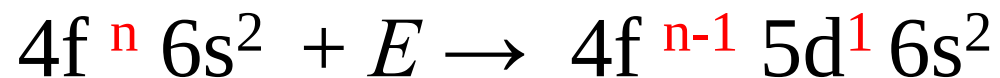
Лантаноиды Ln , $Z = 58-71$.

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
Цериевая подгруппа				Иттриевая подгруппа			
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	тулий	Tm	4f ¹³ 6s ²
63	европий	Eu	4f ⁷ 6s ²	70	иттербий	Yb	4f ¹⁴ 6s ²
64	гадолиний	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	71	лютеций	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Расположение валентных электронов лантаноидов



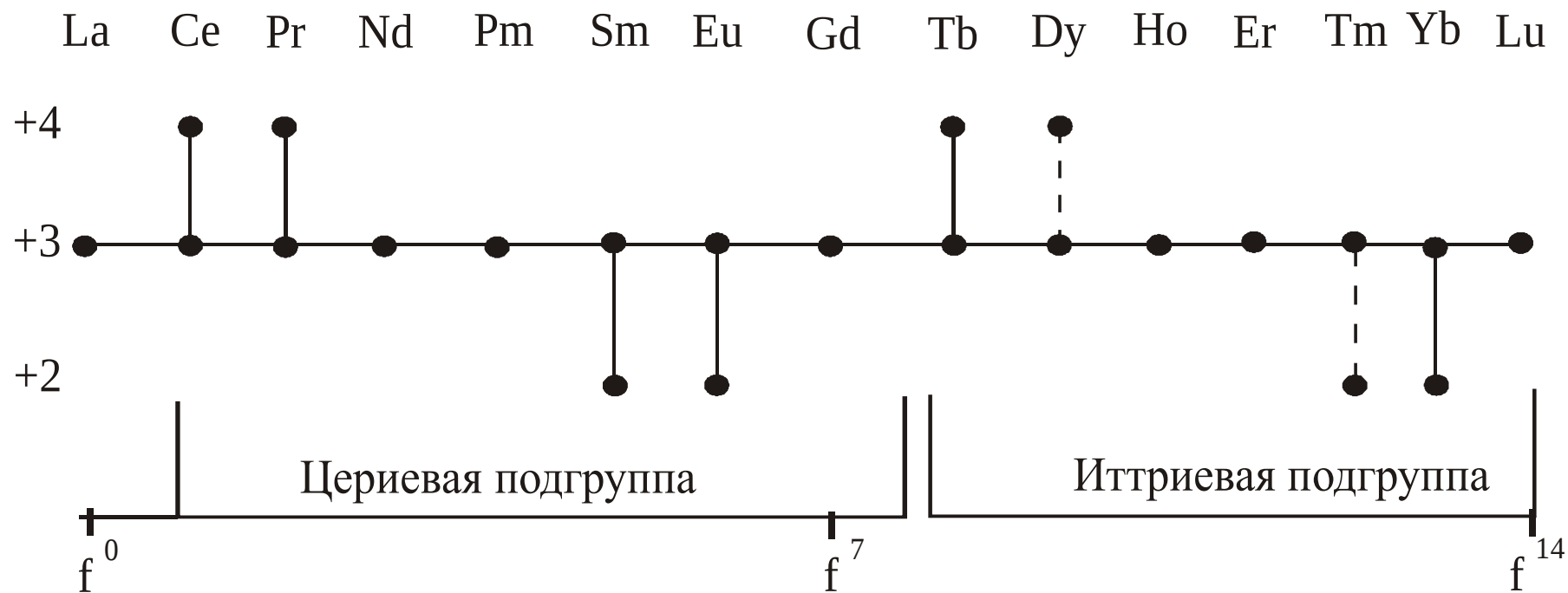
Расположение валентных электронов лантаноидов

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
Цериевая подгруппа				Иттриевая подгруппа			
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	гадолиний	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	71	лютеций	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

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
Цериевая подгруппа				Иттриевая подгруппа			
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	гадолиний	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	71	лютеций	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Степени окисления лантаноидов



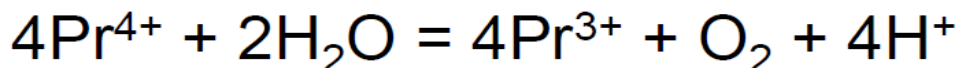
Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe] CeO₂, CeF₄;

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

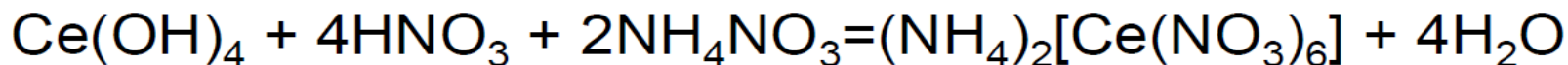
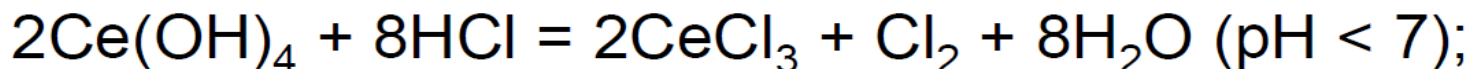
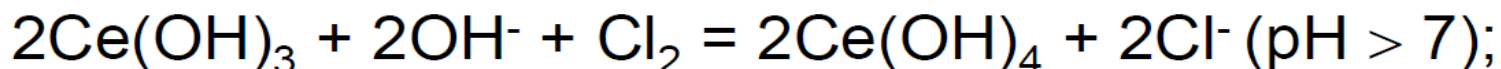
Tb⁴⁺: [Xe]4f⁷ TbO₂ (атомарный O; 450 °C); TbF₄.

Сильные окислители, Pr⁴⁺ и Tb⁴⁺ окисляют воду:



Nd⁴⁺ и Dy⁴⁺: Cs₃[MF₇]

Получение Ce⁴⁺:



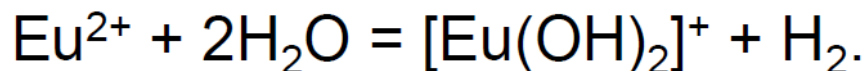
Степени окисления +2

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

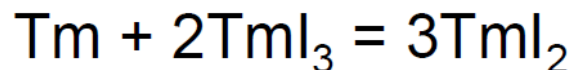
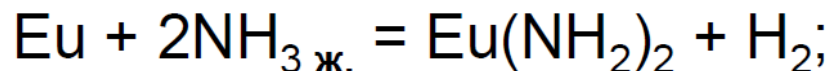
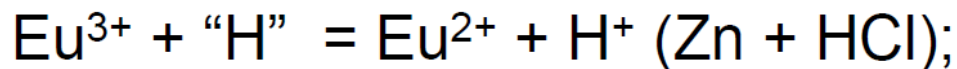
Yb²⁺: [Xe]f¹⁴ YbO, YbX₂, YbSO₄.

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

Сильные восстановители:



Получение:



Значения атомных и ионных радиусов лантаноидов

Элемент	Атомный радиус $r_{\text{ат}}$, Å	Ионный радиус, Å $r_{\text{Me}^{3+}}$	Элемент	Атомный радиус $r_{\text{ат}}$, Å	Ионный радиус, Å $r_{\text{Me}^{3+}}$
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

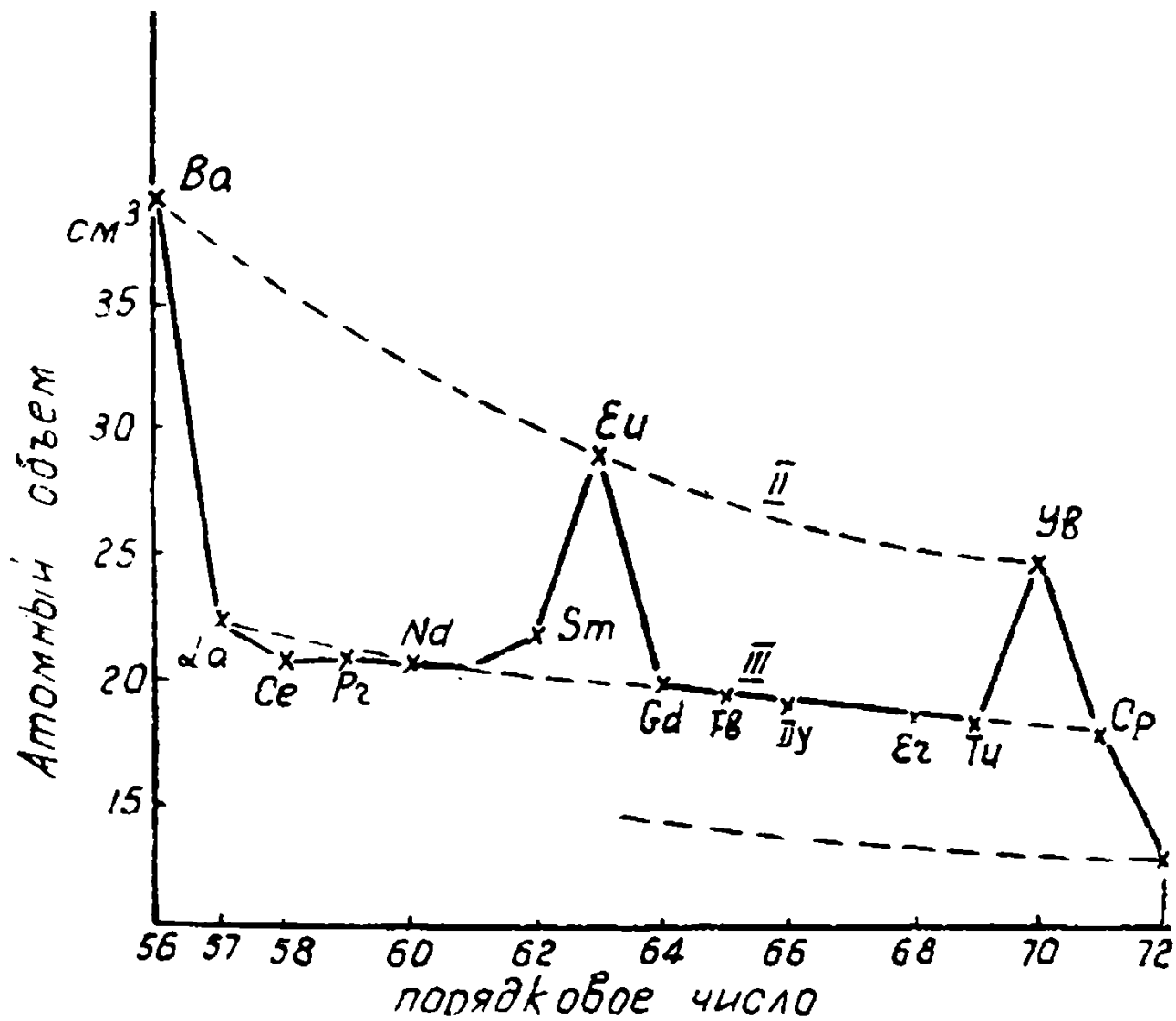


Рис. Атомные и ионные радиусы РЗМ

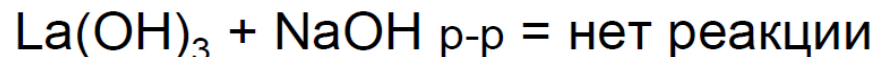
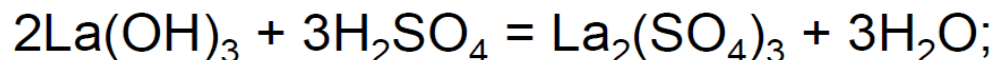
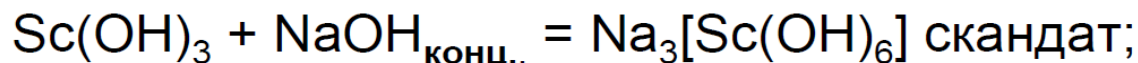
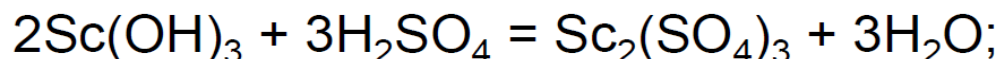
Вторичная периодичность лантаноидов

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

Изменение свойств

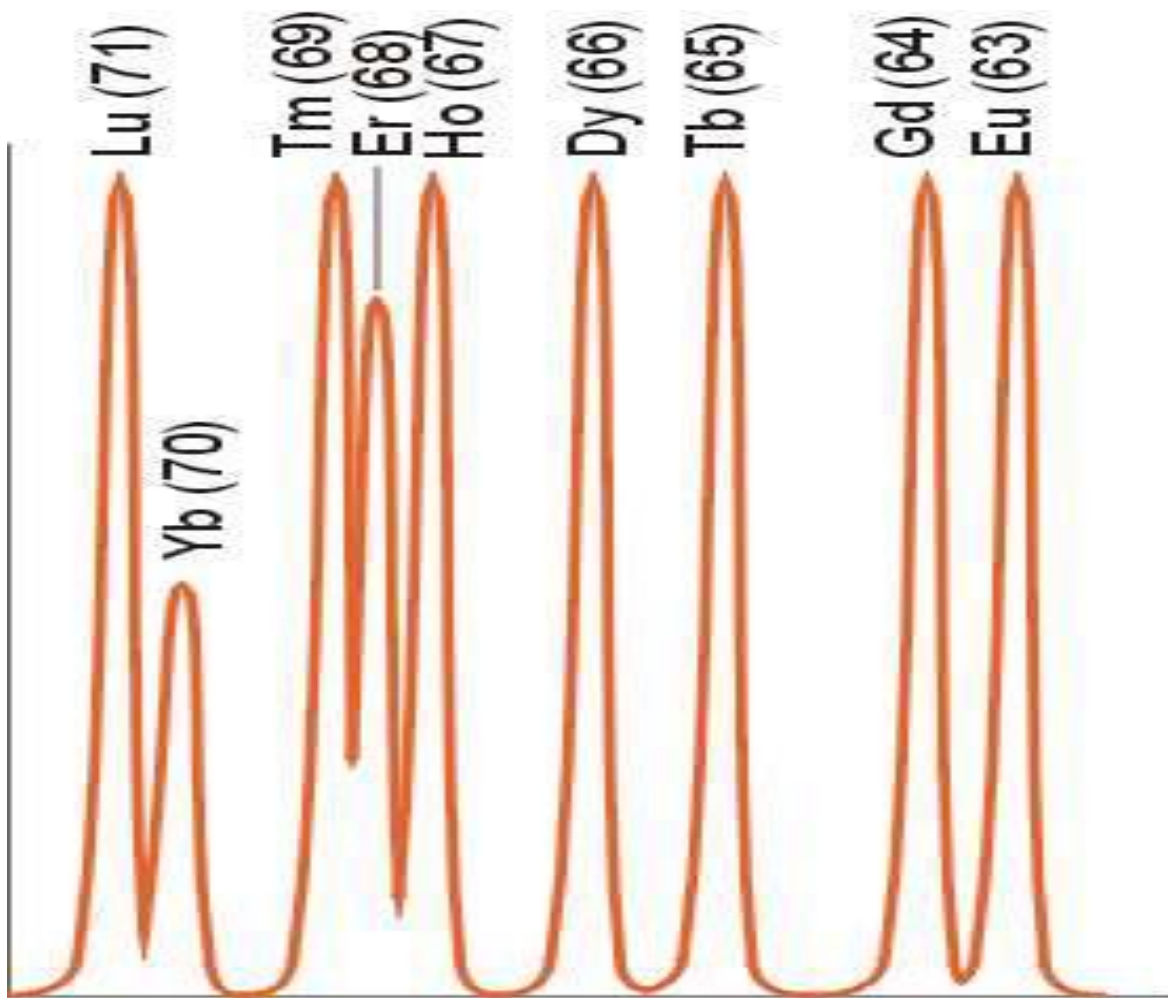
- $\text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ увеличение основных свойств;
- $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$ уменьшение основных свойств, увеличение степени гидролиза солей.

Примеры:



- $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$: $\uparrow$ устойчивость комплексных соединений.

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*: $\text{Gd}^{3+} (4f^7)$ и $\text{Lu}^{3+} (4f^{14})$,
- $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$ и $\text{Yb}^{3+} (4f^{14})$:

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 HBW (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

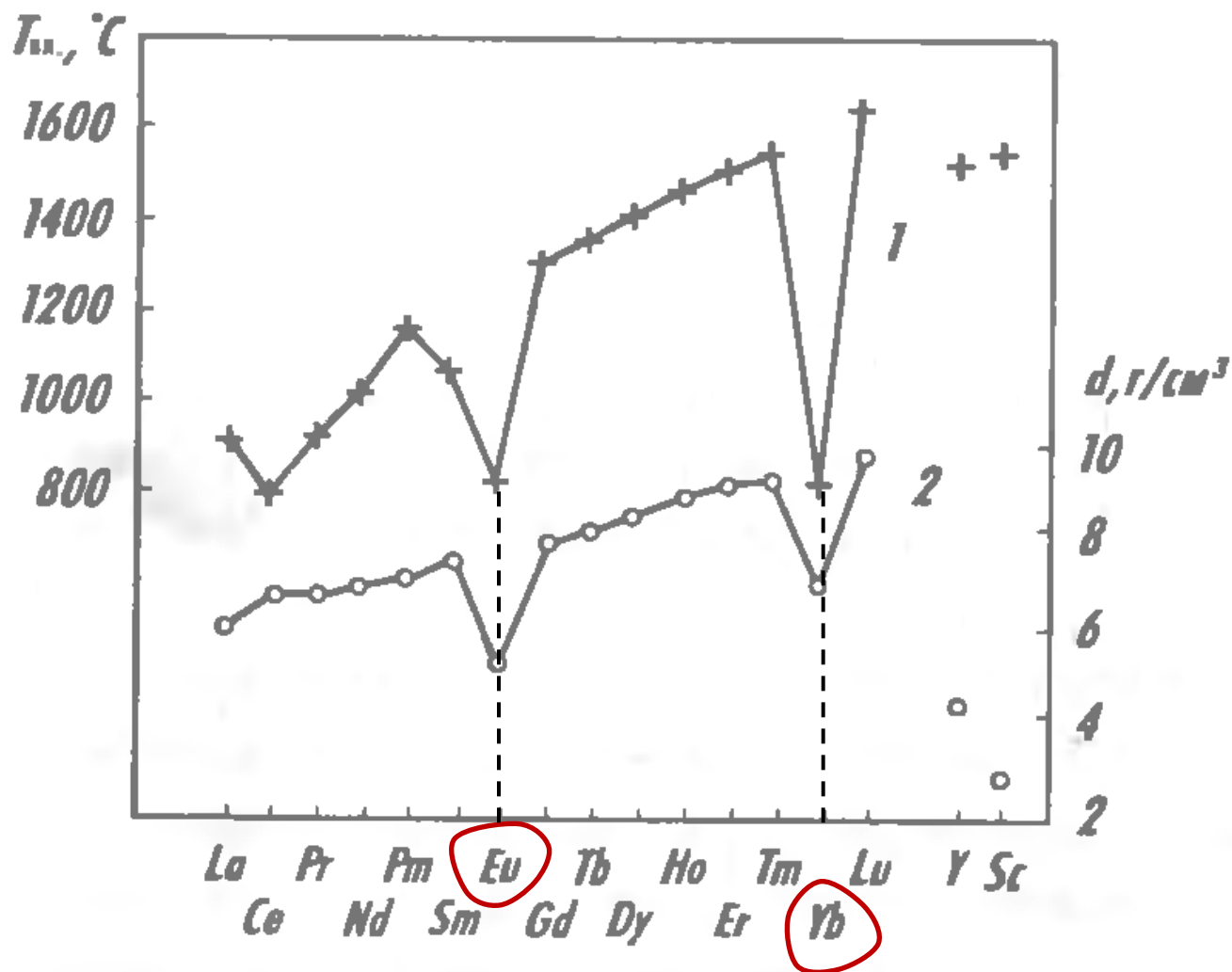


Рис. Температура плавления (1) и плотность (2) лантаноидов, иттрия и скандия

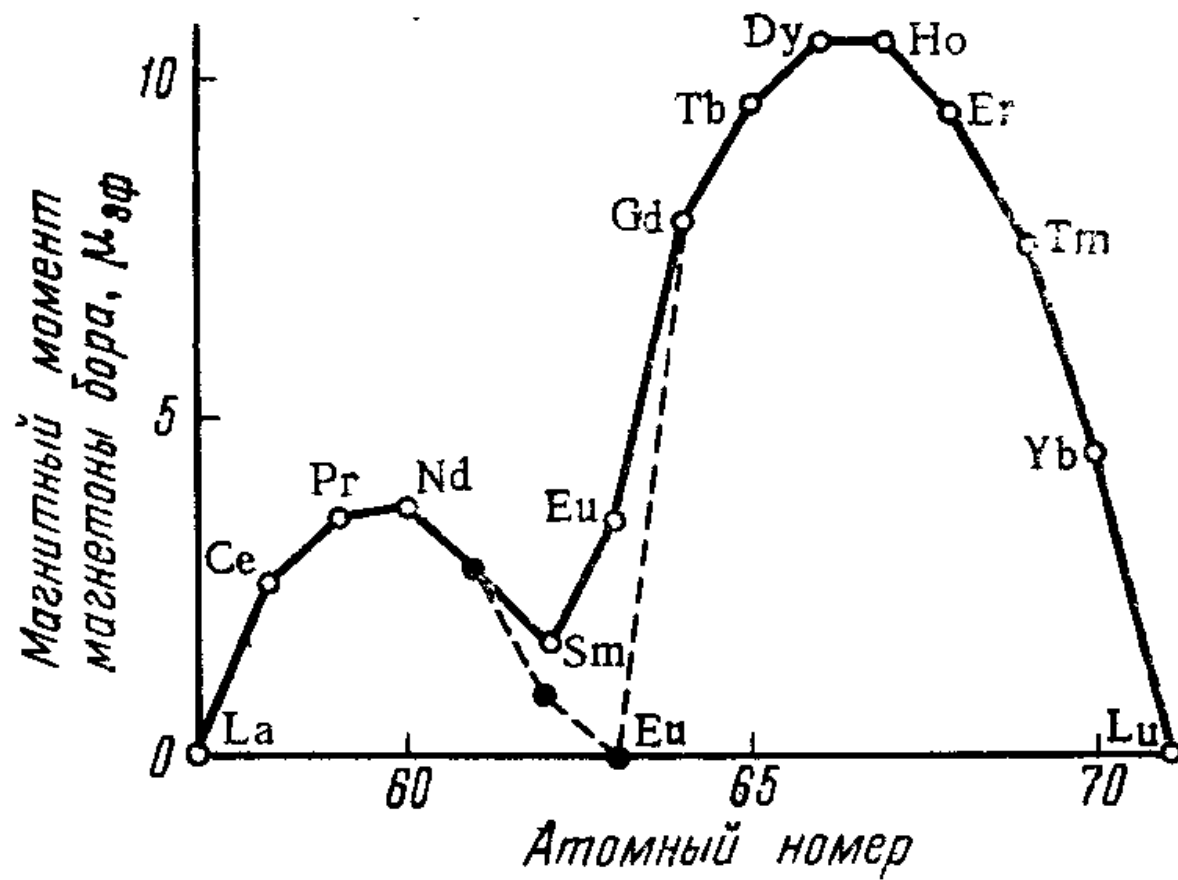


Рис. Значения эффективных магнитных моментов L_n (III) при 300 К