В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Том
II

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1961

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(скандий, иттрий, лантаниды)

В ДВУХ ТОМАХ, ЧЕТЫРЕХ КНИГАХ

Под редакцией доцента
Л. А. АЛЕКСЕЕНКО

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1961

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(скандий, иттрий, лантаниды)

Том II

КНИГИ 2, 3, 4

(Распространение в природе, технология, методы разделения и аналитическая химия редкоземельных элементов)

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Томск — 1961

Настоящая монография в двух томах по химии редкоземельных элементов (скандий, иттрий, редкоземельные элементы) предназначена для научных работников, инженерно-технических работников и студентов. В ней обобщена литература по редкоземельным элементам.

Во втором томе монографии освещается распространение в природе, технология переработки редкоземельного сырья, методы разделения и аналитическая химия редкоземельных элементов.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит прислать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34, Издательство Томского университета.

Исправления и замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	1 и 2 снизу	Подстрочное примечание	На стр. 6
9	7 снизу	породах. Обыкновенно	породах, обыкновенно
13	17 снизу	в пегматитовых	— в пегматитах
25	15 снизу	$(Ca) Fe^{3+},Nb) O_4$	$(Ca) (Fe^{3+}, Nb) O_4$
45	9 сверху	$(Ca,Ce)_2Fe^{2+},Fe^{3+},Ti,Al)_3$	$(Ca, Ce)_2 (Fe^{2+}, Fe^{3+},Ti, Al)_3$
47	6 снизу	Me^{III}	Me_2^{III}
99	Таблица 20	Yp	Yb
227	Подпись к рис. 36	$\leftrightarrows Nn(OH)_3 + 3NH_4Cl$	$\rightleftarrows Ln(OH)_3 + 3NH_4Cl$
230	Подпись к рис. 39	$+ H_2O$	$+ 6H_2O$
270	6 сверху	этилендиамитетрауксус-ной	Этилендиамиптетрауксусной
273	Таблица 28	К растр	К растр.
360	1 сверху	Ksemkers	Kremers
365	7 сверху	Вооск 3, 1706—09, 1951	Вооск 3, 1713 15, 1951.
398	13 сверху	диэтилдитиокарбонат	диэтилдитиокарбамат
407	10 сверху	Воссановленный	Восстановленный
466	15 снизу	$Ce(OH)_3 + 3H_2O_2 \rightarrow$	$Ce(OH)_3 + H_2O_2 \rightarrow$
481	3 снизу	Кокатилин	Какожелин
549	11 сверху	индикаторов	индикатора
561	14 сверху	метиловый	метиленовой
561	19 сверху	монохлорида	монохлорйода
596	2 сверху	ускоряет	устраняет
625	3 сверху	Фильтрат, соединенный	В фильтрате, соединенном
660	17 снизу	ступке. Затем	ступке и затем
673	17 и 18 снизу	по аналитическим ли-ниям пар	по аналитическим парам ли-ний
677	3 сверху	конденсатором	конденсором
709	1 снизу	кри-	кривая
732	1 снизу	$+\frac{8[Ln]\text{ общ.}}{1+\frac{K_1\{A\}\gamma_3}{\gamma_1}[1+K_2A^{2-}\}]}\Big)$	$+\frac{8[Ln]\text{ общ}}{1+\frac{K_1\{HA^-\}\gamma_3}{\gamma_1}[1+K_2\{A^{2-}\}]}\Big)$
749	15 снизу	Суцинат	Сукцинат
749	13 снизу	Адипат	Адипинат
762	14 сверху	=0 и 25° С	Al=0 и 25° С
763	3 сверху	-аминопропионовая	α-аминопропионовая
794	26 сверху	Реакция	Реакции
794	22 сверху	Реакция мокрым путем	не читать
800	27 сверху	абсорбционного	активационного

Книга 2. *РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ И ТЕХНОЛОГИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ*

ГЛАВА V

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — МИНЕРАЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ФТОРИДЫ

Иттрофлюорит $nCaF_2 \cdot mYF_3$ — изоморфная смесь, смешанные кристаллы (CaF_2 и YF_3), что доказано термическим анализом. При 1300—1400°С кристаллизующийся фторид кальция включает до 50% YF_3 и при тех же условиях до 56% CeF_3 [1, 2], что указывает на изоморфизм этих фторидов, который подтверждается также и близостью постоянных решетки флюорита 5,47 А и иттрофлюорита 5,49 А. Постоянная решетки изменяется в зависимости от содержания в минерале фторида иттрия, например для природного образца из Хундхольмена она равна 5,481, для искусственного образца с 20% YF_3—5,487 и для образца с содержанием 50% YF_3 — 5,500 А [3]. Таким образом, замена иона Ca^{2+} ионом Y^{3+} протекает без нарушений типа решетки.

Соотношение $CaF_2 \cdot YF_3$ в иттрофлюорите довольно сильно колеблется [4]. Содержание тяжелых р. з. элементов вместе с иттрием равно 20—25% (основное—иттрий), содержание легких р. з. элементов не превышает 1—2% [5].

Иттрофлюорит имеет желтый, желто-бурый, бурый или слабо-желто-зеленый цвет. Может быть прозрачным и матовым. Очень хрупок, с несовершенной спайностью по октаэдру. Кристаллизуется в правильной системе. Плотность 3,557—3,536, коэффициент преломления 1,4522—1,4572. Твердость 4,5.

Встречается в гранитных пегматитах северной Норвегии наряду с ортитом, гадолинитом, фергюсонитом, ксенотимом и плавиковым шпатом. Иттрофлюорит Колорадо—зернистые серовато-белые кристаллы—наряду с красноватыми вкраплинами имеет состав CaF_2YF_3 и обладает своеобразными свойствами [6]. По Федорову [7], минерал, полученный из Швеции, кристаллизуется в гексагональной системе и имеет состав $5\,CaF_2 \cdot 2YF_3$ (55,22% CaF_2, 42,95% YF_3 и 1,92% CeF_3).

*) Символ Се в скобках соответствует сумме легких, а символ Y—сумме тяжелых р. з. элементов.

Иттроцерит (Y, Ce)*$F_3 3CaF_2{}^2/_3H_2O$ — кристаллы кубической системы. Минерал розовато-фиолетового до бурого цвета, черта белая, со стеклянным блеском, с заметной спайностью, твердость немного больше 4, уд. вес 3,61 (разновидность Хибинских тундр) или фиолетовой окраски, с раковистым изломом и стеклянным блеском, твердость 4—5 и плотность 4,307 (Колорадская разновидность) [8].

В пламени паяльной трубки не плавится, но становится более темным. Тонкий порошок минерала слабо растворяется в стекле буры, которая становится непрозрачной. Несколько лучше растворим в фосфорной соли, перл в нагретом состоянии желтоватый, при охлаждении окраска исчезает. Порошок легко растворяется в расплаве соды. Бисульфаты щелочных металлов и серная кислота легко разлагают минерал, другие кислоты действуют очень слабо.

Анализируемые Черник образцы иттроцерита имели следующий состав (в %):

	Ca	(Ce)	(Y)	F		H_2O
				Найдено	Рассч.	
Иттроцерит из Колорадо	19,72	15,53	24,10	37,69	38,55	1,96
Иттроцерит из Хибинских тундр	32,72	8,48	14,28	41,64	42,51	2,40

Соотношение CaF_2:(Ce)F_3:YF_3:H_2O= а) 9:2:4:2 и б) 13:1:2:2.

Иттроцерит, найденный в Хибинских тундрах, образует мельчайшие зернышки, сконцентрированные совместно с натролитом и рядом других вторичных минералов. Поэтому он является, несомненно, вторичным минералом [8, 9].

Тизонит (Ce)F_3, нейтральный фторид легких р. з. элементов с небольшим содержанием кальция, натрия и углекислого газа, что говорит о частичном его переходе в бастнезит (Ce)(F, CO_3) и даже, возможно, в лантанит $(Ce)_2(CO_3)_3$. Кристаллизуется в гексагональной системе, светло-желтый или красноватый. Оптически отрицателен. Совершенно изоморфен с фторидами легких р. з. элементов, полученными искусственно [10, 20]. Постоянные решетки: a 7,124, c 7,329 Å, $c/a = 1{,}022$. Элементарная ячейка содержит 6 молекул (Ce)F_3. Пространственная группа $Д^3_{6h}$ или $Д^6_6$. Плотность 6,14, твердость 4—5. Коэффициент преломления $N_0 = 1{,}613$ $N_e = 1{,}607$ [11].

Флюоцерит (Ce)(OH)F_2 по кристаллической структуре аналогичен тизониту, из которого он получается, вероятно, при превращении в лантанит через бастнезит по схеме:

$$(Ce)F_3 \rightarrow (Ce)(OH)F_2 \rightarrow (Ce)CO_3F \rightarrow (Ce)_2(CO_3)_3.$$

Аналогия особенно наглядно доказывается сравнением кристаллографических и оптических свойств тизонита и флюоцерита, например, коэффициентов преломления:

для флюоцерита	N_0	1,618,	N_e	1,611;
для тизонита	N_0	1,613	N_e	1,607

Флюоцерит имеет желтую, красную и желто-бурую окраску. Оптически отрицателен. Плотность 5,73. Твердость 4. Он содержит в пересчете на Me_2O_3 около 80% легких р. з. элементов с 46% Ce_2O_3 и 3—4% тяжелых р. з. элементов [12]. Согласно данных рентгеноспектрального анализа, соотношение р. з. элементов следующее:

Ce:Pr:Nd:Sm:Gd:Er:Y = 8:4:6:4:4:1:4 [13].

Встречается в пегматитах наряду с кварцем, альбитом, алланитом, гадолинитом и другими минералами [254].

ФТОРОКАРБОНАТЫ

Бастнезит $(Ce)FCO_3$ кристаллизуется в гексагональной системе. Окраска от желтой до красно-бурой. Твердость 4—4,5. Плотность 4,8—5,2. Постоянные решетки a 7,094, c 9,718, c/a= 1,37 [217]; по другим данным a 7,16, c 9,79 Å [233]. Кристаллическая ячейка состоит из 6 молекул $MeFCO_3$. Пространственная группа D^4_{3h} [217]. По другим данным С 62 с [233]. Оптически положительный. Обладает сильным двулучепреломлением. N_0 1,7225 и N_e 1,8242. Имеет следующий состав: (Ce) 64,40, CO_3 27,5, F 7,90%. Соотношение (Ce) : CO_3 : F = 0,460 : 0,460 : 0,415. В минерале в основном содержатся легкие р. з. элементы и в небольшом количестве тяжелые р. з. элементы [14—17, 236].

Паризит $2(Ce)CO_3F \cdot CaCO_3$ кристаллизуется в гексагональной системе и имеет окраску от желтой до буровато-желтой. Оптически сильно положителен. Постоянные решетки: a 4,094, c 27,93 А, c/a — 6,82 [20]; по другим данным a 7,18 и c 8,41 Å [233]. Элементарная ячейка содержит 6 молекул. Пространственная группа D^2_{3h} [20]; по другим данным R 3, n=18 [233]. Коэффициент преломления N_0 1,672 и N_e 1,771. Состав паризита (%):

CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Y_2O_3
25,25	0,21	0,21	0,13	0,07	0,61	18,15	19,56	0,18

ThO_2	SiO_2	CO_2	F	H_2O^+	H_2O^-
Следы	2,91	29,80	4,25	0,40	0,14

Плотность 4,32 [18]—4,36 [19] и 4,37—4,38 (рентгенографически) [20].

Синхизит [11] $(Ce)FCO_3 \cdot CaCO_3$ кристаллизуется в гексагональной системе. Постоянные решетки a 4,094, c 18,20 и c/a=4,45 [20]; по другим данным a 7,11 и c 54,7 А и n=18 [233].

Рентгенит $3(Ce)FCO_3 \cdot 2CaCO_3$ встречается в виде сростков с бастнезитом, паризитом и синхизитом. Он имеет ф. гр. $R\bar{3}$ и постоянные решетки a 7,13 и c 69,4 А, n=9 [233].

Кордилит, $2(Ce)FCO_3 \cdot BaCO_3$ кристаллизуется в гексагональной системе. Кристаллы в свежем сколе—желтого до буро-желтого цвета, прозрачны. Постоянные решетки: a 4,35, c 22,80 и c/a=5,25. Плотность 4,31, рассчитанная рентгенографически 5—6. Твердость 4,5. Сильно двулучепреломляет. Коэффициент преломления N_0 1, 7640 и N_e 1,5762 [21].

ОКИСЛЫ

Церианит (Ce, Th)O_2 выделен из нефелиновых гибридных гнейсов в виде октаэдров. Сингония кубическая, ф. гр. *Fm3m*, постоянная решетки *a* 5,42±0,01 А.

Состав %

CeO_2	ThO_2	Nb_2O_5	La_2O_3	Y_2O_3	Yb_2O_3	Ta_2O_5	ZrO_3
80±20	5,1±0,5	1,8±0,2	1,5±0,2	1,2±0,2	1,1±0,1	0,6±0,05	0,6±0

Соотношение Ce : Th в минерале равно 16. Он изоструктурен с торианитом и уранинитом [272].

ФОСФАТЫ

Ксенотим (Y)PO_4 — ортофосфат иттрия, впервые исследованный Берцелиусом. Кристаллизуется в тетрагональной системе с соотношением осей $a:c$=1,06177 при α =58° и γ =19,3°. В кристаллах по габитусу похож на циркон (рис. 1) и встречается в параллельном срастании с цирконом [238] (рис. 2). Встречается чаще всего в окатанных зернах. Блеск стеклянный и смолистый. Цвет

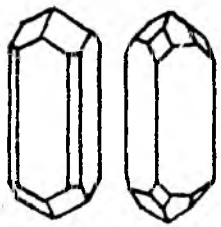


Рис. 1. Кристаллы ксенотима.

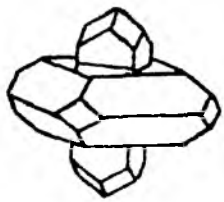


Рис. 2. Ксенотим в параллельном срастании с цирконом.

бледно-желтый, зеленый, желто-бурый, красновато-бурый, бурый, серовато-бурый, винно-желтый, каштановый, мясо-красный и красный. Черта светло-бурая, желтая и красная. Сильно двулучепреломляет, оптически одноосно положительный. N_p 1,72 и N_g 1,81. Твердость 4—5. Плотность 4,45—4,62, рассчитанная из постоянной решетки—4,23. Структура решетки ксенотима совершенно идентична структуре решетки циркона [11]:

для ксенотима	*a* 9,735	*c* 6,03 А	*c*/*a*=0,6177
для циркона	*a* 9,41,	*c* 6,01 А,	*c*/*a*=0,639.

Атомные расстояния в ксенотиме O—O 2,45, Y—O 2,24, P—O 1,66 А.

Ксенотим является минералом, содержащим главным образом иттрий и тяжелые р. з. элементы. Легкие р. з. элементы в нем со-

держатся в небольших количествах. Его состав может быть охарактеризован следующими данными анализов, выраженными в %:

CaO	MgO	PbO	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
0,35	—	—	—	0,38	—	0,32	62,63
1,09	—	0,68	0,28	—	2,01	0,96	51,57
0,79	—	—	1,37	—	0,94	4,58	51,87
нет	0,16	0,16	нет	—	1,19	0,14	59,42

ThO_2	SnO_2	ZrO_2	UO_3	P_2O_5	SiO_2	П.П.
0,49	0,11	—	—	35,66	0,24	0,23
2,43	0,08	1,11	3,48	29,23	1,11	1,77
2,20	—	2,66	1,09	29,08	2,04	3,00
1,65	—	0,23	2,19	33,38	1,76	0,34

Первый образец минерала зеленовато-бурой окраски с плотностью 4,62 и средним атомным весом тяжелых р. з. элементов 103 [22]. Второй имел плотность 4,492 и средний атомный вес тяжелых р. з. элементов 114 [23]. Третий образец содержал также 0,36% $(Nb, Ta)_2O_5$ и 0,03% TiO_2 [24]. Четвертый образец из западной Австралии с удельным весом 4,55 [25].

Ксенотим может быть исходным сырьем для получения иттрия, гадолиния, тербия и иттербия [26]. Кроме того, в нем содержатся в относительно высоких концентрациях диспрозий и эрбий [27]. Содержание тория чаще всего не превышает 2—3%. Далее, в некоторых ксенотимах установлено необычайно большое содержание скандия [28]. Содержание легких р. з. элементов очень небольшое, так как между ксенотимом и монацитом имеется значительная геохимическая и кристаллохимическая разница: оба минерала не изоморфны и относятся к различным кристаллическим типам. Кристаллическая решетка ксенотима остается без нарушений при катионах с ионным радиусом иттрия или гадолиния (1,06 или 1,11 Å), а появление катионов с большим радиусом (неодима, церия и лантана) ведет к изменению кристаллического типа, появляется тип монацита. Некоторые ксенотимы содержат также серный ангидрид [29] от 0,1 до 0,75% и максимально 6%. Минерал радиоактивен [30].

В пламени паяльной трубки неплавок. Окрашивает пламя газовой горелки в сине-зеленый цвет после смачивания серной кислотой. В кислотах нерастворим. Трудно растворим в фосфорной соли.

Минерал распространен в некоторых гранитах, пегматитах, сиенитовых пегматитах, мусковитовых гранитах, совместно с монацитом в золотых россыпях, гнейсовых породах. Обыкновенно вместе с цирконом и часто с включением циркона [31, 254].

Вайншенкит (Y, Er)$PO_4 2H_2O$ встречается на лимоните в виде белых шаровидных скоплений и радиально-лучистых моноклинных призматических иголочек [32] с соотношением осей $a:b:c=0{,}545:1:0{,}897$, $\beta=47°$. Плоскость оптических осей перпендикулярна (010). Угол направления колебания наиболее медленного луча (Ng) с осью c равен $+28°$. Показатель преломления 1,6. Истин-

ный угол между оптическими осями средний. Неплавкий. Растворяется в разбавленных минеральных кислотах.

По данным химического анализа имеет следующий состав (%):

$(Y)_2O_3$	P_2O_5	H_2O	$(Y)_2O_3$	P_2O_5	H_2O
52,90	31,15	15,96	52,47	30,2	16,42

$$(Y) : PO_4 : H_2O = 1 : 1 : 2.$$

Средний атомный вес р. з. элементов 100,05 или 101,9. Минерал содержит много иттрия и, по рентгенографическим исследованиям, наряду с ним также гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий и немного легких р. з. элементов. Минерал изоморфен с варисуитом $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ [32, 33].

Сковиллит или рабдофанит (Ce, Y) $PO_4 \cdot H_2O$—водный фосфат смеси легких и тяжелых р. з. элементов. Встречен в США и Англии в виде сплошной мелкососцевидной корки. Твердостью 3,5. Плотность 4. Оптически одноосноположительный [34]. Цвет бурый, розовато-белый и желтовато-белый N_0 1,654, N_e 1,703 [35].

Содержит больше легких р. з. элементов, чем тяжелых р. з. элементов. Состав минерала (%):

$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	P_2O_5	H_2O
53,82	9,93	29,10	6,86

$$(Ce + Y) : PO_4 : H_2O = 0,41 : 0,41 : 0,38 = 1 : 1 : 1.$$

Чёрчит (Ce, Ca) $PO_4 \cdot 2H_2O$ встречается в виде очень мелких табличкообразных кристаллов. Цвет бледный, дымчато-серый с мясо-красным оттенком. Твердость 3—3,5. Удельный вес 3,14. Оптически положительный Nm 1,62. Имеет состав (%):

CaO	Ce_2O_3	P_2O_5	H_2O
5,42	51,87	28,48	14,93

$$PO_4 : H_2O = 0,4 : 0,8 = 1 : 2 \text{ [36]}$$

В минерале Ce^{3+} частично изоморфно замещен Ca^{2+} [218]. Распространен в Англии (Корнуэлл) [36].

Монацит (Ce)PO_4 является одним из наиболее важных в промышленном отношении минералов р. з. элементов. Он открыт в 1826 году на Урале минералогом Менче. Изучался многими исследователями [37].

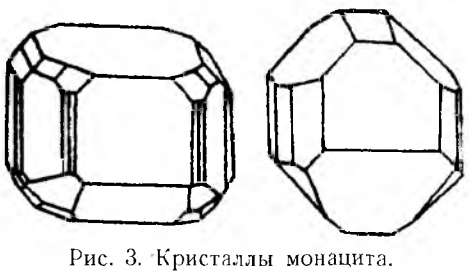


Рис. 3. Кристаллы монацита.

Монацит кристаллизуется в моноклинно - призматических кристаллах (рис. 3) с соотношением осей $a:b:c$=0,9693:1:0,9256 и β =103°40′. Окраска кристаллов светло-желтая до оранжевой, буро-красной, фиолетовой и зеленой, зависит, вероятно, от радиоактивности минерала [38]. Блеск смолистый. Плотность минерала с возрастанием содержания тория увеличивается от 4,8 до 5,3. Твердость 5—5,5.

Показатель преломления для кристаллов Норвежского монацита [39]:

Источник света — пламя	Li	Na	Tl	Sr
N_p	1,7882	1,7838	1,7997	1,8144
N_g	1,8388	1,8252	1,8522	1,8658

Очень сильное двупреломление у минерала остается после прокаливания [40].

Монацит очень устойчив против химического воздействия: разлагается полностью только концентрированной серной кислотой при нагревании или расплавленной щелочью. При температуре паяльной трубки не плавится, но становится серым и при смачивании H_2SO_4 окрашивает пламя в голубовато-зеленый цвет. С бурой дает в горячем состоянии желтое, по охлаждении бесцветное стекло. Состав монацитов отдельных месторождений характеризуется данными табл. 1.

Основную часть монацита составляют легкие р. з. элементы, связанные с фосфорной кислотой. Содержание тяжелых р. з. элементов обычно невелико [219]. Оно не превышает 5,08%. Относительное соотношение легких р. з. элементов таково, что сумма La, Pr, Nd, Sm приблизительно равна или немного больше, чем содержание церия. Отступление от этого положения имеется лишь для образцов монацитов Восточной Сибири. В этих монацитах содержание церия на 10% больше, чем сумма всех р. з. элементов, как показывают следующие количественные рентгеноспектральные данные при точности $\pm 20\%$ определяемой величины (%).

Монацит	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Ho_2O_3	Y_2O_3	ThO_2
Образец 1	12	54	2	18	10	1	2	0,1	0,9	14,90
Образец 2	12,5	54	2	16	11	1,5	2	0,3	0,9	0,26

Они различаются значительно по содержанию ThO_2: образец 1 монацита содержит 14,90%, образец 2 монацита всего лишь 0,26% ThO_2[42]. Такое же соотношение в монаците из бериллевых месторождений (%): Y_2O_3—1,6, Ce_2O_3—51,8, $(La, Pr, Sm)_2O_3$ — 20,4, Nd_2O_3—17,1.

Изучены интенсивности линий рентгеновских спектров для установления распределения отдельных р. з. элементов:

	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
Относительная интенсивность	6	5	3—5	3	1—2	1	1

Отношение отдельных элементов: Ce : Pr=8 : 1, Nd : Pr=3 : 1, Ce : Nd=2 или 3 : 1, Nd : Sm=3 : 1.

Эти данные согласуются с работой Протопопова по рентгеноспектральному исследованию смеси р. з. элементов из монацита Северной Карелии [58], где приводится следующий состав смеси р. з. элементов (%):

Таблица 1

Состав монацитов различных стран

Страна		Уд. вес	$CaO+MgO$	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$La_2O_3+Di_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2	P_2O_5	Sc_2O_3
Норвегия	[41]	5,15	0,69	—	1,13	29,20	26,26	3,82	9,57	27,55	1,86
		4,89	0,84	0,22	0,36	32,52	29,41	2,04	4,54	28,62	1,51
		5,12	1,19	0,18	0,42	30,58	29,21	0,78	7,14	28,94	1,32
СССР, Урал	[41]	5,01	0,55	0,13	0,26	31,31	31,86	0,52	5,55	27,32	1,37
Сибирь	[42]	4,57	0,52	1,16	4,32		56,52		0,26	23,63	
" "	[43]	5,29		0,06	0,14	32,16	27,30	1,21	9,74	25,84	2,91
" "	[42]	4,97	1,33	1,25	4,20		49,85		14,90	22,24	
" Кавказ	[54]	5,18	0,36	—	—	36,17	21,29	7,69	0,01	29,39	п.п.—0,2
Чехословакия	[44]	—	0,41	—	1,32	31,05	26,64	4,02	5,85	27,57	1,46
Финляндия	[46]	5,16	0,39	—	0,68	31,63	29,68	2,86	5,65	26,81	1,22
Швеция	[41]	5,125	0,88	—	0,75	29,62	26,43	2,54	10,39	26,59	2,16
Индия, Цейлон	[45]		0,20	0,17	1,50	31,90	28,00	0,46	10,22	26,82	0,90
"	[45]	5,23	0,41	0,17	0,81	27,37	30,13	2,14	10,29	27,67	1,03
"	[45]	5,47	0,1	0,29	1,13	20,65	21,63	0,94	28,20	20,20	6,09
Индия, Траванкоре	[225]	—	—	—	—	61,11		—	8,65	26,5	—
Бразилия	[47]	5,01	0,20	0,84	1,79	32,14	25,99		10,05	25,31	2,63
"	[45]	—	0,21	0,10	0,97	62,12		0,80	6,06	28,50	0,75
Канада	[48]	5,23	1,58	—	1,07	24,80	26,81	4,76	12,60	26,86	0,91
"	[49]	—	0,35	—	0,08	57,26		4,66	7,32	27,86	1,54
Мадагаскар	[50]	5,16	0,12	0,32		—	62,33	—	9,05	27,20	0,52
Япония	[51]	5,17	—	—	—	21,08	31,27	3,53	11,06	27,52	2,98
Австралия	[52]	5,00	—	3,11	—	36,64	30,21	—	1,23	25,09	3,21
"	[53]	5,12	—	0,23		35,70	30,73	—	1,63	28,20	0,49
"	[224]	—	—	—	—	43,48	57,5	65,1	—	—	—
США	[55]	—	—	0,04	0,90	16,30	34,70	1,10	18,60	24,04	2,70
"	[56]	—	—	—	—	31,38	30,88	—	6,49	29,28	1,40
"	[57]	5,01	0,20	—	0,71	64,48		3,48	1,67	27,72	0,96
Калифорния	[222]	—	—	—	—	36,19	31,64	1	3,01	29,23	—
Португалия (Мозамбик)	[223]	5,22	2,25	0,12	1,04	24,30	25,34	1,53	9,84	27,35	5,76
Корея	[226]	—	—	—	—	25,1	37,14	—	—	—	—
Уругвай	[227]	—	—	—	—	22,19	22,23	3,84	—	—	—

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
7	46	5	24	7	—	—
		89				

Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Y_2O_3
2	5	?	?	?	—	4,2

Однако эти данные оспариваются работой Боровского и Герасимовского (см. стр. 97).

Как видно из данных табл. 1, каждый образец монацита содержит двуокись тория. Наличие тория в монаците привело к широкому обсуждению вопроса о форме его существования. Одни исследователи склонны были считать, что он находится в форме примешанного к монациту силиката тория—торита $ThSiO_4$, другие утверждали, что в монаците он частично связан с фосфорной кислотой [59].

В первом случае соотношение содержания ThO_2 и SiO_2 должно быть равно единице и, как видно из табл. 2, это соотношение во многих случаях имеет место, однако имеются случаи также, когда это соотношение резко нарушается.

Таблица 2

Отношение $TR_2O_3 : P_2O_5$ и $ThO_2 : SiO_2$ в монацитах различных стран [11]

Название страны	$TR_2O_3 : P_2O_5$	$ThO_2 : SiO_2$	ThO_2, %
Норвегия	1:1,06	1:0,89	9,57
»	1:1,03	1:1,53	4,54
»	1:1,10	1:0,81	7,14
СССР, Урал	1:1	1:1,11	5,55
СССР, Сибирь	1:0,99	1:1,11	9,74
Финляндия	1:0,96	1:0,93	5,65
Швеция	1:1,04	1:0,91	10,39
Индия, Цейлон	1:1,04	1:0,43	10,29
Индия, Цейлон	1:1,08	1:0,94	28,20
Бразилия	1:1,05	1:0,57	6,06
Канада	1:1,02	1:0,93	7,32
Мадагаскар	1:1	1:0,25	9,05
США	1:1,07	1:0,63	18,60
США	1:0,93	1:2,3	1,67

Сравнение ионных радиусов Ce^{3+} (1,18 Å) и Th^{4+} (1,10 Å) дает возможность сделать заключение о вероятности замещения церия в кристаллической решетке монацита торием. В то же время ион SiO_4^{4-} может быть изоморфно замещен ионом PO_4^{3-}. На основании этих соображений может быть сделано заключение о возможности образования в монаците смешанных кристаллов торита с фосфатом церия.

Следует отметить, что, как правило, увеличение содержания тория в монаците приводит к повышению удельного веса минерала. Последнее наглядно иллюстрируется данными табл. 1.

Монацит относится к радиоактивным минералам. Его радиоактивные свойства изучались многими исследователями [30, 60] и объясняются наличием в нем тория и небольших количеств урана [61]. Наличие радиоактивного распада в минерале доказано также путем выделения при нагревании гелия [30, 62], содержание которого на 1 *г* минерала составляет от 0,2 до 2,4 *см*^{3}. Содержание гелия в индийском монацитовом песке колеблется в пределах 0,76—0,903 *см*^{3}/*г* [221]. Возраст монацита, рассчитанный на основании его радиоактивности, соответствует 277.10^6—1850.10^6 лет [63, 64, 239].

По данным Хлопина и Владимировой, для монацитов из пегматитовых жил северной Карелии возраст рассчитывается в 300 млн. лет [65], а из пегматитов Слюдяного района 65—600 млн. лет [239].

Монацит является зачастую акцессорной составной частью многих горных пород: гранитовых сиенитов, нефелиновых сиенитов, диоритов, присутствует в пегматитовых жилах, в метаморфических породах, например гнейсах, скопляется в небольших количествах в россыпях, районы которых иногда им очень богаты. Встречается во Франции, Швейцарии, Норвегии, Индии, Южной Африке, Бразилии, США, Канаде и других странах. В СССР в пегматитовых Карельской АССР, Урала, Алтая, Восточной Сибири [37,66], Средней Азии [67]. Россыпи, обогащенные монацитом, называются монацитовым песком, имеют промышленное значение для получения р. з. элементов. Этот песок широко распространен в США, Индии, Восточной Сибири, Канаде, Конго, на о. Цейлон, Мадагаскаре и Уругвае [68—71, 274].

Флоренсит Ce, Al-фосфат, содержащий воду, встречается в песках Минаж Жераиж, Бразилия. Тригональной системы кристаллы. Уд. вес 3,586. Твердость 5. Сильно двулучепреломляет. Оптически положителен. *No* 1,680, *Ne* 1, 685. Неплавкий. Цвет бледно-желтый. Состав (%):

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	SiO_2	P_2O_5	H_2O
1,31	32,28	0,76	28,00	0,48	25,56	10,87

Он изоморфен с гамменитом и стронциевым амонитом [72].

Штипельманит (Y, Yb, Zr, Ca) $PO_4 \cdot AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3$—кристаллы ромбоэдрической системы с соотношением осей a : c=1 : 1,272, γ =91°43′. Постоянная решетки *a* 9,54 А. Состав (%):

CaO	Al_2O_3	ZrO_2	P_2O_5	$(Y,Yb)_2O_3$	SiO_2	H_2O
0,50	30,83	1,12	26,94	29,25	0,29	11,07

Средний молекулярный вес окисей р. з. элементов 326, высокое значение его указывает на обогащение тяжелыми р. з. элементами и, вероятно, отношение Y : Yb ~ от 100 : 1 до 40 : 50.

Свойства этого минерала близки к флоренситу. Он почти бесцветный, в толстом слое слабо-винно-желтый. Показатель преломления *Np* 1,695, *Nm* 1,705 [73].

Гарттит (Sr, Ca, Ce^{3+})$O{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}P_2O_5{\cdot}SO_3{\cdot}5H_2O$ с 1% легких р. з. элементов. Уд. вес 3,14. Оптически одноосный с положительным удлинением. Вероятно, гексагональной системы. По-видимому, является изоморфной смесью гамлинита $SrAl_3(OH)_7P_2O_7$ и стронциевого алунита $SrAl_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ [74].

Горсейксит (Ba, Ca, Sr, Ce^{3+})$O{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}P_2O_5{\cdot}5H_2O$ с 1,5—2% легких р. з. элементов встречается в алмазоносных песках Минаж Жеранжа, Бразилия. Микрокристаллический, в виде галек. Белой, бурой или красной окраски [74, 75].

Бритолит $H_2NaCa(Ce)_6PS(OF)_{24}$—сложный силикат и фосфат кальция и р. з. элементов. Ромбической системы с отношением осей $a:b:c$=0,620:1:0,423 [76] или гексагональной системы с отношением осей $a:c$=1:0,724 [77]. Постоянные решетки a 9,61 и c 7,02 А [78]. Окраска белая, блеск жирный до стеклянного. Оптически отрицательный (двуосный), слабо двупреломляет. *Np* 1,772, *Nm* 1,775, *Ng* 1,777. Твердость 5,5. Уд. вес 4,446, рассчитанный из рентгенографических данных 4,49. В пламени паяльной горелки не плавится. Растворяется полностью в кипящей разбавленной соляной кислоте [79]. Встречается в нефелиновых сиенитах южн. Гренландии в виде маленьких до 1 *см* длиной призм.

Состав (%):

CaO	$(Ce)_2O_3$	SiO_2	P_2O_5	F
11,28	60,54	16,77	6,48	1,38

Эрикит в основном силикат и фосфат легких р. з. элементов состава (%):

Na_2O	CaO	Al_2O_3	$(Ce)_2O_3$	ThO_2	SiO_2	P_2O_5	H_2O
5,63	1,81	9,28	40,51	3,62	15,12	17,78	6,28

Встречаются в нефелино-сиенитовых пегматитах южной Гренландии в сростках с другими минералами. Ромбической системы псевдоморфные призмоподобные кристаллы с состношением осей $a:b:c$=0,5735:1:1,5780. Окраска желто-бурая или желто-зеленовато-бурая. Твердость 5,5—6. Уд. вес 3,493. В пламени паяльной горелки оплавляется по краям, образуя белую эмаль. Растворяется в кислотах без выделения желатинообразного осадка кремневой кислоты [81].

Эрикит $CaO.MgO.6(Ce, Y)_2O_3.6P_2O_5.2SiO_2.15H_2O$. Эрикит Ловозерских тундр встречается в кристаллах или зернах, размером 0,2—0,7 *см*. Кристаллы призматического облика (рис. 4), несовершенные. Спайность отсутствует. Цвет бледно-желтовато-зеленый. Черта такого же цвета. Блеск на гранях перламутровый. Твердость между 2 и 3. Излом неровный, землистый. Уд. вес 3,774—3,793. По-видимому, одноосный и положительный. Показатель преломления N 1,70—1,73. Неплавкий. При нагревании в запаянной трубке выделяет воду. В кислотах HCl, HNO_3 и H_2SO_4 растворяется.

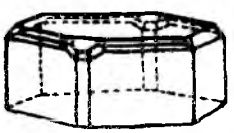


Рис. 4. Кристалл эрикита.

Состав эрикита Ловозерских тундр (%):

Na_2O	MnO	MgO	SrO	CaO	ThO_2	$(Ce, Y)_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	Nb_2O_5
1,05	0,12	0,98	0,90	1,16	0,32	55,96	0,23	0,30	0,95

P_2O_5	SiO_2	CO_2	H_2O
2,31	3,42	1,16	7,39

Сравнивая Гренландский эрикит и эрикит Ловозерских тундр, можно видеть, что в первом имеются примеси к основному минералу. Спектроскопически в эриките Ловозерских тундр обнаружены: La, Ce, Pr, Ho, Tb и Nd [80].

Беловит $(Sr, Ca, Na, Ce)_{10}[P_6O_{24}][OH, O]_2$ является фосфатом стронция и р. з. элементов медово-желтого цвета. Встречается в виде шестигранных призматических кристаллов до 2 *см*.

Спайность несовершенная, по призме. Излом неровный, хрупкий. Твердость 5. Уд. вес 4,19. Блеск стеклянный. Оптически одноосный, отрицательный N_o 1,660, N_e 1,640.

Он легко разлагается разбавленными азотной и соляной кислотами.

Постоянные элементарной ячейки: a 9,62, c 7,12 А и $c:a$=0,74.

Количественное соотношение легких р. з. элементов:

Ce : La : Nd : Pr=0,6:1 : 0,5 : 0,2, т. е. (%): Ce_2O_3 6,75; La_2O_3 11,25; Nd_2O_3 5,62 и Pr_2O_3 2,25.

Состав:

Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	BaO	TR_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5
3,60	0,20	0,16	5,23	33,60	0,96	24,00	0,60	28,88

SiO_2	SO_3	H_2O
0,20	1,12	0,89

Встречен в виде линзовидного тела в пегматите. Вмещающая порода—нефелиновый сиенит, сложенный до 50% микроклином, до 30% нефелином и до 15% эгирином [120].

АРСЕНАТЫ

Собственные мышьяковые минералы р. з. элементов отсутствуют, но известны арсенаты кальция и марганца, например ретциан (Швеция), содержащий до 10% р. з. элементов (главным образом тяжелых). Этот минерал имеет кристаллы ромбической системы с соотношением осей $a:b:c$=0,441:1:0,727. Твердость 4. Уд. вес 4.15. Неплавкий. Цвет от шоколадного до каштанового. Оптически положителен. N_p 1,777, N_m 1,788, N_g 1,800 [35].

НИОБАТЫ. ТАНТАЛАТЫ. ТИТАНОНИОБАТЫ

Группа пирониобатов и пиротанталатов

Минералы этой группы имеют общую формулу $X_3 Z_4 O_{14}$, где X=Na, Ca, Fe^{2+}, Pb, Th^{4+}, U^{4+}, Y^{3+}; Z=Nb, Ta, Ti, и могут быть изоморфными смесями компонентов $Me^{I}_4 Nb_2 O_7$, $Me^{II}_2 Nb_2 O_7$, $Me^{III}_4 (Nb_2 O_7)_3$ и $Me^{IV} Nb_2 O_7$ [82].

Самарскит—сложный пирониобат железа, иттрия и урана, $Me^{II}_3 Me^{III}_2 (Nb, Ta)_6 O_{21}$, где Me^{II}—Fe, Ca, UO_2 и т. д. и Me^{III}—р. з. элементы, или по другим данным $Me^{II}_3 [(Nb, Ta) O_4]_2 . 2 Me^{III} (Nb, Ta) O_4$. $Me^{IV} (Nb, Ta)_2 O_7$, где Me^{II}—Fe, Mn, UO_2, Ca, Mg и т. д., Me^{III}—р. з. элементы и Al и Me^{IV}—U^{4+} и Th^{4+} [253] или (Y, Er, Ce) (U^{4+}, Fe^{2+}) $(Nb, Ta)_2 O_6$ [247]. Он был назван в честь В. Е. Самарского и впервые найден на Урале. Он сыграл существенную роль в открытии целого ряда р. з. элементов. Кристаллы самарскита ромбической системы с соотношением осей $a:b:c$=0,5456:1:0,5178 [35]. Прямоугольные призмы с преобладанием *a* (100), *b* (010) и *c* (101) (рис. 5), спайность по *b* несовершенная. При нагревании в запаянной трубке растрескивается, светится и становится черным [77]. В пламени паяльной горелки сплавляется по краям в черное стекло. Минерал очень хрупкий, с раковистым изломом. Твердость 5,6. Уд. вес 5,6—5,8. Блеск стеклянный до смолистого. Черта темно-красновато-бурая. Кристаллы почти непрозрачны. *N* 2,21 [35]. При нагревании в вакууме и при сплавлении с $KHSO_4$ выделяет гелий, относится к радиоактивным веществам [30, 62]. Рассчитанный на основании отношения Pb/U возраст соответствует 1900 млн. лет.

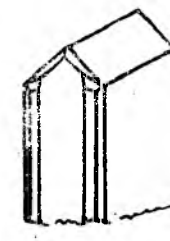


Рис. 5. Кристалл самарскита.

С фосфорнокислой солью дает изумрудно-зеленый перл. С содой дает реакцию на Mn. Разлагается сплавлением с $KHSO_4$ с образованием желтого сплава, который выделяет при обработке соляной кислотой танталовую кислоту и при кипячении с цинком образует синюю окраску. В тонком порошке хорошо разлагается конц. H_2SO_4 и при обработке раствора металлическим цинком или оловом появляется синяя окраска. Минерал хорошо разлагается плавиковой кислотой [83].

Состав различных образцов самарскита представлен в табл. 3. Данные этой таблицы показывают, что основную массу р. з. элементов минерала составляют иттрий и тяжелые р. з. элементы, среди которых тербий занимает не последнее место [109], содержание же легких р. з. элементов очень мало.

Для минерала характерно неустойчивое метамиктное состояние, которое переходит в кристаллическое, как показывает термографи-

ческое изучение, в диапазоне температур 640—760° и реже 800° [247, 251].

Распространен минерал в красновато-буром полевом шпате с эшинитом и колумбитом в СССР на Урале [90] и в Забайкалье [91]. Кроме того, в Норвегии [84], Индии [92], Мадагаскаре [93], Швеции [94, 254], США [95, 96], Канаде [86], Мексике [96—98] и т. д. Взаимное прорастание самарскита и колумбита в виде минерала онкеродита встречается на Урале [99]. Встречается также в Норвегии и на о. Борнео. Образец с о. Борнео имеет следующий состав [100] (%):

$Nb_2O_5+Ta_2O_5$	SiO_2	ThO_2+ZrO_2	UO_2+UO_3	$Cl_2O_3+La_2O_3$
50	3	Менее 5	15	10

$FeO+Fe_2O_3$	CaO	PbO	K_2O+Na_2O	H_2O	Al_2O_3
5	3	2	Менее 1	Менее 10	1

Хвельмит — Ca, Fe, Y, U-оловотанталониобат, встречающийся в гранитопегматитах Швеции. Шероховатые, псевдоромбические кристаллы. От темно-бурого до черного цвета. Соотношения осей a:b:c=0,465:1:1,026. Кристаллы оптически положительны; одноосные *No* 2,3, *Ne* 2,4 с сильно выраженным плеохроизмом. Плотность 5,26—5,82. Твердость 5. Состав (%):

CaO	MgO	MnO	FeO	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	SnO_2	WO_3	UO_2
4,26	0,26	3,32	0,06	1,07	5,19	6,56	6,56	4,87
4,05	0,45	5,68	2,41	0,48	1,81	4,60	0,28	4,51

Ta_2O_5	Nb_2O_5	H_2O
62	42	3,26
54,52	16,35	4,57

Минералу приписывается общая формула $4MeO \cdot Me_2O_5 \cdot 2H_2O$ [101].

Иттротанталит [92]—Fe, Y, U-пироніобат—смесь изоморфных $(Ca, Fe)_2(Ta, Nb)_2O_7$ с $Y_4[(Ta, Nb)_2O_7]_3$ и $(U, Th)(Ta, Nb)_2O_7$. Кристаллы ромбической системы в виде призм с соотношением осей $a:b:c=0{,}5412:1:1{,}1330$. Спайность по *b* (010) очень неясная. Блеск полуметаллический до стеклянного и жирного. Непрозрачный до слабо прозрачного. Черта серая до бесцветной. Цвет черный, бурый, буро-желтый до соломенно-желтого. Оптически изотропен, N 2,15. Твердость 5—5,5. Уд. вес 5,425—5,92 [101]. Минерал радиоактивен [102]. Элементарная ячейка состоит из 8 мол. и имеет постоянную решетки *a* 10,533 А [235].

Состав пяти образцов минерала приводится в табл. 4.

Минерал распространен в Швеции [104, 107, 254], Норвегии [84], США [101, 108] и в других странах [98, 235, 255].

Плюмбониобат—Pb, Y, U-пироніобат [103] представляет изоморфную смесь $Me_2Nb_2O_7$, где Me — Fe, Pb, Ca, UO_2, $Me_4(Nb_2O_7)_3$, где Me — (Y), Al и др. Распространен в Германии в гранитных пегматитах. Анализ образца минерала показал следующий состав (%):

CaO	MnO	FeO	PbO	Al_2O_3	$(Y)_2O_3$	ThO_2	SnO_2	UO_2	TiO_2
3,05	0,11	5,70	7,62	0,28	14,26	0,06	0,15	13,72	1,20

Ta_2O_5	Nb_2O_5	$N+He$	CO_2	H_2O
1,18	46,15	0,2	0,19	6,38

Таблица 3

Состав образцов самарскитов различных стран в %%

Компонент	Наименование страны										
	Индия [249]	Норвегия [84]	СССР Урал [87]	СССР Волга [88]***)	СССР Кавказ [54]	Канада [86]	Нью-Мексико [85]*),**)	Австралия [89]	Бразилия [250]	Япония [260]	Норвегия [252]
Уд. вес	—	—	—	—	4,955	4,738	—	—	—	4,84—5,7	5,586
Na_2O	—	0,76	0,28	—	0,60	—	—	—	—	—	—
K_2O	—	0,08	0,21	—	—	—	—	—	—	—	1,0
CaO	1,10	4,30	0,51	4,4	5,32	7,56	4,22; 2,98	2,11	2,1	1,38 2,30	2,5
MgO	—	0,13	0,40	—	—	0,02	—	0,51	—	0,21 - 0,38	сл.
BaO	—	0,38	—	—	—	—	ZnO	—	—	—	—
BeO	—	0,30	—	—	—	0,26	2,98; 0,04	—	—	сл. 0,47	—
PbO	2,22	0,77	0,15	—	—	0,44	0,43; 0,11	0,54	0,66	—	—
MnO	—	0,86	0,69	—	2,67	0,04	0,89; 0,59	0,43	—	1,79—2,34	—
FeO	9,1	4,40	11,15	4,5	—	0,21	—	—	11,6	—	4,8
Al_2O_3	—	0,36	0,19	3,6	—	0,16	3,27	0,48	—	0,87—3,08	0,5
Fe_2O_3	—	—	2,13	—	11,10	7,67	5,85; 1,36	—	—	5,46 - 8,74	—
Ce_2O_3	1,20	0,89	0,25	1,4	15,17	1,68	—0,31	CeO_2 0,38	9,2	15,22—19,53	18,1
Y_2O_3	16,9	9,07	21,20	10,40	5,08	11,38	17,64; 37,89	4,93			
WO_3	—	—	1,41	—	1,33	—	—	—	—	4,69—6,65	сл
UO_2	8,4	9,66	—	U_3O_8	U_3O_8	9,00	4,85; 1,88	U_3O_8	9,6	7,42—11,34	5,6
UO_3	—	6,78	11,23	13,7	10,42	1,67	7,67; 1,10	10,42	—	—	—
ThO_2	1,98	2,51	1,73	2,5	0,32	3,34	1,58; 1,10	—	—	0,7—1,43	1,8
ZrO_2	—	0,62	1,03	—	4,4	0,02	—	—	—	1,08—4,78	—
TiO_2	—	—	0,68	1,1	—	2,50	4,29; 1,38	0,20	3,20	2,56—4,68	0,8
SnO_2	—	0,57	0,79	—	0,08	1,49	—	3,36	—	—	сл.
Ta_2O_5	57,4	10,70	11,18	3,90	—	2,54	7,27; 1,19	2,66	—	—	—
Nb_2O_5		38,38	32,02	46,05	57,4	43,32	41,39; 41,29	50,54	29,8	35,87—43,12	55,0
SO_2	—	1,82	0,12	1,11	—	—	—	2,40	—	1,53—1,90	1,50
H_2O	0,87	6,54	1,22	—	0,40	3,64	2,06; 3,27	7,88	—	4,17 - 6,40	6,20

*) Сильно радиоактивный, возраст 300 млн. лет.
**) Сильно радиоактивный, возраст 150 млн. лет.
***) Остальные составные части около 1%.

Основными тяжелыми р. з. элементами наряду с иттрием являются гадолиний, иттербий, диспрозий, гольмий и эрбий; кроме того, большое количество самария.

Минерал аморфен. Окраска от темно-бурой до черной. Излом раковистый. Способен к метамиктизации. Твердость 5—5,5. Уд. вес 4,801—4,813.

Таблица 4

Состав иттротанталита образцов различных стран в %

Компонент	Наименование страны				
	Япония [260]	Норвегия [103]	Швеция [104]	Австралия [105]	о. Цейлон [106]
Na_2O	—	0,85	0,75	—	следы
K_2O	—	1,10	0,08	—	
CaO	0,08	2,42	2,72	2,18	1,89
MgO	0,13	0,15	0,19	—	—
BeO	—	0,58	—	—	—
PbO	—	0,30	—		—
MnO	3,89	1,01	—	0,87	0,21
FeO	5,81	7,61	0,50	—	3,41
Al_2O_3	2,18	—	1,36	—	—
$(Ce)_2O_3$	5,98	0,92	4,12	0,94	3,72
$(Y)_2O_3$	18,61	16,01	16,12	31,38	17,85
UO_2	4,11	4,48	0,67	1,18	6,06
ThO_2	2,45	0,81	0,68	1,02	1,52
ZrO_2	—	2,96	0,1	—	следы
SiO_2	1,24	0,61	2,34	—	—
WO_3	—	2,02	0,80	—	следы
Ta_2O_5	40,40	37,26	60,38	55,51	40,58
Nb_2O_5	14,25	17,75	3,13	2,15	14,96
TiO_2	0,36	2,63	0,26	2 20	—
H_2O	0,19	1,16	—	—	0,12
Сред. ат. вес	—	101	104,6	—	—
Уд. вес	—	5,86	—	6,6	—

Ишикаваит $10Me^{II}O.\ Me_2^{III}O_3.6(Nb, Ta)_2O_5$, где Me^{II}—Fe, Ca Mg, Mn, UO_2 и Me^{III}—р. з. элементы. Распространен в Японии. Табличкообразные кристаллы, ромбической системы с соотношением осей $a : b : c = 0{,}9451 : 1 : 1{,}1172$. Окраска черная. Черта темно-бурая. Блеск жирный. Непрозрачный. Твердость 5—6. Уд. вес 6,2—6,4. Сильно радиоактивный. Состав (%):

CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	$(Y_2O_3$	UO_2	SnO_2	TiO_2	SiO_2
0,86	1,07	0,40	11,78	0,87	8,40	21,88	1,20	0,21	0,30

Nb_2O_5	Ta_2O_5	H_2O
36,80	15,00	0,89

Отличается от самарскита большим содержанием урана и малым содержанием редкоземельных элементов [110].

Кочелит—Y, Zr-ниобат. Маленькие цирконоподобные бурые или желтые кристаллы встречаются вместе с титанистым железняком, фергюсонитом, монацитом, ксенотимом. Состав образца, загрязненного плавиковым шпатом (%).

CaO	Al_2O_3	$(Y)_2O_3$	SiO_2	ZrO_2	ThO_2	Nb_2O_5	UO_2	FeO	H_2O
2,10	1,41	17,22	4,49	12,81	1,23	29,49	0,43	12,48	6,52

Минерал изучен неполно, приведенный состав также не дает полной характеристики [111].

Писекит — титанониобат урана и р. з. элементов. Призматические кристаллы, напоминающие монацит, с которым, вероятно, псевдоморфны. Бывает и аморфным. Цвет желтый до черного. Излом раковистый. Изотропный. Радиоактивен. Твердость 5,5—6. Уд. вес 4,032. Находится в метамиктном состоянии. Распространен в пегматитах Чехословакии [35].

Гидроксофторониобаты (группа пирохлора)

Пирохлор является наиболее типичным минералом этой группы, характеризующейся общей формулой $X_2\ Z_2(O, OH, F)_7$, где X—Na, Ca, Ce^{3+}, Y^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}; Z—Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+} и Fe^{3+}. Это кристаллы кубической системы с постоянной решетки a 10,331 А, пространственная группа O^7h, в элементарной ячейке каждый катион окружен 6 O и 2(OH, F) [82]. U, Th и Ce замещают в решетке минерала Na [270]. Окраска темная или красновато-бурая, на свежем изломе почти черная. Непрозрачный. Склонен к метамиктозу. При накаливании буровато-черного метамиктизированного пирохлора до 900° окраска переходит в желтую, минерал становится прозрачным и переходит в кристаллическое состояние. Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
4,20	—	15,94	0,19	10,03	7,30	—	—
3,44	1,41	16,75	—	4,20	3,99	—	—
3,35	0,87	14,05	—	2,52	2,16	3,17	0,56

ZrO_2	ThO_2	TiO_2	Nb_2O_5	F	H_2O	уд. вес	
—	—	13,52	47,13	2,90	1,39	4,228	[114]
2,90	0,41	3,70	58,83	4,84	0,78	—	[115]
3,85	4,28	8,32	56,01	2,77	—	4,354	[87]

Распространен в пегматитовых жилах Норвегии, в нефелиносиенитах Швеции, Урала, Кавказа, Украины и Бразилии [87, 115, 116].

Шетелигит $(Ca, Fe, Mn, Y)_2 (Sb, Ti, Ta, Nb, W)_2 (O, OH)_7$ распространен в плагиоклаз-кварцевых пегматитах Норвегии в контакте с альбитом, эвксенитом, монацитом, биотитом, мусковитом, ильменитом, магнетитом, висмутовым блеском, тортвейтитом, турмалином и микроклином.

Состав минерала (%):

CaO	FeO	MnO	$(Y)_2O_3$	Sb_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	WO_3
10,37	1,88	6,19	6,0	7,77	18,73	8,65	20,0	5,0

Кристаллическая структура неизвестна. Окраска черная, под микроскопом красно-бурый, прозрачный. Излом неровный. Твердость 5,5. Уд. вес 4,74 [112].

Эшвегеит $5Y_2O_3 \cdot 10TiO_2 \cdot 6(Ta, Nb)_2O_5 \cdot 7H_2O$ распространен в Бразилии. Согласно аналитическим данным, имеет состав (%):

FeO	$(Y)_2O_3$	ThO_2	UO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	H_2O
2,05	27,28	0,57	1,9	18,75	25,17	21,58	3,09

Окраска темно-серая с красным оттенком, в тонком слое темно-красная. Оптически изотропен N 2,15—2,20. Твердость 5,5. Уд. вес. 5,87 [113].

Хлопинит $(Fe, Y, U)_4 (TiO_3)_3 (Nb, TaO_4)_5 (OH)$ — черный минерал, в тонких пластинках в проходящем свете бурый. Изотропный. Уд. вес 5,24. N—1,768. Сильно радиоактивный. Распространен в Забайкалье наряду с монацитом и полевым шпатом.

Смесь р. з. элементов состоит главным образом из окиси иттрия (%): Y_2O_3—14,4, Ce_2O_3—0,03, Nd_2O_3—0,40, $Sm_2O_3 \sim 0{,}50$, $Gd_2O_3 \sim 0{,}8$, $TbO_3 \geqslant 0{,}03$, $Dy_2O_3 \sim 0{,}80$, $Er_2O_3 \sim 0{,}3$, $Yb_2O_3 \sim 0{,}60$ и Sc_2O_3 — 0,9—1,10 [117, 118].

Коппит—пирониобат Ce, Ca, Fe и других отличается от пирохлора по содержанию двуокиси титана и легких редкоземельных элементов. Ему приписывается состав $(Ca, Ce, Na, K)_2 (Nb, Ta)_2O_6 (O, OH, F)$ или в процентах:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	$(Ce)_2O_3$	Nb_2O_3	TiO_2	F
4,82	0,44	16,61	1,62	—	3,01	10,48	61,64	0,52	—
2,89	1,64	15,88	0,27	0,01	9,73	9,83	56,48	0,75	1,53

Мелкие коричневые додекаэдры. По структуре аналогичен пирохлору, постоянная решетки a 10, 376 Å [119].

Мариньякит — разновидность пирохлора, распространенная в пегматитах США, состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2
0,52	0,57	4,10	0,16	0,02	0,50	13,33	5,07	0,20

TiO_2	SiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	H_2O
2,88	3,10	55,22	5,86	6,40

Кристаллизуется в виде октаэдров правильной системы. Окраска желто-бурая или красно-бурая. Твердость 5—5,5. Уд. вес 4,13 [121].

Гетчеттолит $(Ca, Na, Fe)_2 Ta_2 (O, OH, F)_2$ широко распространен и содержит р. з. элементов, в основном тяжелых, 0,5—1,5%. Правильной системы кристаллы с постоянной решетки a 10,381 А, октаэдры, окрашенные в желтый,

бурый до черно-бурого цвета. Минерал обладает резко выраженной склонностью к метамиктозу. Уд. вес кристаллического 6,0, волокнистого—5,99 и метамиктизированного—5,27—5,44. Твердость 4,5—5,5. Состав (%):

Na_2O	K_2O	MgO	(Ca, Sr)O	PbO	MnO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	B_2O_3
0,72	0,21	0,27	7,49	0,36	0,51	0,92	0,55	1,07	0,42
2,86	0,29	1,01	11,80	—	—	0,29	0,17	0,23	—
3,26	0,64	0,34	10,48	—	—	2,77	0,50		—

UO_2	SiO_2	SnO_2	ThO_2	ZrO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	F	H_2O
4,03	0,13	0,28	0,26	0,30	1,07	2,65	72,38	—	5,94
1,59	—	1,05	—	—	—	7,74	68,43	2,85	1,12
4,21	—	—	—	—	1,58	—	73,72	—	2,72

Минерал распространен главным образом в гранитопегматитах Норвегии, Швеции, Гренландии, Австралии и Африки [122].

Хальколампирит (Na, Ca, Ce, Zr) $Nb_2O_6F_2$—правильной системы кристаллы темно-серой окраски, непрозрачные, дают серую, подобную золе черту. Изотропный, N 1,87. Твердость 5,5. Уд. вес 5,2. Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	ZrO_2	TiO_2	SiO_2	Nb_2O_5
3,99	0,38	9,08	0,44	1,87	3,41	5,71	0,52	10,86	59,65
				F	H_2O				
				5,06	1,79				

Распространен в Гренландии в контакте с цирконом, альбитом и другими минералами [123].

Эндейолит аналогичен хальколампириту, но предполагается частичное замещение фтора гидроксильной группой. Кристаллы темно-бурой окраски, дают желтовато-серую черту. Поверхность кристаллов имеет металлический или стеклянный блеск. Оптически изотропный. Твердость 4. Уд. вес 3,44. Состав (%).

Na_2O	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	Nb_2O_5
3,58	0,43	7,89	0,37	2,81	4,43	0,76	3,78	11,48	59,93
				F	H_2O				
				0,69	4,14				

Распространен в Гренландских сиенитах в виде отдельных кристаллов или корочек на эгирине, лейкосфене и др. минералах [123].

Ортониобаты (группа фергюсонита)

Фергюсонит (Y) (Nb, Ta) O_4 открыт одним из первых минералов р. з. элементов [124]. Тетрагонально-пирамидальные кристаллы с a 7,74 Å, c 11,31, c/a=1,46. Минерал имеет, по более новым данным, моноклинную структуру с постоянными решетки a 5,05, $в$ 10,88—10,89 и c 5,24—5,27 $кх$, β 85°06′—85°30′ [259, 262]. Элементарная ячейка содержит 8 молекул. Возможны пространственные группы: C^1_4h, C^2_4h, C^3_4h, C^4_4h. Окраска кристаллов от бурой до

черной. Черта бледно-коричневая. Уд. вес колеблется в зависимости от содержания воды между 4 и 6. Твердость 5,5—6. Спайность неясная. Излом неясно-раковистый. Минерал очень хрупкий. Блеск на поверхности матовый, в изломе алмазно-стеклянный и полуметаллический. Сильно двулучепреломляет, оптически одноосный, отрицательный с ясным плеохроизмом. Оптическая активность зависит от состояния: лучепреломление выше в метамиктизированном состоянии, которое для минерала характерно, чем в кристаллическом. Термические свойства фергюсонита для различных образцов значительно отличаются. Однако все образцы имеют один или два экзотермических эффекта: один наиболее резковыраженный эффект в интервале 575—720° и второй—в температурном интервале 465—980° [247, 265], по другим данным, при 320 и 720° [266]. N 2,19. Состав различных образцов (%):

Образец		CaO	BeO	MgO	PbO	MnO	FeO	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$
Норвегия	[84]	1,23	0,40	0.15	—	0,15	0,75	0,72	2,25
Техас	[125]	0,10	—	0,04	1,43	—	0,98		
Мадагаскар	[126]	1,40	—	0,37	—	—	0,59	6,15	
Австралия	[105]	2,18	—	—	—	0,87	—	0,94	—
Урал СССР	[128]	1,96	—	0,05	—	0,13	0,71		4,16
„ „	[262]	1,40	—	—	—	следы	0,36	—	—

$(Y, Er)_2O_3$	UO_2	ThO_2	SnO_2	SiO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	F	H_2O
35,03	4,68	2,51	0,98	1,44	6,25	39,30	—	4,00
42,33	1,54	3,38	—	—	46,27		—	2,02
31,20	6,15	2,07	0,20	—	—	50,10	0,90	
31,38	1,18	1,02	—	—	55,51	2,15	—	3,36
							TiO_2	
42,60	—	—	0,93	0,14	2,50	51,65	0,50	0.22

Содержание легких р. з. элементов в минерале незначительно, основная масса состоит из тяжелых р. з. элементов от гадолиния до иттербия с максимумом для диспрозия [127]. Минерал радиоактивен [30].

Минерал найден в гранитных пегматитах Германии [129], Норвегии [129], Швеции [129], в Гренландии [129], на Мадагаскаре [129], в золотых россыпях в Венгрии [129]; совместно с цирконом, магнетитом и гадолинитом и рядом других минералов в Техасе (США) [129], Австралии [129], Бразилии [129], Корее [255]. Найденный в Виргинии минерал сителит является фергюсонитом [130].

Ризёрит $XZ\,(OH,O)_4$, где X—Ca, Y, Ce, Fe, Th, U; Z—Al, Ti, Nb, Ta—разновидность фергюсонита со значительным содержанием титана. Постоянные решетки a 7,78, c 11,41, c/a=1,467. Кристаллы тетрагональной симметрии. Окраска желто-бурая. Уд. вес 4,179 и

после прокаливания 4,678. Проявляет резковыраженный метамикоз. Состав (%):

CaO	PbO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	TiO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	H_2O
1,93	0,20	2,61	0,81	1,20	2,88	36,28	6,0	4,0	36,21	8,04

Тяжелые р. з. элементы содержат до 70% Y_2O_3. Средний атомный вес 106.

Минерал выделен из гранитных пегматитов Норвегии [131].

Метатитанониобаты тяжелых р. з. элементов

Эвксенит и поликраз в кристаллографическом и в химическом отношении очень близки друг к другу. Имеют состав, отвечающий формуле XZO_6, где X—Ca, U, (Y) и т. д. и Z—Nb, Ta, Ti. Отличаются эти минералы друг от друга тем, что эвксенит относительно богат ниобием, поликраз—титаном. Эвксенитом с этой точки зрения следует считать образцы с молекулярным отношением $(Nb, Ta)_2O_5:TiO_2$ от 1:3 и менее, поликразом от 1:4 до 1:6 и более.

Они имеют ясно выраженный митамиктоз. Кристаллы ромбической системы с соотношением осей $a:b:c$=0,3789:1:0,3527. Габитус эвксенита—толстые таблички поликраза—удлиненный по оси c. Излом неясно раковистый. Окраска черная до бурой и желто-бурой. Блеск полуметаллический, стеклянный до смолистого. Оптически изотропен, N от 17 до 2,24. Твердость 5,5—7. Уд. вес 4,60—5,4.

Рекристаллизуется при нагревании с повышением плотности и выделением тепла. Минерал радиоактивен.

Состав различных образцов эвксенита и поликраза приводится в табл. 5. Минерал имеет ромбическую решетку с постоянными a 5,18, b 14,70 и c 5,72 А [259]. Основную массу р. з. элементов составляют тяжелые р. з. элементы [26]. Отмечено, что с увеличением содержания титана повышается содержание тяжелых р. з. элементов Ho, Dy, Yb, Sc. В эвксенитах, богатых титаном, в составе легких р. з. элементов почти полностью отсутствуют самарий и празеодим, тогда как бедные титаном эвксениты Южной Каролины богаты самарием.

Минералы распространены в Норвегии, США — в Каролине, в продуктах разложения уранинитов и в Тахасе с ильменитом, в Канаде в сиенитогнейсах, пегматитах, гранитных пегматитах и в аналогичных породах в Бразилии и на Мадагаскаре. В Австралии они встречаются в оловянных рудах наряду с монацитом, фергюсонитом, гадолинитом [98]. Разновидность этих минералов с необыкновенно большим содержанием тантала по сравнению с ниобием является тантэвксенит, который встречается в аллювиальных рудах олова и пегматитах Австралии [105].

Вариацией эвксенита с большим содержанием CaO 4,86% и ThO_2 4,95%, низким содержанием UO_2 0,70% и ненормально высоким содержанием Nb_2O_5 41,43% является найденный в Канаде л и н-

докит [138]. Разновидностью эвксенита, таким образом, являются нуолаит и ториево-кальцевый эвксенит—линдокит.

Таблица 5

Состав образцов эвксенита и поликраза различных стран (%)

Компонент	Наименование страны и минерала						
	СССР Волга [136]	Норвегия [84]	Канада [135]	США Каролина [135]	Канада [137]	Австралия [105]	Гренландия [130]
	эвксенит	эвксенит	эвксенит	поликраз	эвксенит, поликраз	поликраз	эвксенит
$(Nb,Ta)_2O_5:TiO_2$	1 : 3,05	1 : 3,05	1 : 1,25	1 : 5.09	1 : 3,3	1:5.68	—
уд. вес.	—	—	4,909	4,78	4,918	—	—
Na_2O	—	0,18	—	—	—	—	0,40
K_2O	—	0,09	—	—	—	—	—
CaO	—	1,08	4,86	—	1,08	1,08	0,48
MgO	—	0,06	0,13	—	0,05	0,35	—
PbO	—	0,63	0,37	—	1,06	—	—
MnO	—	0,16	0,59	—	0,03	0,34	—
FeO	2,5	1,13	0,77	2,87	0,29	—	0,63
Al_2O_3	—	—	0,12	—	0,28	0,76	—
Fe_2O_3	—	—	1,32	—	1,40	—	—
$(Ce)_2O_3$	2,7	2,20	4,34	—	0,20	3,55	—
$(Y)_2O_3$	31,45	27,73	18,22	27,55	28,07	25,03	28,43
UO_2	—	5,83	0,70	—	6,42	—	—
UO_3	—	—	—	13,77	0,43	—	9,08
U_3O_8	2,5	—	—	—	—	6,69	—
ThO_2	1,3	3,58	4,95	—	0,97	1,76	—
SnO_2		0,18	0,12	—	0,09	—	—
TiO_2	25,4	25,68	16,39	29,31	26,17	30,43	24,93
SiO_2	WO_3—2,6	0,17	0,07	—	0,03	—	—
Ta_2O_5	5,04	1,27	3,84	—	12,12	23,10	—
Nb_2O_5	24,5	27,64	41,43	19,48	18,49	4,35	30,73
H_2O	—	2,55	2,05	5,18	2,87	2,82	2,63
Ср. ат. вес	—	113,5	—	112	—	—	—

Линдокит, найденный в пегмативной дайке в Канаде, серовато-белого цвета в отраженном свете, при скрещенных николях—изотропный. Содержит 10,77% ThO_2 и 21,05% суммы р. з. элементов, которые распределяются следующим образом (%) Sc_2O_3<0,1; Y_2O_3 13,1; La_2O_3 1,5; CeO_2 13,5; Pr_6O_{11} 1,69; Nd_2O_3 17,0; Sm_2O_3 4,40; Eu_2O_3 0,48; Yb_2O_3 1,20; Cp_2O_3 0.20; ThO_2 33,80 [267].

Бломстрандин—приорит. Подобно эвксениту и поликразу эти минералы представляют собою ряд изоморфных смесей метатитанатов и метаниобатов общей формулы XZ_2O_6, где X—Y, Ca, U, Th; Z—Nb, Ta, Ti. В богатом титаном конечном члене ряда—бломстрандине молекулярное отношение $(Nb, Ta)_2O_5:TiO_2$ около 1:6, тогда как в приорите, богатом ниобием, около 1:2. Таким образом, бломстрандин соответствует поликразу, а приорит — эвксениту. В составе и химическом отношении разницы между этими минералами почти нет, однако имеется незначительная разница в кристаллографическом отношении.

Кристаллы этих минералов ромбической системы с соотношением осей $a:b:c$=0,4746:1:0,6673. Они окрашены в бурый, буро-черный и черный цвет. Блеск жирный до полуметаллического, излом раковистый. Твердость 5,5. Уд. вес 4,82—5,05. Проявляют способность к метамиктозу. Изотропны.

Состав отдельных образцов минералов приводится в табл. 6. Основную массу р. з. элементов составляют тяжелые р. з. элементы с максимумом содержания около 21,2%.

Минералы встречаются в больших скоплениях в Норвегии, в СССР (на Урале), на Мадагаскаре, в Африке [84, 139] и Чехословакии [269].

Метатитанониобаты легких р. з. элементов

Эшинит — титанониобат легких р. з. элементов с высоким содержанием тория общей формулы XZ_2O_6, где X—Ca, Th, Ce и Z—Nb, Ta и Ti. По воззрениям Борнеман-Старынкевич [132], эшинит является твердым раствором, состоящим из следующих соединений: $x(Ce^{4+}, Th)(Ti_2)O_6 + y(TR)(Nb,Ti)O_6 + z(Ca)(Nb_2)O_6 + u(Ca)Fe^{3+}, Nb)O_4.H_2O$. Это ромбические бипирамиды с соотношением осей $a:b:c$=0,4867:1:0,673. Излом неясно раковистый. Окраска черная. Блеск полуметаллический до смолистого, почти матовый. Твердость 5—6, хрупкий. Уд. вес 4,9—5,2. При нагревании обнаруживает двупреломление. Обладает изотропностью, N 2,20—2,28. Выделяет при нагревании в вакууме гелий. Концентрированной серной кислотой разлагается неполно, хорошо разлагается сплавлением с $KHSO_4$ и плавиковой кислотой. Состав (%):

CaO	FeO	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
2,34	2,20	15,50	11,00	0,98
SnO_2	ThO_2	TiO_2	$(Nb,Ta)_2O_5$	п. п.
0,15	11,27	23,88	30,93	0,98

Соотношение легких р. з. элементов в минерале по Борнеман-Старынкевич Ce:La:Nd:Pr=1:0,71:0,43:0,24 [132].

Таблица 6

Состав образцов бломстрандина и приорита (%)

Компонент	Наименование страны и минерала				
	Норвегия [84, 139]		СССР		Швеция
	Бломстрандин	Приорит	Урал [139] Бломстрандин	Волга [136]	Приорит
$Nb,Ta_2O_5 : TiO_2$	1:6	1:2	1:4	—	1:2
Na_2O	0,22	—	—	—	—
K_2O	0,19	—	—	—	—
CaO	1,02	1,94	1,04	2,10	4,12
MgO	0,04	0,23	0,28	—	0,22
MnO	0,27	—	0,16	—	0,19
PbO	0,06	0,42	0,35	—	—
Al_2O_3	—	0,78	1,36	—	—
$(Ce)_2O_3$	1,97	3,71	4,69	1,72	4,32
$(Y)_2O_3$	28,76	21,21	26,66	28,70	17,11
ThO_2	7,69	2,48	7,93	7,61	0,31
UO_2	4,01	1,75	3,24	4,0	2,63
ZrO_2	—	2,62	1,50	—	—
SiO_2	0,38	0,71	—	1,07	2,12
SnO_2	0,12	—	0,20	—	0,29
TiO_2	32,91	21,95	34,07	32,75	21,89
Ta_2O_5	0,89	—	1,30	—	—
Nb_2O_5	17,99	35,51	15,18	18,10	36,68
FeO	1,48	2,61	1,73	1,73	5,63
H_2O	1,88	3,77	0,96	—	3,69
Ср. ат. вес	111,8	—	110	—	99
	Hauser, Herzfeld [139]				(Prior y Gmelins [11])

Минерал открыт на Урале в полевом шпате со слюдой и цирконом, а также с эвклазом в золотых россыпях Южного Урала. Кроме того, он найден в гранитных пегматитах Норвегии [133].

Полимигнит—титано-цирконониобат легких р. з. элементов, железа и кальция. Распространен в пегматитах Норвегии. Кристаллы черного цвета, ромбической системы с соотношением осей $a : b : c = 0{,}71205 : 1 : 0{,}5121$. Излом неянсораковистый. Твердость 6—6,5. Уд. вес 4,77—4,85. N 2,22. Изотропен. Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO
0,59	0,77	6,78	0,16	1,32
FeO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3
2,08	0,39	0,19	7,66	5,91
$(La,Di)_2O_3$	$(U)_2O_3$	ThO_2	SnO_2	ZrO_2
5,13	2,26	3,92	0,15	29,71
TiO_2	SiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	H_2O
18,90	0,45	11,99	1,35	0,28

В соответствии с этими данными минерал является смесью метатанталониобата $Me^{II}(Nb, Ta)_2O_6$ и метацирконотитаната $Me^{II}(Zr, Ti)_2O_6$ [134].

Ниоболопарит с кристаллохимической формулой $(Na_{0,59}Ce_{0,27}Ca_{0,07})(Ti_{0,67}Nb_{0,33})O_{2,83}$ обнаружен в щелочных пегматитах Хибинского массива. Относится к минералам группы перовскита. Это хорошо образованные кристаллы кубической сингонии с преобладанием граней октаэдра, усеченных гранями куба. Цвет черный, измельченного минерала—красно-бурый. Черта серовато-коричневая. Блеск на гранях металлический. Излом раковистый. Уд. вес 4,657. Твердость 5,5—6. Минеральными кислотами (HCl, HNO_3, H_2SO_4) не разлагается. Показатель преломления 2,35. Наличие гидроксильной группы в минерале доказано кривой обезвоживания. Постоянная элементарной кубической решетки a 3,905±±0,005 А. Химический состав (%):

Na_2O	K_2O	MgO	CaO	FeO
10,53	0,80	0,18	1,32	0,94
$(Ce)_2O_3$	ThO_2	TiO_2	$(Nb, Ta)_2O_5$	H_2O
25,55	1,16	32,01	26,26	0,85

Вероятно, ниоболопарит является крайним Nb- и Na- членом в ряду минералов группы перовскита. Им заканчивается почти полный гетеровалентный изоморфизм по схеме $Ca^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Na^{+} + Nb^{5}$. Его образование связано с растворением и переотложением составных частей ринколита в процессе натролизации [273].

Основные метатитанониобаты

Виикит — минерал смешанного типа, состоящий из нескольких изоморфных смесей, отделяющихся друг от друга механической и магнитной обработкой [140]. Он состоит главным образом из двух основных компонентов:

1) β—виикит $(Y)_4(HNbO_3)_3$ или $2\,Y_2O_3\,1^1/_2\,Nb_2O_5.1^1/_2H_2O$

2) α—виикит $Ca_3U(HNbO_3)_3$ или $3CaO.UO_3.1^1/_2Nb_2O_5.1^1/_2H_2O$.

Минерал кристаллизуется в ромбической системе с соотношением осей $a:b:c$=0,5317:1:0,5046 или 0,536:1:0,528. Большинство виикитов аморфно и склонно к метамиктозу, они окрашены в черный, асфальтоподобный, бурый или желтый цвет. Черный виикит содержит до 30%, а желтый до 70% α-компонента. Уд. вес колеблется в пределах 3,6—4,7. Состав (%):

	CaO	MgO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$TR_2O_3 + ThO_2$	U_3O_8
Черный	3,60	—	5,34	1,55	3,13	22,73	11,01
Светло-желтый	6,60	1,99	0,35	0,91	8,50	5,73	11,80

TiO_2	SiO_2	ZrO_2	$(Nb, Ta)_2O_5$	H_2O
6,64	2,38	1,94	40,18	3,08
10,38	9,69	—	31,78	11,18

Содержание р. з. элементов в виикитах значительно колеблется. Большинство виикитов содержат в основном тяжелые р. з. элементы, однако в желтых виикитах тяжелых р. з. элементов мало, но довольно высокое содержание легких р. з. элементов. В финском вииките найдено высокое содержание Sc_2O_3 (1,17%), что указывает на наличие в нем тортвейтита, так как другие образцы виикита содержат гораздо меньше окиси скандия или совершенно свободны от нее.

Виикиты распространены в гранитных пегматитах Финляндии и на Украине в СССР и т. д. [82, 140, 141].

Лоранскит описан Мельниковым [142] как минерал черного цвета. Оптически изотропен, найденный в Финляндии относится к ниобатам с высоким содержанием циркония (10%). Уд. вес 4,6 [142].

Гидроксотитанониобаты, танталаты

Бетафит — водный титанониобат урана с небольшим содержанием р. з. элементов. Кубической системы октаэдры и додекаэдры. По структуре аналогичные с пирохлором, a 10,294 Å. Окраска от буро-зеленой до черной, разложившийся минерал желтого цвета. Хрупкий, излом раковистый. Твердость 1. Уд. вес 3,75—5. Блеск жирный. В тонких шлифах почти бесцветный, прозрачный, в зернах опаковый. N 1,915—1,925. Состав (%):

	CaO	PbO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$(Ce, Y)_2O_3$	UO_3	ThO_2
Мадагаскар	11,61	—	0,25	1,38	0,50	1,20	28,6	1,25
Норвегия	7,02	1,42	—	6,96	0,36	3,30	20,20	0,04

TiO_2	SiO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	H_2O
17,30	—	—	32,10	5,20
34,22	0,64	7,61	10,11	7,45

Распространен в калиевых пегматитах Мадагаскара и аплитовых породах в Забайкалье совместно с пироксеном, магнетитом, цирконом, гранатом и т. д. [143].

Самаренит $MeO.2Nb_2O_5.5H_2O$, где Me—U, Pb, а Nb может быть изоморфно замещен Ti и Ta. Кристаллы кубической системы в виде октаэдров прозрачны с ярким блеском, свежий излом золотисто-желтый. Изотропен, N 1,94, уд. вес 5,24. Распространен на Мадагаскаре с цирконом, эвксенитом и пироморфитом [144].

Менделеевит $Ca_2(Ti, U)_2 (Nb, Ta)_2O_{11}$ распространен в виде отдельных кристаллических вкраплин в кварце. Правильной системы, додекаэдрической формы. Отличается от бетафита малым содержанием воды и наличием четырехвалентного урана. Минерал черно-серого цвета, в порошке красно-бурый, блеск полуметаллический, при разложении поверхность становится матовой. Твердость 4,5. Уд. вес 4,758—4,464 [145]; по более новым данным, 4,97 [239]. Распространен в плавиковом шпате пегматитовых жил горных массивов в Забайкалье, СССР [145, 239]. Состав (%) [239]:

K_2O	Na_2O	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3
0,33—1,70	0,60	0,1—0,26	11,54—14,30	1,20	1,06—1,12	0,96—1,40

PbO	Ce_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	ThO_2	UO_2	UO_3
0,64—1,01	0,45—0,95	0,10—0,19	0,36	0,28	6,13—25,85	31,57

SiO_2	TiO_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Cl	H_2O
0,3—1,50	13,55—14,04	2,20—36,75	31,70—39,46	0,47	2,00

Ампангабеит — Fe, U-танталониобат. Кристаллизуется в прямоугольных призмах; вероятно, ромбической системы. Распространен в виде зерен в параллельном срастании с колумбитом в пегматитовой жиле Мадагаскара в контакте с монацитом и ильменорутилом. Цвет буро-красный до буро-черного. Блеск жирный. Раковистый излом. Твердость 4—5,5. Уд. вес колеблется для светлых и темных образцов в пределах 3,36—4,64. Сплавляется в черный шлак в пламени паяльной горелки. Разлагается минеральными кислотами. Радиоактивен. Изотропен, N 2,13. Состав (%):

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2	UO_2	TiO_2	SnO_2	Nb_2O_5
1,50	2,60	8,60	0,60	4,00	2,50	19,40	4,90	0,80	34,80
0,87	—	10,03	0,67	4,71	1,65	11,98	5,22	0,27	50,78

Ta_2O_5	H_2O
8,90	12,40
1,80	11,04

Помимо Мадагаскара минерал найден в Бразилии вместе с самарскитом, колумбитом и монацитом [146].

Эльсвортит $CaO{:}Nb_2O_5{:}2H_2O$, кроме того, содержит в виде основной части титан и уран. Кристаллизуется в правильной системе. Желтый, темно-бурый и черный. Черта бледная буро-желтая. Блеск алмазный. Твердость 4—4,5. Уд. вес светлой разновидности 3,608, темной—3,758, кристаллической—3,705. Изотропен, N 1,89.

Состав (%):

CaO	MnO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce,Y)_2O_3$	SnO_2	TiO_2	SiO_2	UO_3
11,73	0,43	0,24	0,42	4,10	0,23	0,10	10,47	2,54	18,50

Nb_2O_5	Ta_2O_5	F	H_2O
34,22	4,32	0,22	12,22

Распространен в пегматитах в виде включений в кальците и кварце Канады [147].

Обручевит—гидратированная урано-иттриевая разновидность пирохлора, найденная в пегматитовой жиле на контакте биотитовых плагиогнейсов с массивом амфиболитизированного габбро вместе с кварцем, альбитом, фергюсонитом, ортитом, гранатом и т. д. Общая формула $(Y, Na, Ca, U)_{1,27}$ $(Nb, Ta, Ti, Fe)_2$ $(O_{5,4}$ $OH_{0,6})$ (OH) 1,13 H_2O. Состав двух образцов (%) [271]:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Y_2O_3	Ce_2O_3	ThO_2	UO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
2,43	0,31	2,82	0,26	0,35	11,34	0,66	0,26	9,72	4,30	—
2,03	0,70	2,66	0,18	—	11,73	1,13	0,11	10,50	3,52	1,40

SiO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	H_2O-	H_2O+
3,78	6,29	37,54	5,47	7,77	6,48
3,20	2,74	37,30	7,23	14,50	—

50% от суммы р. з. элементов составляют иттрий и гадолиний.

Минерал имеет шоколадно-коричневый цвет, стеклянный до алмазного блеск, раковистый излом. Показатель преломления 1,830—1,835. Уд. вес 3,60 до 3,80. Твердость 4,5—5. Постоянная решетки a у различно окрашенных разновидностей колеблется в пределах 10,0—10,34 Å.

Установлено, что минерал является сильно гидратированной урано-иттриевой разновидностью пирохлора, образовавшейся в поздние стадии замещения пегматита.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Карбоцер — редкий минерал Хибинских тундр, обнаруженный Антоновым и Лабунцовым. Он аморфный, черного цвета, с черной чертой, со смоляно-матовым блеском в плотных выделениях и стеклянным, слегка жирным—в зернистых. Очень хрупок, твер-

дость 1,5. Излом неровный, приближается к раковистому. Уд. вес 1,7. При накаливании вспыхивает и сгорает, образуя светло-розовую золу. Потери прокаливания составляют 74,36%. Анализ золы, растворенной в соляной кислоте и сплавленной с содой нерастворившейся части золы, соответствовал (%):

Нераств. ост.	$(Ce, Y)_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	SiO_2
5,60	8,20	1,5	0,3	2,5	1,8	5,7

Эти данные показывают, что основную часть минеральной части карбоцера составляют р. з. элементы [148].

Тухолит — асфальтообразное вещество приблизительно следующего состава (%):

Зола	C	Летучие (газы)	H_2O	
10,84	37,93	28,80	13,33	[149]
25,0	50,0	25,0	—	[240]

Однако состав тухолита значительно колеблется даже для проб одного месторождения.

Распространен в гранитных пегматитах Канады [149] с уранитом, самарскитом, ортитом, циртолитом, в биотитовых гнейсах с ураннитом, циртолитом, титанитом, ортитом [150] и в Карельской АССР [151].

Образование тухолита связано, по-видимому, с конденсацией газов в гранитных магмах или магматическим образованием из углеводородов и карбидных и карбонильных соединений урана и р. з. элементов [151].

Состав золы канадских тухолитов [151, 240] (%):

Na_2O	K_2O	CaO	PbO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2	
0,22	0,15	0,5	0,20	0,02	1,45	1,50	5,45	10,95	48,48	
—	—	15,70	—	—	4,30	—	22,80	12.80	10,40	
—	—	—	—	—	—	—	—	>50,0	[240]	—

ZrO_2	U_3O_8	P_2O_5	V_2O_5	SiO_2	H_2O	Нераств. ост.
0,80	5,80	3,21	2,25	14,70	1,60	1,60
—	18,20	—	—	6,40	—	—
—	—	—	—	—	—	—

Летучая составная часть при нагревании до 1100° имела следующий состав (объем. %):

CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	Ar	S	Cl	F	H_2O
6,4	35,8	1,5	44,5	3,6	0,01	0,063	0,033	0,167	7,9

Количество [152, 153] отдельных р. з. элементов в золе согласно рентгеноспектральным исследованиям (%):

Y	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Gd	Ho	Dy	Er	Yb	Ср
8	10	5	<10	1,2	1,2	1,2	0,3	1,2	1,2	есть	есть

Возраст тухолита рассчитывается в 250 млн. лет [152]. Минерал черный, с сильным блеском на свежей поверхности, раковистым изломом, очень хрупкий, чертит, оставляя буровато-черную черту. Твердость 3—4. Уд. вес колеблется в пределах 1,57—2,00.

При нагревании в запаянной трубке выделяется вода, но углеводороды остаются; при нагревании с водой происходит сильное газовыделение. Разбавленные минеральные кислоты растворяют большую часть золы. При красном калении минерал сгорает пламенем, оставляя порошкообразную золу, окрашенную в белый, зеленый или черный цвет. Если минерал быстро нагреть, то часть его разлагается со взрывом в порошок [149—155].

Карбуран карельский черного цвета углистое вещество. Очень хрупкий. При нагревании выделяет воду, следы аммиака и H_2SO_4; С — 60%, золы — 9,5%. Основную часть золы составляют (%): UO_3—54,2, Pb—17, Fe_2O_3—6. Спектроаналитически обнаружены сильные линии Y, Yb, Nd, линии средней яркости Gd, Ho, Dy, слабые линии La, Ce и очень слабые линии Eu [35, 154, 247]. Возраст его 1,5—2 млрд. лет [248].

Карбонаты

Сахамалит $(Mg, Fe^{2+})\ (Ce, La, Nd)_2\ (CO_3)_4$ — мелкие, бесцветные, призмообразные кристаллы моноклинной сингонии. Найден в бастнезитсодержащих барит-доломитовых породах округа Сэн-Бер-Нардо (Калифорния) в ассоциации с паризитом и измененным бастнезитом.

Состав (%) [241]:

MgO	FeO	Ce_2O_3	$(La, Nd....)_2O_3$	CO_2	Нераств. остаток
6,1	2,0	31,4	27,8	31,7	~ 0,5

Он более устойчив по отношению к кислотам, чем большинство обычных карбонатов.

Тенгерит $Y_2(OH)_2(CO_3)_2$ образуется в виде белого порошка или волокнистого налета на гадолините. Оптически положителен. *Np* 1,555, *Nm* 1,57. *Ng* 1,585. Встречается в Швеции и США, Техас [35].

Лантанит $(Ce)_2(CO_3)_3{:}8H_2O$ кристаллизуется в ромбической системе с соотношением осей $a : b : c = 0{,}9528 : 1 : 0{,}9023$ в виде тонких табличек, иногда в зернистом и землистом виде. Белого, желтого, розово-красного цвета корочки. Спайность совершенная по (001). Твердость 3. Плотность 2,6—2,74. В пламени паяльной горелки плавится. Оптически отрицателен. N_p 1,52, N_m 1,587, N_g 1,613.

Состав (%):

(Ce)	CO_3	H_2O
46,65	29,93	23,40

В состав суммы р. з. элементов входят 0,79% тяжелых р. з. элементов. Распространен в Швеции, США [156].

Анкилит — Ce, Sr-карбонат, является основным карбонатом легких р. з. элементов и стронция, который может замещаться кальцием и барием с образованием кальциевого анкилита.

Состав анкилита: $4Ce(OH)CO_3{\cdot}3SrCO_3{\cdot}2H_2O$. Минерал кристаллизуется в ромбической системе с соотношением осей $a : b : c = 0{,}916 : 1 : 0{,}917$ в виде небольших пирамид с искривленными гранями и ребрами. Твердость 4,5. Уд. вес 3,95. Окрашен в светло-желтый, оранжевый, коричневый и серый цвет. Оптически отрицателен. N_p 1,625, N_m 1,700, N_g 1,735. В пламени паяльной горелки не плавится. Найден в Гренландии.

Кальциевая разновидность—кальциоанкилит, $5(Ce, Y)_2(CO_3)_3{\cdot}7(Sr, Ca, Ba)CO_3{\cdot}10H_2O$ найдена в Хибинских тундрах с эгирином и натролитом в пегматитовых жилах в виде мелких кристаллических зерен, имеющих вид пирамид с округлыми гранями. Цвет неизмененного минерала зеленый, местами желто-зеленый, бурый; при выветривании становится сероватым и беловатым. Блеск стеклянный или жирный. Спайности не обнаруживает, излом раковистый, местами занозистый. Твердость около 4. Уд. вес 3,82. Оптически положителен. N_g 1,748, N_p 1,636. Минерал даже в виде зерен хорошо растворяется в разведенной соляной кислоте. При накаливании теряет воду, не плавится, не теряет твердости и превращается в землистое вещество ярко-красного цвета.

Состав (%):

Примеси		CaO	SrO	BaO	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	CO_2
Гренландия	0,6	1,52	21,03	—	46,46	сл.	23,28
Хибин. тунд.	17,8	3,49	9,69	1,27	37,81	0,59	22,70
" "	—	4,36	12,11	1,59	47,27	0,74	23,38

Примеси	H_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	SiO_2
Гренландия	6,52	0,35	—	—	—	—
Хибин. тунд.	4,44	0,32	0,65	0,39		1,15
Хибин. тунд.	5,55	—	—	—	—	—

Разновидностью анкилита является вейблеит — богатый стронцием минерал, кристаллы ромбической системы с соотношением осей $a:b:c$=0,9999 : 1:0,6400. Оптически отрицателен. Найден в Норвегии [123, 156].

Черник [158] описал еще две разновидности анкилита: железо-известковый анкилит и марганец-известковый анкилит. Оба минерала кристаллизуются в правильной системе в виде октаэдров, первый—темно-бурого цвета, второй—желтого. Оба минерала обладают стеклянным блеском и раковистым изломом. Черта первого — бурая, второго — светло-желтая. Уд. вес первого—4,298, второго—3,962. Твердость 4—5.

Состав минералов (%):

CaO	BaO	FeO	MnO	Ce_2O_3	La_2O_3	Di_2O_3	Y_2O_3	CO_2	H_2O	нераств. ост.
13,01	сл.	5,34	—	44,58	2,85	2,57	сл.	23,78	6,97	—
12,83	сл.	—	5,55	35,61	6,47	7,74	сл.	23,70	6,94	0,22

Согласно этим данным, состав железо-известкового анкилита соответствует формуле $4Ce(OH)CO_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot FeO \cdot 3H_2O$ и марганец-известкового анкилита — $4Ce(OH)CO_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot MnO \cdot 3H_2O$. Оба минерала довольно легко при нагревании отдают воду и легко растворимы в соляной кислоте [157, 158].

Амбатоаринит $5SrCO_3 \cdot 4(Ce, La, Di)_2(CO_3)_3 \cdot (Ce, La, Di)_2O_3$ — кристаллы ромбической системы, белого, серого, розового до черного цвета. Уд. вес 3,19. Спайности нет. Излом раковистый. Оптически отрицателен.

Состав (%): SrO 17,8 $(Ce)_2O_3$ 56,8 CO_2 25,4. Растворяется в соляной кислоте. Распространен с целестином и монацитом на Мадагаскаре [159].

Кодацуит (Ca, Mg, Fe, Ce)CO_3. Тригональной системы. Цвет пепельно-бурый. Твердость 4. Уд. вес 2,5. Распространен в большом количестве в Колумбии в изумрудных копях [35].

Бурбанкит $Me_6(CO_3)_5$, где Me—Na, Ca, Sr, Ba, TR или $(Na_{2,17}\ Ca_{1,61}\ Sr_{1,26}\ Ba_{0,6}\ TR_{0,36})(CO_3)_5$. Это карбонат без кристаллизационной воды, серо-желтого цвета. Твердость 3,5. Уд. вес 3,50 N_m 1,627 и N_p 1,615. Спайность совершенная по призме. Имеет гексагональную симметрию с постоянными решетки a 10,53 и c 6,47 Å, ф. гр. $P6_3mmc$. Шипит при действии соляной кислоты на

холоду. Встречается в тесном срастании с санкилитом и в виде включений — в кальците, в гидротермальных отложениях, состоящих из силикатов, карбонатов и сульфидов [232]. Состав (%) [232]:

K_2O	Na_2O	CaO	SrO	BaO	$(Ce)_2O_3$	MgO	CO_2	Al_2O_3
0,75	9,69	13,46	19,42	13,56	9,48	0,14	32,5	0,25

Fe_2O_3	P_2O_5	S	H_2O
0,03	0,12	0,24	0,18

Калькинзит $Me_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$, где Me—La, Ce, Pr, Nd или $(La_{0,64}\ Ce_{1,02}\ Pr_{0,09}\ Nd_{0,25})_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Это гидротермальный карбонат, сходный с лантанитом. Отличается от лантанита меньшим содержанием воды. Твердость 2,5. Уд. вес 3,28. Это палево-желтые пластинки, имеющие совершенную спайность по {010,} несовершенную—по {101}, отчасти {001}, ромбической системы с постоянными решетки a 9,57, b 12,65 и c 8,94 Å, ф. гр. $P2_12_12_1$, n=4. Двуосный отрицательный, $2v$ 57,5° с N_p 1,569, N_m 1,657 и N_g 1,686. Он более поздний по выделению, чем бирбанкит. Ассоциирует с лантанитом, баритом, анкилитом, бурбанкитом [232].

Состав (%) [232].

Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	TR_2O_3	SiO_2	CO_2	H_2O
0,26	0,18	0,97	54,42	0,92	22,40	1,58	12,00

Карбонаты-силикаты

Кайнозит или ценозит $2CaO \cdot Y_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot CO_2 \cdot H_2O$. Кристаллы ромбической системы с соотношением осей $a : b : c$=0,9517 : : 1 : 0,8837, желто-бурого цвета, с жирным блеском. Твердость 5—6. Уд. вес 3,4—3,6. Оптически отрицателен. N_p 1,664—1,667, N_m 1,689—1,681 и N_g 1,691—1,683.

Состав (%):

	Na_2O	CaO	MgO	SrO	MnO	$(Al, Fe)_2O_3$	$(Ce)_2O_3$
Норвегия	0,40	15,95	0,03	—	—	0,26	—
Канада	0,27	16,72	0,19	0,31	0,02	0,22	3,22

$(Y)_2O_3$	CO_2	SiO_2	SO_3	H_2O
37,67	5,90	34,63	—	5,26
35,46	6,58	34,66	0,04	2,58

Распространен в Норвегии в гранитных пегматитах с бериллом, плавиковым шпатом и ортитом, в Швеции с диопсидом, магнетитом, клинохлором и апатитом и в Канаде [160].

Ортосиликаты

Гадолинит $Fe(Y)_2BeSi_2O_{10}$—моноклинные призмы с соотношением осей $a:b:c=0{,}6273:1:1{,}3215$, $\beta=90°$. Изоморфен с бором силикатом — гомилитом $FeCa_2B_2(Si_2O_{10})$. Имеет ярко выраженный метамиктоз [161, 256]. Спайности нет. Излом раковистый. Хрупкий. Твердость 6,5—7,0. Уд. вес 4,0—4,5; у анизотропного обычно 4,36—4,47, у изотропного и аморфного 4,24—4,29. Блеск стеклянный до жирного. Окрашен в черный, зеленовато-черный и бурый цвет. Оптически положителен. Показатели преломления меняются в пределах N 1,77—1,82. Минерал изоструктурен с гердеритом и датолитом [261].

Состав гадолинита приводится в табл. 7. Гадолинит содержит в основном тяжелые р. з. элементы и небольшое количество легких

Таблица 7

Состав различных образцов гадолинита (%) [11, 35, 162—164]

Компонент	Наименование страны					
	Норвегия			Австралия	Канада	США, Техас
K_2O	—	0,12	0,46	—	—	—
Na_2O	0,17	0,42	0,03	—	0,09	0,20
MgO	0,22	0,13	0,04	—	0,55	0,07
BeO	9,65	9,69	8,92	10,09	10,29	9,24
MnO	0,19	0,19	0,07	0,44	1,17	0,22
FeO	11,16	10,23	10,00	11,36	5,82	13,69
Fe_2O_3	0,84	0,40	0,21	0,88	2,34	—
Al_2O_3	—	0,49	0,99	0,95	—	—
$(Y)_2O_3$	46,51	43,85	30,89	45,78	46,47	44,35
$(Ce)_2O_3$	1,21	7,88	23,40	1,31	3,85	2,65
$(La, Di)_2O_3$	4,26			3,50		5,22
ThO_2	0,39	0,34	0,36	—	0,14	—
SiO_2	24,28	24,56	23,53	24,23	25,97	22,87
P_2O_5	—	0,02	0,03	—	—	—
CaO	0,42	0,45	0,66	0,24	2,36	0,64
H_2O	0,54	0,83	0,53	0,94	1,23	0,64
Ср. ат. вес тяж. р. з. эл.	—	103,5	107	—	—	—
Ср. ат. вес лег. р. з. эл.	—	107,0	—	—	—	—
Уд. вес	4,51	4,35	4,22	—	4,101	4,201

р. з. элементов; как исключение отдельные образцы гадолинитов бывают богаты легкими р. з. элементами. В нем отмечается также содержание скандия [163]. Например, образец гадолинита из Колорадо содержал 25,97% $(Ce)_2O_3$ и 27,71% $(Y)_2O_3$, в общем молекулярное соотношение $(Y)_2O_3 : (Ce)_2O_3$ меняется между границами 12 : 1 и 0,75 : 1.

Соотношение отдельных редкоземельных элементов:

Ce:Nd:Sm:Dy:Gd:Er:Cp:Yb=3:2:3:2:2:2:1:1:9 [13].

В табл. 8 представлено соотношение между р. з. элементами в гадолините по рентгеноспектральным данным. Это минерал, в котором впервые были открыты р. з. элементы.

Распространен гадолинит в Германии, Швеции, Норвегии, западной Австралии, северной Америке и т. д. [31, 164, 254, 257].

Нордит или минерал № 10 (Герасимовский), светло-коричневого цвета в виде пластинок до 1 *см* длиной. Блеск стеклянный. Спайность ясная, твердость 5—6. Хрупкий. Уд. вес 3—5.

Соотношение осей в кристалле $a:b:c$=0,730:1:0,527. Показатели преломления *Np* 1,619, *Nm* 1,630—1,640, *Ng* 1,642. Эмпирическая формула $2Na_2O \cdot 3(Sr, Ca, Mn, Mg)O \cdot 0{,}7TR_2O_3$.

Таблица 8

Состав р. з. элементов норвежских гадолинитов (%)

Элемент	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сумма р. з. элемент.	20	12	22	25	21	25	24	24	27
Sc	—	—	—	—	—	0,1	0,1	2,0	4,0
Y	7	6	12	14	10	12	10	9	6
La	1	1	0,2	—	—	—	0,1	—	0,2
Ce	4	3	1	0,5	0,4	0,8	1	0,5	1,5
Pr	0,4	0,1	0,1	—	—	0,1	0,1	—	0,1
Nd	2	0,5	1,5	0,7	0,3	0,5	0,5	0,3	0,8
Sm	2	0,5	1	1	0,4	0,3	1	0,5	0,5
Eu	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—
Gd	1,5	0,4	2	2,5	2	2	2	2	2
Tb	0,5	—	0,5	0,6	0,7	0,5	0,5	0,3	0,4
Dy	1	0,4	2	3	3	3	2,5	2	2,5
Ho	0,1	—	0,3	0,4	0,5	1,5	0,4	0,3	0,5
Er	0,1	0,1	1	1,5	2	3	2,5	2,5	2,8
Tu	—	—	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5
Yb	0,1	—	0,3	0,6	1	1,8	2,5	3	3,5
Cp	—	—	—	0,1	0,3	0,7	1	1,2	1,5

Наиболее близок к поктолиту и шиволиту. Сплавляется в пламени паяльной трубки в стекло голубого цвета. Окрашивает перл буры в горячем состоянии в светло-желтый, в холодном—в бледно-розовый цвет. Разлагается HCl, HNO_3 и H_2SO_4. В спектре проявляются сильные линии церия, лантана и слабые линии иттербия [165].

Состав (%):

K_2O	Na_2O	MgO	CaO+SrO	MnO	Y_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Nd_2O_3	Pr_2O_3
0,08	11,70	2,00	11,86	6,04	0,95	10,48	0,96	0,62

Ce_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	$(Nb_2, Ta)_2O_5$
8,77	1,84	45,53	Следы

Таким образом, минерал является силикатом редкоземельных элементов, натрия и марганца.

Распространен в Хибинских тундрах [166].

Макинтошит—силикат U, Th и Ce—тригональной системы, черного цвета. Твердость 5,5. Уд. вес. 5,4. Изотропен, N 1,77. Распространен в США (Техас).

Торогуммит—силикат U, Th, Ce и других является продуктом изменения макинтошита. Темно-желто-бурого цвета. Твердость 4. Уд. вес 4,5. Распространен в США (Техас) и западной Австралии [35].

Дисиликаты

Минералы, входящие в эту группу, значительно отличаются друг от друга как по химическому составу, так и по кристаллографической характеристике.

Тортвейтит Sc, Y—дисиликат, $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ представляет особый интерес, как единственный специфический скандиевый минерал, выделяющийся из кислой гранитной породы. Распространен главным образом в Норвегии и на Мадагаскаре в пегматитовых породах вместе с эвксенитом, ксенотимом, бериллом, ильменорутилом и ортитом.

Кристаллизуется в моноклинной системе в виде призм. Кристаллы значительной длины до 35 *см*, чаще 10—15 *см*, и диаметром 1,5—2 *см*. Спайность по призме. Очень хрупкий, излом раковистый. Твердость 6—7. Уд. вес 3,571. Оптически отрицательный. Преломляет свет: Np 1,756, Nm 1,793, Ng 1,809. Пространственная группа C_{2h}^3. Элементарная ячейка содержит 2 молекулы $Sc_2Si_2O_7$ с постоянными решетки a=6,56, b=8,58 и c=4,74 Å с соотношением осей $a:b:c$=0,767:1:0,552, β =103°8′.

Состав (%):

	BeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Sc_2O_3	$(Y)_2O_3$	ZrO_2	SiO_2	CaO	MgO	MnO
Норвегия	0,51	—	2,83	42,06	8,89	—	45,45	—	—	—
Мадагаскар	—	3,3	2,0	42,4	0,3—10	8,4	44	—	—	—
Ивеланд		4,95	2,95	34,32	9,52		45,79	0,24	0,17	2,53

Согласно рентгеноспектральным данным основной составной частью, кроме скандия, являются: иттрий (линии очень сильные), Dy и Er (сильные), Tu, Yb, Cp (отчетливые) и Gd, Ho и Th (следы) [167, 168].

Таленит $(Y)_2Si_2O_7$, распространен в Норвегии и Швеции в гранитных пегматитах с гадолинитом, ортитом, иттрофлюоритом, монацитом и другими минералами. Кристаллизуется в моноклинных призмах с соотношением осей $a:b:c=0{,}9190:1:0{,}6480$, $\beta=97°5'$. Кристаллы окрашены в красно-бурый, серо-голубой или желтый цвет. Они бывают прозрачны и непрозрачны. Излом раковистый. Твердость 6—6,5. Уд. вес 4,454—4,41. Оптически отрицателен. Показатель преломления: *Np* 1,731, *Nm* 1,738, *Ng* 1,744.

Состав (%):

	Na_2O	CaO	MgO	$BeO+Al_2O_3$	Fe_2O_3	$(Y)_2O_3$	SiO_2	SnO_2	CO_2	N+He	H_2O
Швеция	0,26	0,49	0,21	0,45	0,30	63,35	29,80	0,23	1,04	1,40	2,08
Норвегия	0,08	0,11	0,05	—	0,45	61,84	28,80	0,22	2,40		1,93

Средний атомный вес тяжелых р. з. элементов шведского образца равен 99. В норвежском образце, кроме того, найдено (%): 0,83 Ce_2O_3, 4,15 $(La, Di)_2O_3$ и 0,18 ThO_2. Тяжелые р. з. элементы, состоящие в основном из иттрия, содержат большое количество гадолиния, далее Dy и Er [169].

Иттриалит—Y, Th-силикат $(Y, Th)_2Si_2O_7$, ранее называвшийся зеленым гадолинитом, распространен в кусках весом до 5 *кг* с гадолинитом в США (Техасе) и Норвегии. Аморфен, в свежем изломе оливково-зеленый, переходящий с поверхности в оранжево-желтый. Изотропный, *N* 1,758 или 1,7604 [234]. Изоморфен с торвейтитом. Имеет уд. вес 4,56 и постояннную решетки *a* 10,532 [234].

Состав (%):

CaO	MgO	PbO	MnO	FeO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	UO_2
0,67	0,16	0,80	0,88	1,96	0,76	8,25	43,45	1,64
—	—	—	1,19	—	—	7,37	43,80	

ZrO_2	ThO_2	CO_2	P_2O_5	SiO_2	H_2O	
—	10,85	0,11	0,12	29,63	0,36	[170]
0,21	7,43	0,45	—	—	0,45	[235]

Абакумалит—минерал красно-бурой окраски. Уд. вес 4,567. *No* 1,780 *Ne* 1,783. Элементарная ячейка состоит из 2 молекул, апатитовой структуры с постоянными решетки *a* 9,58 и *c* 6,81 Å.

Состав (%):

CaO	MnO	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	SiO_2	P_2O_5
9,58	3,67	10,13	46,91	22,70	1,73

Фторосиликаты

Роуландит $Fe^{2-}(Y)_4(Si_2O_7)_2F_2$—аморфный, способный к метамиктозу минерал, распространен в гранитных пегматитах США (Техас). Бутылочно-зеленого цвета, со стеклянным блеском. Оптически изотропен. Состав (%):

Na_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
0,28	0,50	1,62	0,67	4,39	0,09	5,06	9,34	47,70

ThO_2	SiO_2
0,59	26,04

Средний атомный вес (La, Di)=144,4 и (Y)=109,1 [171].

Фтороборометасиликаты

Меланоцерит—Ca, Ce-фтороборометасиликат, распространенный в Норвегии в нефелиносиенитовых пегматитах. Кристаллы в виде гексагональных ромбоэдров, табличкообразные. Цвет темно-бурый до черного. Излом раковистый. Твердость 5—6. Уд. вес 4,129. Оптически отрицателен, *No* 1,73; *Ne* 1,72. В пламени паяльной горелки плавится. Разлагается соляной кислотой.

Состав (%):

Na_2O	CaO	MgO	B_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$
1,45	8,62	0,14	3,19	0,83	1,22	2,09	20,76	20,61

Y_2O_3	CeO_2	ZrO_2	ThO_2	SiO_2	P_2O_5	Ta_2O_5	F	H_2O
9,17	3,68	0,46	1,66	13,07	1,29	3,65	5,78	3,01

Так же, как и для других силикатов, для нефелиносиенитовых пегматитов характерно содержание четырехвалентного церия [172].

Тритомит—Ca, Ce-фтороборосиликат с большим содержанием тория, распространен в Южной Норвегии, является, вероятно, продуктом гидролиза другого минерала. Ромботетраэдрические кристаллы с ярко выраженным метамиктозом. Хрупкие, темно-бурого цвета, с раковистым изломом. Уд. вес 4,15.

Состав %:

Na_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
0,71	6,97	8,37	0,88	0,34	1,55	8,14	26,32	2,58

ThO_2	CeO_2	ZrO_2	SiO_2	Ta_2O_5	F	H_2O
8,58	11,26	1,03	13,95	1,11	3,15	6,48

Состав этого минерала отличается от состава меланоцерита значительно большим содержанием Ce^{3+} и в два раза большим содержанием воды. Сумму р. з. элементов составляют главным образом легкие р. з. элементы, среди которых наблюдается обогащение лантаном [173].

Кариоцерит очень близок по составу к меланоцериту, встречается в Южной Норвегии.

Состав %:

Na_2O	CaO	MgO	B_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$
1,41	7,37	0,17	4,70	0,87	0,66	1,36	14,83	21,09

$(Y)_2O_3$	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	SiO_2	Ta_2O_5	F	H_2O
2,21	13,64	5,89	0,47	12,97	3,11	5,63	4,77

Таким образом, минерал является фтороборосиликатом с большим содержанием тория и двуокиси церия. Кристаллизуется в тригональной системе, с табличкообразным габитусом. Окрашен в бурый цвет. Твердость 5—6. Уд. вес 4,29. N 1,74 [172].

Стеенструпин — Na, Ca, Ce-фторофосфатотанталосиликат с довольно большим содержанием тория. Распространен в Гренландии в нефелиносиенитах, пегматитах и в виде зерен в массе альбита. Кроме того, он найден в Ловозерских тундрах в виде зерен или идиоморфных выделений величиной до 1,5 см. Является, вероятно, промежуточным членом между меланоцеритом и эйколитом. Его общая формула $X_3Y(Si, P)_3(O, OH, F)_{12}$, где X—Na, Ca, Ce и Y—Mg, Mn, Fe, Nb. Кристаллы тригональной системы с соотношением осей $a:c=1:1,0842$ или $a:c=1:1,0836$ и постоянными решетки $a=9,64$ и $c=15,25$ А. Цвет кристаллов от темно-бурого до черного. Черта коричневато-бурая, измененного — бурая, с зеленым оттенком. Твердость 4—5. Плотность свежего минерала колеблется от 3,19 до 3,38. Блеск сильный смоляной, излом раковистый. Состав (%) [174]:

	Na_2O	CaO	(Mg, Mn) O	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
Гренландия	11',23	2,23	6,60	0,31	2,67	29,60	0,31
Ловозерск. тундры	2,09	1,85	9,06	0,34	1,81	13,56	0,77

ThO_2	SiO_2	P_2O_5	Nb_2O_5	F	H_2O
2,13	26,77	8,19	4,37	1,24	3,45
10,23	32,10	3,74	2,13	—	12,74

Боросиликаты

Каппеленит—Ca, Ba, Y-боросиликат — $YBO_3 \cdot BaSiO_3$, кристаллы гексагональной системы в виде призм с соотношением осей $a:c=1:1{,}2903$. Окрашены в зеленовато-бурый цвет с жирноватым, стеклянным блеском. Твердость 6. Уд. вес 4,407. Оптически отрицателен, N 1,76. Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	Ba O	B_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	CeO_2	ThO_2	SiO_2	п. п.
0,53	0,22	0,67	8,29	16,98	2,97	52,62	1,29	0,80	14,66	0,61

В пламени паяльной горелки плавится. Легко разлагается соляной кислотой и дает на платиновой проволоке с CaF_2 и $KHSO_4$ реакцию на борную кислоту.

Распространен в Южной Норвегии в небольших пегматитовых жилах, в авгитовых сиенитах [176].

Эрдманнит — Ca, Fe, Ce-боросиликат общей формулы $3MeO \cdot Me_2O_3 \cdot 2SiO_2$, который является смесью продуктов разложения меланоцеритового ряда с гомилитом.

Na_2O	K_2O	CaO	FeO	BeO	Fe_2O_3	B_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$
1,02	0,42	18,78	3,16	3,16	8,18	3,01	9,00	8,16

$(Y)_2O_3$	ThO_2	ZrO_2	SiO_2	H_2O
2,14	9,93	2,14	25,15	5,25

Минерал окрашен в бурый или красно-бурый цвет. Это слабо просвечивающие зерна. Уд. вес 3,01. Очень сходен с гомилитом $Ca_2FeB_2Si_2O_{11}$, содержащим 0,25—2,56% р. з. элементов и изоморфен с гадолинитом [175].

Стиллвеллит — Ca, р. з. элементы-боросиликат, встреченный вместе с гранатом и другими минералами в виде метасоматического заместителя известковых отложений в разноактных рудах в северо-западном Квинеланде (Австралия). Кристаллы имеют в поперечнике до 5 *мм* и напоминают церит, от которого отличаются более низким показателем преломления.

Состав (%) [242]:

CaO	TR_2O_3	Ce_2O_3	U_3O_8	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	P_2O_5	F
3,96	58,4	51	0,61	0,23	1,68	11,5	20,1	2,58	0,16

CO_2	п. п.
0,18	0,90

Формула минерала $(La_{0,93}\ Ca_{0,14})\ B_{0,86}\ (Si_{0,89}\ P_{0,09}O_{4,59}OH_{0,26})$. В тонких слоях минерал бесцветен, в толстых слоях бледно-коричневый. Твердость 5,5. Уд. вес 4,57. *N* 1,760—1,784. Кристаллы гексагональной сингонии с ф. гр. *c3m* или *c3n2* и постоянными решетки *a* 6,85 и *c* 6,74 А, *c*/*a*=0,969 [243].

Основные мета- и ортосиликаты

Баццит — силикат скандия, содержащий другие р. з. элементы, железо и небольшие количества натрия.

Распространен в гранитах Италии с мусковитом, альбитом и другими минералами. Кроме того, встречается на кварце и розово-красном ортоклазе в результате гидротермального образования.

Кристаллизуется, вероятно, в гексагональной системе в виде мелких призм, часто бочкообразной формы, окрашенных в лазурно-синий цвет, со стеклянным блеском. Твердость 6,5. Уд. вес 2,8. Оптически отрицательный, *No* 1, 626, *Ne* 1.605. В пламени паяльной горелки не плавится. Разрушается плавиковой кислотой и разлагается сплавлением с содой [177, 268].

Гелландит—Ca, Y, Al-силикат, кристаллы моноклинной системы, призматического габитуса, до 4—5 *см* длиной и 1—2,5 *см* толщиной. Соотношение *a*:*b*:*c*=2,0646:1:2,1507, β=109°45′. В свежем изломе стеклянный блеск. В большинстве случаев в большей или меньшей степени разложены. Твердость около 5,5. Уд. вес 3,7. Оптически положительный, *Nm* 1,65. Состав частично выветрившегося минерала (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
0,23	0,06	9,80	0,10	10,12	2,56	5,91	1,01	34,72

ThO_2	SiO_2	H_2O
0,92	23,66	11,75

Вероятный состав невыветрившегося минерала согласно расчету должен быть (%):

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2	SiO_2	H_2O
10,71	0,11	10,59	2,80	6,45	1,10	37,92	0,68	24,18	5,46

Невыветрившиеся кристаллы, желтоватые или чисто-белые, постепенно приобретают буро-красную окраску в результате выветривания. В пламени паяльной горелки плавится. Разлагается соляной кислотой при одновременном действии хлора [178].

Шизолит (Na, Ca, Mn, Ce) Si (O, OH)$_3$ с небольшим содержанием р. з. элементов. Призматические кристаллы триклинической системы, величиной от нескольких *мм* до 9×2, 5×1 *см*, почти всегда в большей или меньшей степени разрушены. Цвет бурый, при разрушении черный. Черта бурая, у разрушенного темно-бурая до черной. Блеск стеклянный, у разрушенного полуметаллический или металлический. Излом неровный, у разрушенного землистый. Твердость 5—5,5. Уд. вес 2,955—3,1, разрушенного 2,677. Оптически положителен. Ng 1,66—1,677 N_m 1,636—1,641. N_p 1,63.

Состав (%):

	Na_2O	K_2O	SrO	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3
Ловозерск. тундры	7,72	0,74	0,28	0,10	12,72	15,92	—	0,88
Гренландия	10,71	—	—	—	19,48	12,90	2,79	—

Y_2O_3	Ce_2O_3	MnO_2	TiO_2	SiO_2	H_2O
1,0	—	9,35	0,62	49,10	1,15
—	1,47	—	0,68	51,06	0,55

Распространен в Гренландии и в Ловозерских и Хибинских тундрах СССР в натролитоэгириновых породах с ортоклазом, нефелином, эгирином, натролитом, альбитом и др. [179].

Церит—сложный основной силикат легких р. з. элементов с Ca и Fe [$H_3(Ca,Fe)Ce_3Si_3O_{13}$]. Кристаллы ромбической системы, зернистой или сплошной структуры с соотношением осей $a:b:c$= 0,9988:1:0,8127. Окраска гвоздично-бурая и вишнево-красная до серой. Блеск от алмазного до жирного. Оптически положителен, N 1,82. Одноосный или двухосный с малым углом оптических осей.

Состав церита (%):

CaO	Al_2O_3	FeO	Ce_2O_3	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	SiO_2	H_2O
1,12	2,64	3,14	24,80	16,36	8,45	16,49	17,92	6,95

Согласно этому анализу молекулярное соотношение $(Ce)_2O_3:SiO_2$= =2:3. Это указывает, что церий является ортосиликатом.

Соотношение легких р. з. элементов следующее (%).

Ce_2O_3	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	
37,5	24,8	12,5	24,9	т. е La : Ce : Pr: Nd = 2:3:1:2.

Содержание в церите тяжелых р. з. элементов незначительно; слабо проявляются самарий и гадолиний и очень небольшие количества иттрия и эрбия.

Чистый минерал целиком разлагается соляной кислотой при выделении кремневой кислоты.

Минерал распространен в СССР и в Швеции [180].

Беккелит $Ca_3(Ce)_4Si_3O_{15}$—кубической системы микроскопические октаэдры или додекаэдры, желтого цвета, раковистый излом. Спайность по кубу. Твердость 5. Уд. вес 4, 15. N 1,812. В пламени паяльной горелки не плавится. Легко разлагается кислотами.

Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	Al_2O_3	Mn_2O_3	ZrO_2	SiO_2	п. п.
0,78	0,39	15,46	28,10	31,6	2,80	0,30	0,07	2,50	17,13	0,99

Распространен в нефелиносиенитах УССР [181].

Ортит или алланит. $(Ca,Ce)_2Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Al)_3Si_3(Al)(O, OH)_{13}$ [187]—моноклинной системы кристаллы с соотношением осей $a:b:c$=1,5509:1:1,7691, β=115°. Цвет черный, смоляно-черный с блеском, темно-серый, бурый, светло-голубой, зеленый. Блеск полуметаллический, смолистый. Поверхность минерала зачастую разложившаяся. Продукт разложения красно-бурый. Излом раковистый. Твердость 5,5—6. Хрупкий. Уд. вес 3,0—4,2. Проявляется плеохроизм. Оптически отрицательный. N 1,64—1,80. Двупреломление различное. Ортит легко изменяется и становится изотропным с низким уд. весом и показателем преломления. Изоморфен с эпидотом и образует с ним ряд смешанных кристаллов. Он изоморфен также с пьемонтитом, являющимся марганцевым эпидотом, в котором содержание р. з. элементов достигает 2%. Пьемонтит довольно широко распространен в СССР: Урал, УССР, Восточная Сибирь и т. д. [35].

При нагревании в запаянной трубке все ортиты выделяют воду. В пламени паяльной горелки легко плавится и, вздуваясь, образует темное пузыристое стекло. Прокаленные ортиты более устойчивы к разложению кислотами, непрокаленные же разлагаются кислотами с выделением геля кремневой кислоты.

Ортиты слабо радиоактивны, так как содержат торий и уран (0,007%) [30].

Состав различных образцов минерала приведен в табл. 9. Ортит содержит главным образом р. з. элементы от лантана до гадолиния, и самые тяжелые р. з. элементы в нем находятся в очень незначительных количествах.

Соотношение между отдельными р. з. элементами иллюстрируется следующими данными (%) рентгено-спектроскопических исследований ортита Северной Карелии, произведенных Протопоповым [58],

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3
8	55	4	25,5	2	2,0	0,3	1,0

Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Y_2O_3
?	0,5	?	1,7

Открыт ортит в Гренландии и был назван алланитом (1810 г.). Название ортит было дано ему несколько позже (1918 г.) и широ-

Таблица 9

Состав ортита (%)

Местонахождение	Твердость	Уд. вес	Na_2O	K_2O	CaO	PbO	MgO	MnO	FeO	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Y_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	S	TiO_2	ThO_2	SiO_2	H_2O
Урал [182]	6	3,69	—	—	11,90	—	1,27	1,39	7,85	10,37	9,65	0,04	15,54	6,72	0,04	0,75	0,14	31,81	2,55
Алтай, Сибирь [182]	6,5	3,44	0,09		12,18	—	0,87	1,22	10,97	8,89	8,65	0,07	13,01	6,44	0,07	1,02	2,49	31,31	1,79
Пегматиты, Забайкалье, Сибирь [239]	—	—	0,08—0,36		10,96—12,18	—	0,43—1,83	0,12—0,32	9,36—11,65	10,35—17,92	0,72—11,26	0,02—1,92	14,01—15,24	4,02—6,98	0,04—0,14	0,73—1,32	1,32—2,88	31,25—31,82	0,76—3,61
Забайкалье, Сибирь [182]	6	3,576	0,16		11,36	—	1,64	0,18	10,58	10,90	11,26	0,37	15,04	4,13	0,09	0,79	1,45	31,25	1,14
Забайкалье, Сибирь [182]	5,5	3,501	0,23		11,97	—	1,83	0,32	11,67	10,35	10,20	0,02	12,40	4,63	0,04	1,10	2,03	31,82	1,47
Забайкалье, Сибирь [182]	5,5	3,540	0,08		11,47	—	1,58	0,23	11,37	10,48	10,13	0,21	14,66	4,02	0,14	0,73	1,76	32,23	0,74
Швеция [11]		4,15	—	—	9,08	—	1,36	—	12,69	11,35	16,08	—	9,10	8,71	—	—	—	30,99	0,33
» [11]	—	—	—	—	9,74	—	1,12	—	12,29	12,90	14,46	—	8,73	9,02	—	—	—	31,12	0,48
» [11]	—	3,52	—	0,28	10,48	—	0,08	1,66	7,86	8,67	11,04	0,87	13,21	8,39	—	—	0,87	31,63	3,49
Урал [11]	—	3,67	0,53		10,43	—	0,13	2,25	8,24	9,78	10,13	1,24	16,25	6,29	—	—	—	30,81	2,79
Колорадо [183]	—	3,52	0,56		9,14	—	0,16	0,61	13,59	12,50	10,98	—	11,44	6,24	—	—	—	31,13	2,78
Мадагаскар [181]	—	3,43	—	—	15,38	—	—	0,54	11,60	9,08	7,38	—	12,45	4,50	—	—	5,60	32,00	—
Забайкалье, Сибирь [185]	—	3,58	—	—	11,37	—	0,52	0,13	9,86	19,97		0,40	15,26	6,61	—	—	2,74	30,53	2,04
Забайкалье, Сибирь [185]	—	3,39																	
		3,78	0,15	0,36	10,98	0,13	0,43	0,12	9,36	8,80	9,02	1,92	15,24	3,08	—	1,07	1,32	31,52	2,02
Богатые скандием ортиты [186]	—	3,20	0,22	7,31	10,25	—	3,80	сл.	6,02	16,45		0,80	12,88	10,01	0,90	—	1,32	30,52	—
Богатые скандием ортиты измененные [186]	—	2,84	0,51	14,01	4,72		4,39	сл.	—	16,80		1,00	15,21	12,05	6,90	—	1,10	23,53	—
СССР, Средняя Азия [187]	—	3,928	—	—	9,15		0,10	1,35	13,07	11,83	11,93	0,20	0,71	15,43	0,10	3,66	—	29,92	2,12
Корея [228]	—	4,016	—	—	10,03		0,77	0,82	12,53	12,06	11,20	0,47	14,68	1,85	1,35	—	—	32,99	0,91
Китай, Сев. Манчжурия [229]	—	3,915	—	—	11,62		0,92	0,66	10,01	10,61	9,41	0,91	17,04	2,82	0,73	—	—	33,0	1,23
	—	—	—	—	18,53		0,39	4,51	6,31	—	10,16		12,37	9,51		0,30	3,29	33,01	2,50
Япония [230]					—	—	—	0,06	0,06	10,79		0,00	11,06	36,55	2,51	—	0,82	19,75	19,01
» [231]	—	—	—	—	7,14														
Алту-Личонья (Мозамбик) [263]	—	—	0,20		15,22	—	2,27	— 0,68	5,78 8,54	3,34	7,79	14,28 5,90	0,71 0,25	14,18 22,20	6,75 —	— —	1,16 0,15	1,80 —	29,69 34,10	2,10 0,60(п.п.п.)

ко внедрилось. Встречается в основном в кислых горных породах от гранитов до диоритов. Зачастую в виде крупных зерен в пегматитах. Распространен в СССР на Урале, в Сев. Карелии, на Алтае, Украине, в Прибайкалье, Сев. Киргизии, в Южной Норвегии, Швеции, Германии, США, Японии, Бразилии и Мадагаскаре [182, 188, 254].

Разновидностью ортита является найденный в Карельской АССР иттроортит, содержащий до 8% иттрия. По исследованиям Протопопова [58] состав р. з. элементов в нем может быть охарактеризован следующими данными (%):

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3
1,2	6,0	0,6	4,2	4,2	17,9	2,4	17,9

Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Y_2O_3
2,4	2,4	?	1,8	39

Манганортит (Ca, (Ce), Mn, Zn) (Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, O)$_3$(Si,Ti)$_3$(H, OH)$_3$ найден на Урале в пегматитовых жилах в ассоциации с ортитом, ильменитом, малаконом, сфеном и магнетитом. Цвет смоляно-черный, в порошке темно-коричневый. Блеск в изломе жирный, излом неровный. Твердость 6. Уд. вес 4. Показатель преломления для λ =550 мμ, N_g 1,795, N_p 1,770. Минерал двуосный, отрицательный. Плеохроизм от слабо-синего до розово-серого цвета.

Состав (%):

CaO	MnO	ZnO	$(Ce)_2O_3$	MgO	FeO	V_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
10,56	5,37	0,72	17,20	0,82	9,38	0,27	8,38	14,34	1,96

SiO_2	H_2O
29,60	1,08

Спектроаналитическое исследование показало присутствие вышесредней яркости линий Ce, La, Er, средней яркости линий Tu и слабые линии Tb [189].

Тёрнебомит $(Ce)_2(F, OH)(SiO_4)_2$ зеленого или оливково-зеленого цвета зерна, не имеющие явно выраженной кристаллической структуры. Твердость 4,5. Уд. вес 4,94. Свет преломляет подобно цериту. N_m 1,81. Двупреломление высокое, оптически двуосный, положительный. Плеохроичный от розового до зелено-желтого и сине-зеленого, обладает сильной дисперсией.

Состав (%):

CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	SiO_2	F	п.п.
0,23	0,49	0,05	1,91	8,55	27,53	34,83	22,05	0,29	0,23

Распространен в виде спутника церита на Урале и в Швеции с минералами: молибденитом, кварцем, магнетитом, флюоцеритом, ортитом, цериторм и образуется в результате контактного метаморфоза на известняке [15, 17].

Лессингит [15, 190] $2CaO{\cdot}2(Ce,Y)_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}H_2O$ встречается в окатанных гальках с бастнезитом, цериторм, тернебомитом и ортитом на Урале и в Японии [191]. Эти окатанные гальки имеют зеленовато-желтую или красноватую окраску и вишнево-красный свежий излом. Блеск стеклянный. Оптически положителен, двуосный, N 1,78. Твердость 4,5, Уд. вес 4,693.

Состав (%):

$(Na, K)_2O$	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
0,08	16,71	0,17	0,88	0,26	0,65	22,48	36,65	3,42

SiO_2	P_2O_5	CO_2	F	H_2O
19,85	1,13	0,35	0,54	1,94

Нагателит $(Ca,Ce,Na)_2(Al,Fe,Mg)_3[(Si,P)_4]_3(OH,F)_2$. Моноклинной системы в виде мелких призматических кристаллов или табличек черного цвета с блестящим изломом. Блеск смолистый. Плеохроичен. Оптически двуосный. Np 1,750, Nm 1,760, Ng 1,765. Твердость 5,5. Уд. вес 3,91. Сильно радиоактивен.

Состав (%):

CaO	MgO	MnO	FeO	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Y_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	ThO_2
10,4	1,04	1,12	7,89	14,58	7,84	4,51	14,3	2,40	0,88

TiO_2	SiO_2	P_2O_5	H_2O
0,57	25,2	6,48	2,51

Распространен в Японии совместно с сильно радиоактивными минералами в пегматитах [191].

Бушит—силикат р. з. элементов (Nd, Pr, Eu и Er) дитригонально-пирамидальные кристаллы с соотношением осей $a:c=1:1,1792$, желтовато-красного цвета со смолистым блеском. Твердость 5,5. Уд. вес 5. Обладает двупреломлением, N 1,72. Немного растворяется в концентрированной соляной и серной кислоте. Единственный кристалл бушита найден совместно с бериллом в юго-западной Африке [192].

Фриалит является силикатом р. з. элементов с высоким содержанием тория.

Состав (%):

$(Na, K)_2O$	$Al_2O_3 + ZrO_2$	Mn_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	ThO_2
2,33	6,31	1,78	2,47	31,27	28,39

SiO_2	H_2O	Летучие
20,02	7,40	0,82

Является продуктом разложения торита, часть церия в нем находится в четырехвалентном состоянии. Образование четырехвалентного церия вторичное и связано, вероятно, с процессом гидролиза. Кроме церия, содержатся другие легкие р. з. элементы, обогащенные лантаном.

Кристаллы минерала неясной структуры бурого цвета со смолистым блеском. Уд. вес 4,06—4,17. Минерал растворяется в соляной кислоте с выделением хлора.

Распространен в Норвегии в нефелиносиенитовых пегматитах [193].

Титано-силикаты

Боденбендерит — титаносиликат марганца, алюминия и тяжелых р. з. элементов состава $4Me^{II}O.\ Me^{III}_2O_3.\ 3Me^{IV}O_2$, где Me^{II} —Ca, Mg, Fe^{2+}, Me^{3+} —Al, Y, Fe^{3+}; Me^{IV} —Si, Ti и U, или $XZSiO_4$, где X—Ca, Mn, Na, Y, U и Z—Mg, Fe, Nb, Ta, Ti.

Состав (%):

CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Y)_2O_3$	U_3O_8	TiO_2	SiO_2
2,48	0,35	40,49	0,35	10,16	0,35	15,59	0,47	8,74	21,02

Кристаллизуется в кубической системе, додекаэдрического габитуса, мясо-красного цвета, кристаллы при прокаливании становятся серо-бурыми. Твердость 6—6,5. Уд. вес 3,3—3,5. $N > 1{,}77$. При 1000—1100° плавится и превращается в темное стекло. Разлагается частично соляной кислотой.

Распространен в альбито-пегматитовых породах Аргентины, с альбитом, флюоритом, эпидотом, кварцем [194].

Рамзаит или лорензит $Na_2Ti_2Si_2O_9$. Рамзаит найден экспедицией акад. Ферсмана в 1921—22 гг. в Хибинских и Ловозерских тундрах. Он встречается там в кристаллах до 6 *см* длиной в идиоморфных и неправильных выделениях. Лорензит встречается в Гренландии и совершенно аналогичен рамзаиту.

Состав того и другого следующий (%):

	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	FeO	Al_2O_3	TR_2O_3	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	H_2O
Лорензит	17,12	0,37	—	—	—	—	—	35,15	11,12	34,26	0,77
Рамзит	16,20	0,28	0,35	0,02	1,03	0,90	0,32	46,26	—	34,06	0,33

В процент двуокиси титана входит 1,63% Nb_2O_5. Как видно из этих данных, минерал содержит незначительные количества р. з. элементов.

Кристаллы минерала ромбической системы (рис. 6) с соотношением осей $a:b:c = 0{,}6276:1:0{,}6074$. Цвет рамзаита от желто-бурого, почти черного, до свет-

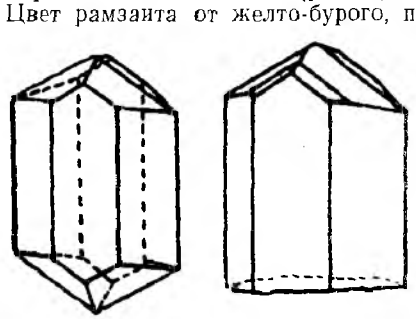


Рис. 6. Кристалл рамзаита.

ло-коричневого и светло-желтого. Черта светло-желтая, почти бесцветная. Блеск от полуметаллического до стеклянного; в изломе жирный. Твердость 6. Спайность совершенная. Излом неправильный. Уд. вес 3,38—0,43. Оптически отрицательный N_g 2,02, N_m 2,01, N_p 1,92. Нерастворим в кислотах и разлагается лишь HF и сплавлением с содой [195].

Кальковскин $(Fe,Ce)_2O_3 \cdot 4(Ti,Si)O_2$ — неопределенной кристаллической формы в виде тонких пластинок с волокнистой структурой. Окраска черная, темно-бурая до светло-бурой, в порошкообразном виде красно-бурая. Блеск полуметаллический до смолистого. Черта красно-бурая. Излом раковистый. Твердость 3—4. Уд. вес 4,01. Двупреломление слабо положительно. $N > 1{,}769$.

Состав (%): TR_2O_3—2,11; Fe_2O_3—31,14; TiO_2—59,34; SiO_2—3,3; $(Nb, Ta)_2O_5$—1,81. Распространен в Бразилии в мусковитах, богатых пегматитовыми породами [195].

Чевкинит $(Ca, Fe)\,Ce_2\,(Si, Ti)_3\,O_{10}$ — моноклинной системы с соотношением осей $a:b:c = 2{,}426:1:1{,}955$, $\beta = 79°52'$. Окраска

минерала черная и при гидратации становится желтой. В порошкообразном виде минерал бурый. Черта черно-бурая. Блеск смолистый. Непрозрачен. Оптически отрицательный, N 1,63—1,68. Обладает сильно выраженным плеохроизмом. Уд. вес 4,49. Твердость 5,5.

Состав (%):

	CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
Индия	4,40	0,27	0,38	7,96	7,72	—	37,38	—
Виргиния	5,48	0,64	—	5,56	—	5,63	32,23	—
Мадагаскар	7,20	1,10	—	4,40	7,00	2,08	38,64	—
СССР, Урал	—	0,05	1,11	8,75	2,17	2,60	20,52+18,77	0,93
США, Нью-Гэмпшир	3,20	0,35	0,28	11,11	2,08	1,22	30,94	1

ThO_2	TiO_2	SiO_2	H_2O		
—	20,86	19,03	1,30	(Damour	[196])
—	21,16	23,28	1,90	(Price	[196])
0,57	16,10	22,60	—	(Pisani	[196])
0,73	19,61	19,23	0,81	(Алимарин	[196])
1,0	17,81	20,15	0,90		[245]

Состав р. з. элементов (%) [245]:

Ce_2O_3	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3
20,74	11,6	1,6	5,8	0,7	0,5	0,5

Он имеет ф. гр. C^2/m, C_2 или Cm и элементарную ячейку с постоянными решетки a 13,56, b 5,82 и c 11,21 Å, $\beta = 100°45'$. Возраст его 207—208 млн. лет [245].

Минерал разлагается при нагревании соляной кислотой, с выделением хлопьев кремневой кислоты.

Распространен в Индии, в гранитах Урала, СССР, в Виргинии, в гранитах на Мадагаскаре, в Австралии и США [196].

Иттротитанит или кейльгауит (Ca, Y) (Al, Fe, Ti) SiO_5 является продуктом замещения в титаните (сфене) $CaTiSiO_5$ кальция р. з. элементами и титана алюминием. Так получается изоморфная смесь $CaTiSiO_5$ и $YAlSiO_5$. Содержание р. з. элементов в этой смеси достигает максимум 12%.

Состав различных образцов (%):

	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3
Норвегия	—	0,60	0,94	20,29	4,45
Норвегия	0,86	0,27	0,50	24,38	—
Швеция	0,70	—	0,48	21,06	3,41
Хиб. тундр. СССР	—	—	—	17,95	6,98
Япония [кейльгауит] [244]	0,31—0,45	0,14—0,21	0,19—1,12	19,54—25,84	0,07—3,80

Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	SiO_2	H_2O
6,75	—	8,16	26,67	—	—	29,48	0,54
4,27	2,57	0,59	34,78	0,18	—	30,22	0,31
4,25	—	2,78	36,61	—	0,47	28,26	1,20
7,27	1,08	10,65	26,95	—	—	28,91	0,26
0,07—6,30	—	—	32,01—37,38	—	—	27,64—32,06	—

(Rommelsberg [220])
(Brögger [220])
(Blomstrand [220])
(Черник [220])
(Kimura [244])

В большинстве титанитов тяжелые р. з. элементы находятся в больших количествах; некоторые титаниты даже богаты скандием [163] и обогащены европием.

Кристаллы минерала моноклинной системы, окраска белая или желто-бурая, блеск сильный полуметаллический. Уд. вес 3,5—3,7.

Распространен в гранитных пегматитах и нефелиносиенитах Норвегии, Швеции и Хибинских тундр, СССР [220].

Ринколит — фтористый метатитаносиликат $10(Ca, Sr, Na_2, Mg, Mn)\ SiO_3.Ce_2(TiO_3)_3.3CaF_2$. Название ринколит было дано Бонштедтом. Моноклинной системы призмы (рис. 7). Кристаллы вытянуты по вертикальной оси, длиной до 7—8 *см* при толщине 2—3 *см*. Спайность совершенная по (100). Цвет желто-зеленый до бурого. Черта бледно-желтая. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Излом раковистый. Полупрозрачен или непрозрачен. Твердость 5. Уд. вес 3,40. Оптически отрицательный. Плеохроизм слабый. Показатели преломления колеблются: N_g 1,661—1,681, N_m 1,645, N_p 1,643—1,663. Химический состав ринколита приведен в табл. 10. Минерал слабо радиоактивен. Он легко разлагается минеральными кислотами. Температура плавления лежит между 1215 и 1400°. Встречается в пегматитовых жилах Хибинских тундр. Легко выветривается [197].

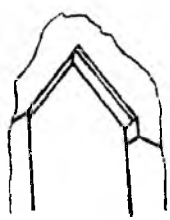


Рис. 7. Кристалл ринколита.

Ловчоррит — фтористый метатитаносиликат, совершенно аналогичен по составу ринколиту. Моноклинной системы, скрыто кристаллическая или аморфная разновидность ринколита. Мельчайшие короткостолбчатые или игольчатые кристаллы сечением от 0,30×0,12 *мм* до 1,2×0,3 *мм*. Свежий ловчоррит напоминает столярный клей, или затвердевший гуммиарабик. Цвет от желто-бурого до медно-желтого с зеленым оттенком. Блеск жирный или восковой. Выветриваясь, становится бурым. Излом мелкораковистый до неровного. Твердость 5. Уд. вес 3,2 — 3,36. Радиоактивен.

Оптически аналогичен ринколиту. Показатели преломления колеблются: N_g 1,659—1,666, N_m 1,654—1,661, N_p 1,655—1,660.

Таблица 10

Состав ринколита и ловчоррита (%)

Компонент	Название минерала и месторождение								
	Ринколит				Ловчоррит				
	Тахтарвумчорр	Индичвумчорр	Юкспор	Индичвумчорр	Ловчорр	Ловчорр	Юкспор	Юкспор	Вудъявр-чорр
SiO_2	29,44	27,58	27,35	27,64	28,37	27,61	29,71	28,38	29,78
TiO_2	8,43	11,15	11,25	4,63	12,32	12,71	12,32	10,68	9,74
ZrO_2	0,16	0,35	0,37	6,66	0,11	0,20	0,4	—	0,14
ThO_2	0,46	—	—	0,74	0,65	0,23	1,06	0,94	0,72
Ce_2O_3	7,02	—	—	14,37	5,40	8,79	8,00	7,99	6,83
$(La, Di)_2O_3$	6,69	18,02	19,10	—	5,38	5,15	7,10	6,68	7,26
Y_2O_3	1,80			1,15	3,07	1,36	1,34	1,26	2,73
$(Nb, Ta)_2O_5$	2,57	Определены качественно		—	Не определялись		—	2,18	2,16
Al_2O_3	1,52	1,47	1,88	1,32	0,55	0,13	0,21	0,34	0,25
Fe_2O_3	0,06	0,99	1,04	0,54	0,52	—	0,05	0,14	0,05
MnO	0,12	сл.	сл.	0,27	0,22	0,53	0,04	0,39	0,11
CaO	26,38	24,70	23,49	26,05	26,22	27,26	27,06	24,14	27,92
SrO	1,62	6,30	3,29	—	2,09	3,56	1,32	3,38	1,12
MgO	—	сл.	—	1,53	0,69	0,80	0,18	0,35	0,15
U_3O_8	0,23	—	—	—	0,05	0,25	0,02	0,02	0,10
K_2O	0,42	0,16	0,23	0,12	0,34	0,28	0,34	0,15	0,21
Na_2O	6,52	6,73	6,35	5,81	9,22	7,48	7,04	8,31	6,35
F	5,98	5,99	6,25	8,40	5,14	6,38	5,42	5,80	4,75
H_2O	1,78	1,76	—	3,19	2,38	0,51	0,58	0,70	1,17

Химический состав представлен в табл. 10. Рентгеноспектральный анализ концентрата р. з. элементов показал сильные линии для Ce, La, Eu, Y, Yb, линии средней яркости для Sm, Gd, Dy и слабые линии для Nd, Pr, Er [154]. Содержание суммы р. з. элементов колеблется в пределах 14,77—18,93% [264]. В пламени паяльной горелки плавится с трудом, температура плавления лежит между 1270

и 1360°. Ловчоррит легко разлагается кислотами, выделяя слизистую кремневую кислоту.

Распространен ловчоррит аналогично ринколиту в Хибинских тундрах. Реже всего встречается аморфный ловчоррит, который, повидимому, образуется при низкотемпературных условиях и частично при метамиктозе в результате выветривания [197, 198].

Кальциевый ринкит $3CaTiO_3 \cdot 10CaSiO_3 \cdot 3CaF_2$ — фторсодержащий титаносиликат, содержащий р. з. элементы. Кристаллизуется в моноклинной или триклинной сингонии. Цвет желтовато-серый до буровато-серого, серовато-коричневого, редко серовато-белого. Блеск на изломе жирный. Твердость 5. Уд. вес 3,11. Легко выветривается. Оптически положителен. N_g 1,657, N_m 1,654, и N_p 1,649.

Состав (%):

K_2O	Na_2O	MgO	SrO	CaO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$(Y)_2O_3$	$(Ce)_2O_3$
0,69	5,24	0,13	0,73	36,23	0,26	0,22	0,83	0,44	4,70

ThO_2	ZrO_2	$(Ti, Nb, Ta)_2(O_2, O_5)$	SiO_2	F	H_2O
0,37	0,19	12,81	34,15	5,50	0,40

Минерал в перемежку с натролитом образует плотные корочки на пактолите, что указывает на его низкие температурные выделения [199].

Вудъяврит — титаносиликат р. з. элементов и кальция, обогащенный водой и углекислотой. Генетически вудъяврит связан с ловчорритом, на котором образует корки. По внешнему виду аморфный, двупреломляющий, в лупу заметна скрытая волокнистость. Цвет бурый до зеленовато-серого, вишнево-красный, белый и др. Черта желтовато-белая или желтовато-серая. Блеск от жирного до воскового и матового. Твердость 1—1,5 до 3,5. Уд. вес 2,40—2,50. N 1,61—1,62.

Состав (%):

	K_2O	Na_2O	MgO	SrO	CaO	MnO	Fe_2O_3
Глазурованная корка	0,24	1,35	0,19	1,22	5,12	0,16	0,14
Вишнево-красная корка	0,09	0,78	0,12	0,10	2,68	0,61	1,88
Светл.-желт. прозр. корка	0,14	0,18	0,26	—	2,73	—	0,77
Рассыпчатый	0,32		—	2,26		0,23	0,52
	0,12	0,86	0,19	0,95	4,88	0,23	0,14
Белый мелоподобный	0,12	0,65	0,08	1,67	2,23	—	0,43

Al_2O_3	Y_2O_3	$(Ce)_2O_3$	Ce_2O_3	CeO_2	ThO_2	ZrO_2	$Nb_2O_5 + TiO_2$	SiO_2
0,41	1,87	12,08	9,79	—	0,90	0,05	16,51	23,43
0,39	2,71	5,33	—	15,02	1,17	0,05	18,50	23,89
3,24	1,94	10,23	—	8,37	2,06	0,27	19,95	22,25
0,20	3,07	13,09	10,29	—	0,92	0,05	3,78 Nb_2O_5 13,27 TiO_2	—
0,23	4,00	11,78	10,28	—	1,14	0,15	15,36	18,97
2,37	5,79	12,70	—	12,37	4,13	0,35	4,64 Nb_2O_5 17,10 TiO_2	13,54

F	H_2O^+	H_2O^-
0,19	—	26,10
—	8,35	18,05
0,24	8,78	8,78
—	24,19	
0,17	14,83	12,0
—	5,40	11,34

Вудъяврит, как и ловчоррит, труднoплавок, легко разлагается кислотами, с выделением из некоторых образцов пузырьков газа. Подобно ловчорриту, ринколиту и кальциевому ринкиту, в вудъяврите р. з. элементы изоморфно замещают в первую очередь кальций и стронций. Вудъяврит, следовательно, представляет собою метасиликат и метатитанат. Церий в вудъяврите обнаруживается в небольшом количестве и в высшей степени окисления (CeO_2). Любопытно, что в глазурованных (Юкспор) и матовых (Вудъяврчорр) корочках получается отношение Ce_2O_3:$3TiO_2$, близкое к единице; в вишневой и светло-желтой разновидности, которые не связаны с ловчорритом, это отношение много меньше единицы, что соответствует превращению $Ce_2(TiO_3)_3$ в соединение $Ce_2(TiO_3)_4$.

Этот процесс окисления является одной из основных причин изотропизации (метамиктоза) минералов р. з. элементов, как соединений слабых оснований и слабых кислот (SiO_2, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, ThO_2 и CeO_2). Следовательно, обратный переход самопроизвольно в кристаллическое состояние, как указывают Червинский и Борнеман-Старынкевич, при такой интерпретации причин изотропизации невозможен.

Вудъяврит, возможно, есть продукт выветривания ловчоррита или это первичный минерал, относящийся к гидротермальной фазе [200].

Титано-цирконосиликаты

Ионструпит (джонструпит) — титано-цирконосиликат р. з. элементов, кальция и натрия, общей формулы $10MeSiO_3.Ce_2(TiO_3)_3.3CaF_2$, где Me—$Na_2$, Ca, Sr, Mg, Mn. Моноклинной системы призматические кристаллы с соотношением осей $a:b:c = 1{,}623 : 1 : 1{,}391$;

$\beta = 86°56'$. Спайность по (100). Цвет в свежем состоянии желтый, в измененном — красно-бурый. Твердость 4. Уд. вес 3,29.

Оптически положителен. N_p 1,661, N_m 1,666, N_g 1,673.

Состав (%):

F	H_2O	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$
5,98	1,41	5,81	0,12	26,05	1,53	0,27	0,54	14,37	1,15

CeO_2	ThO_2	ZrO_2	TiO_2	SiO_2	
0,80	0,74	6,66	4,63	27,64	(Черник [201])

Средний атомный вес легких р. з. элементов 141,2; тяжелых — 106.5. Распространен в Норвегии [201].

Мозандрит — титано-цирконосиликат Ca, Na, и р. з. элементов по составу аналогичен ионструпиту. В свежем состоянии окраска минерала красно-бурая, при выветривании переходит в желтую. Изменение окраски противоположно таковому у ионструпита.

Кристаллы мозандрита моноклинной системы с соотношением осей $a : b : c = 3{,}263 : 1 : 1{,}318$. Уд. вес 3,0. Оптически положителен. N_p 1,646, N_m 1,649, N_g 1,658.

Состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	CeO_2	ThO_2
2,44	0,38	22,53	0,63	0,45	0,56	10,45	3,52	6,34	0,34

ZrO_2	TiO_2	SiO_2	F	H_2O
7,43	5,33	30,71	2,06	7,70

Сравнение состава ионструпита и мозандрита показывает, что первый содержит воды много меньше (1,41%), чем второй (7,70%), содержание фтора в первом (5,98%) много выше, чем во втором (2,06%). Кроме этого, замечательна разница в содержании четырехвалентного церия: мозандрит содержит 6,34% CeO_2, ионструпит — 0,80% CeO_2.

На основании этих сопоставлений считается, что мозандрит с высоким содержанием воды и более высоким содержанием четырехвалентного церия является результатом далеко прошедшего изменения ионструпита.

Распространен в Норвегии и Хибинских тундрах СССР [202].

Ринкит — титано-цирконосиликат кальция, натрия и р. з. элементов, аналогичного ионструпиту состава. Кристаллическая форма моноклинная. Соотношение осей $a : в : c = 1{,}568 : 1 : 0{,}292$, $\beta = 90°12'46''$ (Lorenzen [203]): $a : b : c = 1{,}5897 : 1 : 0{,}7791$, $\beta = 99°22'5''$ (Zambonini [203]): $a : b : c = 1{,}661 : 1 : 0{,}657$, $\beta = 78°34'$. (Дана [35]). Изоморфен ионструпиту и мозандриту. Возможно, что кристаллическая форма ринкита ромбическая, в этом случае $a : в : c =$

3,257 : 1 : 1,316. Постоянные решетки a 18,47, $в$ 5,67 и c 7,46 Å. Пространственная группа V_h^{16} или V_h^{12}. Окраска свежего минерала желто-бурая, выветренного — соломенно-желтая. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Спайность по a (100) совершенная. Оптически положительный. N_p 1,665, N_m 1,668, N_g 1,681. Твердость 5. Уд. вес 3,02—3,46.

Состав (%):

Na_2O	CaO	FeO	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ZrO_2	SiO_2	TiO_2	F	H_2O
8,84	23,26	0,44	21,25	0,92	—	29,08	13,36	5,82	—
8,53	22,93	0,12	23,35		6,51	26,89	5,42	5,00	3,82

Минерал легко разлагается разбавленной соляной кислотой.

Распространен в Гренландии и в Бразилии [203].

Минерал № 9 (Герасимовского) — черного цвета, со смоляным блеском. Изотропен. Показатель преломления неразрушенных зерен 1,542, разрушенных — 1,532. Является титано-цирконосиликатом Mn, Na, TR следующего состава (%):

K_2O	Na_2O	MnO	CaO	Fe_2O_3	ThO_2	$(Ce,Y)_2O_3$	ZrO_2	TiO_2	SiO_2
0,41	5,52	14,53	1,75	2,84	0,06	1,18	3,02	9,62	39,50

H_2O+	H_2O-
7,92	13,92

Распространен в Хибинских тундрах [166].

ТИТАНАТЫ

Делоренцит—неопределенного состава титанат железа, иттрия и урана, распространенный в пегматитах Граведжиа (Италия) наряду с колумбитом, эльменитом, турмалином, бериллом и т. д.

Состав (%): FeO—4,25; $(Y)_2O_3$—14,63; UO_2—9,87; SnO_2—4,33; и TiO_2 — 66,03, что соответствует формуле $2FeO : UO_2 . 2Y_2O_3 : 24TiO_2$. Кристаллы ромбической системы, с соотношением осей $a : в : c$=0,3375 : 1 : 0,3412, длиной до 1 *см* по оси c. Окраска черная, блеск смолистый, излом раковистый. Изотропен. Твердость 5—5,5. Уд. вес 4,7 [204].

Иттрокразит—водный титанат тяжелых р. з. элементов и тория. Черного цвета, со смолистым блеском и раковистым изломом, ромбической системы кристаллы. Частично изотропны, частично слабо двупреломляющие, N 2,1. Твердость 5,5—6. Уд. вес 4,804.

Состав (%):

CaO	MnO	PbO	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	ThO_2	UO_2	UO_3	WO_3
1,83	0,13	0,48	1,44	2,92	25,67	8,75	1,98	0,64	1,87

TiO_2	CO_2	H_2O
49,72	0,68	4,36

Средний атомный вес тяжелых р. з. элементов 110, легких р. з. элементов — 141. Соотношение окислов из данных анализа $Me_2O : Me_2O_3 : ThO_2 : TiO_2 : H_2O = 1 : 3 : 1 : 16 : 6$.

В пламени паяльной трубки не плавится. При красном калении отдает углекислый газ и воду. Разлагается плавиковой кислотой. С цинком и соляной кислотой дает синее окрашивание. Распространен в США (Техас) [205].

Кнопит — разновидность перовскита $CaTiO_3$, в котором кальций частично замещен на р. з. элементы. Общая формула минерала ABX_3, где A—Ca и р. з. элементы, B—Ti и X—O. Распространен в пегматитах Британской Колумбии и в Швеции. Имеет следующий состав (%):

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	FeO	$(Ce)_2O_3$	Al_2O_3	ThO_2
Швеция	0,39	—	32,22	0,35	5,15	4,46	—	—
Колумбия	0,07	0,46	35,10	0,21	2,85	2,38	0,68	0,06

TiO_2	SiO_2	H_2O
56,30	—	0,30
54,49	2,17	0,68

Черные блестящие, кубической системы кристаллы. Изотропен, N 2,30 [206].

Браннерит — метатитанат урана, тория и р. з. элементов, имеет ромбическую или тригональную сингонию. Кристаллы призматического облика. Минерал имеет черный цвет, при выветривании становится коричнево-желтым. Уд. вес 4,56—5,43. Блеск алмазный, смоляной или жирный. Твердость 4,5—6,5. Очень хрупок, излом раковистый. Показатель преломления 2,26—2,3. Довольно легко разлагается горячей азотной кислотой и концентрированной серной кислотой. Царская водка его не разлагает. Хорошо сплавляется с кислым сернокислым калием.

Он не имеет постоянного состава и содержание окислов колеблется в пределах (%):

CaO	Fe_2O_3	TR_2O_3	ThO_2	UO_2	UO_3	TiO_2
1,1—3,45	0,58—4,30	0,0—9,75	0,3—9,18	сл—29,9	11,4—42,36	31,80—43,8

Кроме того, он содержит до 1—2% MgO, PbO, SiO_2, Al_2O_3, H_2O и следы Mn, B, Nb, Cr, Br, Zr, Ag, Be. В состав р. з. элементов входят (%): 1—8 Y_2O_3; 0,05—0,1 $(Yb, Gd, Er, Dy)_2O_3$; 0,05—0,1 $(Ce, Tu, Cp)_2O_3$ и 0,005—0,01 $(La, Ho)_2O_3$.

Минерал образовался в магматические и пневматические стадии интрузивного процесса и очень редко встречается в кварцевых и кварцево-карбонатных образованиях. Найден в вольфрамобериллиевоурановых жилах, в пегматитах и аплитах гранитного массива, в альбитах, титаножелезистых и известковых песчаниках, в гранито-гнейсе, в жильном кварце, золотоносных песках [246, 247].

Титанониобаты

Дизаналит $(Ca, Na, Ce)(Ti, Nb)_2O_6$. Кристаллы псевдокубической системы (возможно, ромбической системы) с постоянной решетки a 3,826 А. Изоморфен с перовскитом. Цвет желто-черный до красного, блеск металлический или полуметаллический. Спайность

по (100). Изотропен, оптически положителен. Со слабым плеохроизмом. Твердость 5—6. Уд. вес 4,1.

Состав (%):

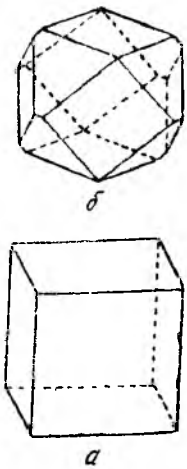
Na_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	$(Ce)_2O_3$	Y_2O_3	TiO_2	SiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	
3,50	19,36	—	0,42	5,70	5,58	—	40,57	2,31	22,73	—	(Knap [207])
4,37	25,60	—	0,23	9,22	2,80	—	50,93	2,21	4,86	—	(Hauser [207])
—	33,22	0,74	—	6,16	0,10	5,42	44,12	0,08	4,38	5,08	(Mar [207])

Черные, блестящие, кубической системы кристаллы. Изотропный N 2,30 [206].

Титано-ниобатосиликаты

Лопарит — новый минерал Хибинских и Ловозерских тундр, состава $(Ca, Ce, Na_2)_2(Nb, Ti)_2O_6$. Он кристаллизуется в кубической сингонии рис. 8, длина ребра псевдо-куба a 3,54 А.

Встречается в кристаллах от 15 *мм* в поперечнике и в основном в виде двойников. Спайность отсутствует. Цвет черный или серовато-черный. Черта коричневато-бурая. Блеск металлический. Непрозрачен. Твердость 5,5—6. Излом неровный. Уд. вес 4,75—4,89. Показатель преломления N 2,3—2,4.



б

а

Рис.8. Кристаллы лопарита: а) куб. лопарита, б) лопарита, образованного кубом и октаэдром.

Таблица 11

Химические анализы образцов лопарита (%) [209, Костылев]

Компоненты	Хибинские тундры		Ловозерские тундры
	Маннепахк	Кукисвумчорр	Нинчурт
Na_2O	8,60	7,88	9,06
K_2O	0,43	0,26	0,75
SrO	—	—	0,62
CaO	5,08	4,22	5,26
Al_2O_3	—	0,37	0,03
Fe_2O_3	—	0,72	0,06
$(La, Di, (Y))_2O_3$	15,72	15,27	16,00
Ce_2O_3	19,91	19,34	16,29
ThO_2	—	0,53	0,67
Ta_2O_5	50,24	—	0,66
Nb_2O_5		11,06	10,82
TiO_2		39,22	39,24
ZrO_2	—	—	—
SiO_2	0,47	0,72	0,27
п. п.	—	0,32	—

Состав различных образцов лопарита приводится в табл. 11. Соотношение между р. з. элементами согласно рентгеноспектральному анализу следующее (%) [208]:

Лопарит	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3
	26	44	9	17	2	0,05	0,6	0,5

Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	Y_2O_3
0,3	0,02	0,05	0,02	0,03	—	0,1

Не плавится в пламени паяльной горелки. С фосфорной солью перл в окислительном пламени в горячем состоянии желтый, в холодном бесцветный. С бурой перл матовый, серый. С содой на угле порошок лопарита сплавляется, давая сплав серого цвета. Сплав, растворенный в HCl, при кипячении с оловом приобретает фиолетовую окраску. В HCl, HNO_3 и H_2SO_4 не растворяется, но разлагается полностью HF и легко сплавляется с $KHSO_4$.

Рентгеноскопически найдено, что лопарит содержит также торий и уран, причем содержание Th колеблется в пределах 0,68—0,75% и U 0,03—0,05%.

В Хибинских тундрах лопарит встречается в виде отдельных выделений в породе и в жильных выделениях эгириномикроклинового, лопарито-эвдиалитового типов. В Ловозерских тундрах он распространен как породообразующий минерал главным образом в луявурите [209].

Металопарит — псевдоморфоза по лопариту наблюдается в кристаллах и реже в зернах. Цвет коричнево-желтый. Черта бледная, зеленовато-желтая. Блеск алмазный. Спайность отсутствует. Излом неровный. Хрупкий. Твердость приблизительно 5. Уд. вес 4,41. В пламени паяльной трубки не плавится. Перлы буры и фосфорной соли в горячем состоянии желтые, при остывании обесцвечиваются. Показатель преломления N 2,24. Состав (%):

$(Na, K)_2O$	$(Ca, Sr)O$	$Y_2O_3+CeO_2+(La, Di)_2O_3$	ThO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	TiO_2
0,23	5,35	34,20	0,64	0,66	10,78	44,01

SiO_2	H_2O
1,27	3,49

Распространен в Ловозерских щелочных массивах. Образуется из лопарита [210].

Медистый вудъявр ит — водный титано-ниобосиликат р. з. элементов, содержащий медь. Минерал аморфный, образует тонкие жилки. Цвет зеленый, иногда с синеватым или голубоватым оттенком. Черта светло-зеленая, остается даже на бумаге. Излом под

микроскопом мелкораковистый. Показатель преломления N 1,59. Состав (%):

K_2O	Na_2O	CuO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_2	Y_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	Ce_2O_3	ThO_2
0,45	0,56	6,04	1,52	2,43	5,10	1,60	9,20	5,04	1,66
—	—	4,1	1,52	3,2	11,5		18,5		

Nb_2O_5	TiO_2	SiO_2	п. п.
3,08	11,04	23,55	26,4
19,8		18,5	25,1

Минерал легко разлагается соляной и азотной кислотой [211].

Цирконосиликаты

Цирколит (Ca, Th, U, Ce, Fe)$_3$ (Ti, Zr, Al)$_9$ (O, OH)$_{20}$ — кристаллы, относятся к правильной (куб.) или псевдокубической (гексагональной) системе, по рентгенографическим исследованиям структура ромбоэдрическая. Цвет черный. Блеск смолистый. Твердость 5,5. Уд. вес 4,3—5,2.

Распространен в Бразилии и на Цейлоне [212].

Состав (%):

	CaO	MgO	FeO	Al_2O_2	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	UO_2	U_3O_8
Бразилия	10,79	0,22	7,72	0,21	2,52	0,21	1,4	—
Цейлон	6,78	3,04	4,42	—	1,4	0,40	—	0,65

ZrO_2	ThO_2	TiO_2	H_2O
52,89	7,31	14,95	1,02
32,56	18,78	30,95	1,05

Эвдиалит (или эвколит) — $(Na, Ca, Fe)_6 \cdot ZrSi_6O_{18} \cdot (OH, Cl)$ или $(Na, Ca, Ce)_5 \cdot (Zr, Fe, Mn, Mg, Nb)_2 \cdot Si_6(O, OH)_{20}$. Оба минерала — крайние члены одного изоморфного ряда. Эвдиалит содержит более натрия, оптически положителен, эвколит содержит больше кальция, оптически отрицательный. Оптически изотропным, промежуточным по свойствам членом является мезодиалит. Кристаллы минерала различного типа (рис. 9 и 10): таблитчатые с гексагональным и тригональным обликом, тонкопластинчатые кристаллы с преобладающим базопинакоидом и слабо развитыми гранями ромбоэдров и, наоборот, со слабо развитым базопинакоидом и с сильно развитыми гранями главного ромбоэдра, длиннопризматические тонкие кристаллы, удлиненные по вертикальной оси с хорошо развитыми призмами и ромбоэдрами. Такое разнообразие форм связано с условиями кристаллизации, временем выделения и парагенезисом: раннему выделению соответствуют пластинчатый и таблитчатый типы, более позднему — призматические типы.

Отношение осей для различных типов кристаллов:
таблитчатый $a : c = 1 : 2{,}0993$ до $1 : 2{,}1120$
тонкопластинчатый $a : c = 1 : 2{,}1116$ до $1 : 2{,}1280$
призматический $a : c = 1 : 2{,}1292$

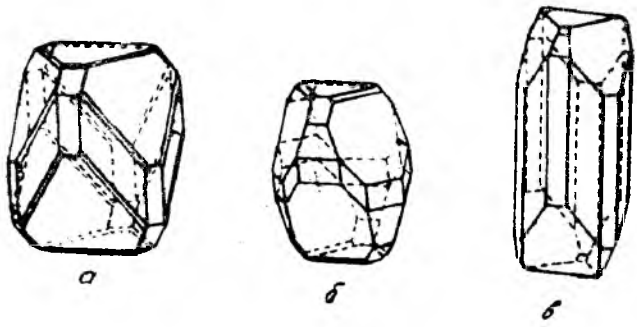


Рис. 9. Кристаллы различных призматических типов эвдиалита.

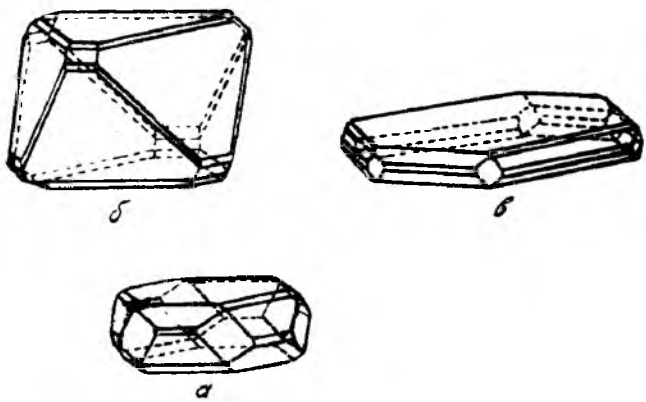


Рис. 10. Кристаллы разных пластинчатых типов эвдиалита.

Система кристаллов эвдиалита и эвколита Хибинских и Ловозерских тундр тригональна, по данным рентгенографических исследований образцов других месторождений (Гренландия)—гексагональные ромбоэдры с пространственной группой D^5_{3d} a 13,01A и $\alpha = 66^0\ 14'$. Спайность кристаллов неясная, цвет разнообразный: розово-красный, малиновый, буровато-красный, бурый, светло-желтый, желто-бурый. Эвдиалит и мезодиалит чаще окрашены в малиновые и красные цвета, эвколит — бурый. Черта бесцветная. Блеск от стеклянного до полужирного. Прозрачен или полупрозрачен. Излом неровный или мелкозернистый. Твердость 5—6. Уд. вес растет от эвдиалитов к эвколитам от 2,84 до 2,98. Показатель преломления растет от оптически положительного к оптически отрицательному:

эвдиалит N 1,6040

мезодиалит N 1,6123

эвколит N_p 1,6175, N_g 1,6215.

Химический состав минералов приводится в табл. 12.

Таблица 12

Данные анализов минералов эвдиалитового ряда (%)

Компонент	Ловозерские тундры			Хибинские тундры					Гренландия
	Ангвундасчорр	Маннепахк	Юкспор	Ловочорр	Лопарский	Хиб. пахкчорр	Юкспор	Касхасньюнапок	
SiO	50,09	51,23	48,44	49,43	48,22	48,24	48,03	47,59	50,39
TiO_2	0,39	0,56	0,24	1,51	0,27	0,41	0,23	0,85	
ZrO_2	12,82	13,98	11,48	15,30	12,05	13,88	10,48	14,10	12,40
$(Nb, Ta)_2O_5$	0,60	—	1,66	—	—	—	1,59	0,47	0,41
Fe_2O_3	0,60	0,67	0,63	—	—	—	0,86	0,32	—
Ce_2O_3					1,17				3,05
$(La, Di)_2O_3$	2,12	1,68	2,62	0,52	1,10	1,75	2,92	1,37	
Y_2O_3					0,58				
FeO	1,79	3,39	3,15	5,01	5,33	6,08	4,56	7,12	—
MnO	2,31	2,50	3,11	0,28	3,00	2,01	3,03	0,91	2,74
MgO	Следы	0,27	Следы	—	0,32	0,88	сл.	—	—
CaO	8,90	9,62	9,16	12,29	10,38	10,92	11,31	11,36	9,12
Na_2O	15,55	11,16	12,53	13,30	13,24	12,81	11,38	13,07	14,1
K_2O	0.62	0,69	0,51		0,51	0,58	0,30	0,29	
Cl′	0,74	1,26	1,11	1,66	1,35	0,20	1,26	1,43	0,26
H_2O	3,06	2,88	2,98	1,05	1,32	1,[illegible]7	2,52	1,16	—
SrO	—	—	1,38				0,40		

Они легко растворяются в кислотах; эти растворы желатинируют при нагревании. Р. з. элементы замещают кальций в компоненте $Me^{\cdot\cdot}$ SiO_3.

Минералы распространены в пегматитовых выделениях, реже в неравномернозернистых нефелиновых сиенитах, в луявритах, уртитах и нефелино-апатитовой породе [211, 213, 214].

Наэгит — цирконо-танталониобосиликат U, Th и р. з. элементов. Вероятно тетрагональной системы, аналогичен циркону. Буро-зеленого цвета со смолистым блеском. Твердость 7,5. Уд. вес 4,1. Состав (%) [215]:

Fe_2O_3	TR_2O_3	ThO_2	SiO_2	$(Zr,Hf)O_2$	UO_2	$(Nb,Ta)_2O_5$	п. п.
1,42	6,68	2,85	29,55	53,03	2,69	1,12	2,77

Распространен в Японии [215].

Хагаталит — цирконо-ниоботанталосиликат тория и р. з. элементов, встречается в виде включений в биотитах. Цвет от желтого до бурого. Твердость 7,5. Уд. вес 4,4. Состав (%):

MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	TR_2O_3	ThO_2	ZrO_2	SiO_2	$(Nb,Ta)_2O_5$	п. п.
0,20	0,30	2,3	2,8	13,1	1,5	42,0	29,7	2,7	5,5

Распространен в Японии [216].

Оямалит — аналогичен хагаталиту и отличается от последнего содержанием фосфорной кислоты вместо ниобиевой и танталовой кислот. Состав (%):

MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$(Ce,Y)_2O_3$	ThO_2	ZrO_2	SiO_2	P_2O_5	п. п.
0,8	0,6	0,6	2,0	17,7	0,6	40,9	25,7	7,6	3,5

Встречается как включение в полевой шпат. Цвет бурый до зеленого. Твердость 7,5. Уд. вес 4,1 [216].

Иттрогранат — $(Mn_{3-x}Y)Al_2(Si_{3-x}Al_x)O_{12}$ имеет кубическую структуру с постоянной решетки a 12,01±0,02 Å и ф. гр. O^{10}_h. В минерале имеет место замещение $Y^{3+} + Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Si^{4+}$ [237] и $Mg^{2+} + Fe^{3+}$ возможно $\rightarrow Sc^{3+}$ [258]. В минерале найдены следы Dy, Ho, Yb, Er, Gd, La, Ce, Nd и Pr [258].

Литература

1. Zambonini, Revista di Mineral. e Cristal. ital. **45**, 1—185; C. Z. 1916, I, 653—55.
2. Vogt, N. Jahrb. f. Mineral., 1914, II, 9—15, 4/8; C. Z. 1914, II, 1064.
3. Chaterie, Z. Krystallogr., Miner., Petrogr., Abt. A. 1940, **102**, 245—84, C. Z. 1941, I, 172—73.
4. Vogt, Zentralblatt Mineral. u. Geol., 1911, 373—77, 15/6; C. Z., 1911, II, 299—300.
5. Vogt, Zentralblatt, Mineral. u. Geol., 1923, 673—76; C. Z., 1924, I, 636.
6. Genth, Am. J. Sci. 1892, (3) **44**, 386; Григорьев, Зап. Всесоюз. Минер. Общ., 1945, (2) **74**, № 1, 57—61.
7. Федоров, Гор. Жур., **3**, 264—71; N. Jahrb. f. Mineral. 1907, II, 175, 2/11; C. Z. 1908, I, 160.
8. Черник, Зап. Корол. Минер. Общ., **42**, 51—67; Krystallogr., **43**, 69, 15/3; C. Z. 1907, I, 126.
9. Акад. Наук СССР, Минер. Хибин. и Ловозер. тундр, М.-Л., 1937, 148—49.
10. Oftedal, Z. Phys. Chem. 1929, B5, 272—91; 1931, B13, 190—200; C. Z. 1930, I, 1093—94; 1931, II, 2276.
11. Gmelins Hahdbuch d. anorg. Chem. 1938, N39, 155, 159 и др.
12. Weibull, Z. Krystallogr. 1889, **15**, 431.
13. Hadding, Z. anorg. allg. Chem. 1922, **122**, 195—200, 206; C. Z. 1923, I, 148—49.
14. Караваев, Изв. АНС.-Петерб., 1864, (4) **4**, 401.
15. Зильберминц, ДАН СССР, А. 1929, 55.
16. Glass, Smalley, Am. Mineral. 1945, **30**, 601—15; C. A. 1946, 40, № 1, 354.
17. Geier, N. Jahrb. f. Mineral., 1922, I, 303—95; C. Z., 1922, III, 1219.
18. Bunsen. Lieb. Ann., 1845. **53**, 147.
19. Vrba, Z. Krystallogr. 1889, **15**, 211.
20. Oftedal, Z. Krystallogr., 1931, **79**, 437—62.
21. Boggild, Medd. Gronland, 1906, **33**, 103; Z. Krystllogr. 43, 625—34; C. Z., 1907, II, 1109.

22. Blomstrand, у Gmelins, ссылка 11, стр. 66 и Brogger, Z. Krystallogr. 1890, **16**, 68.
23. Blomstrand, Geol. Fören. Förh. Stockholm. 1887, **9**, 185; у Gmelins ссылка 11, стр. 66.
24. Yoshimura, C. Z., 1937, I, 4080.
25. Graze, J. Royal West. Australia, 1941, 26, 95—98; C. A., 1945, **39**, N11, 2269[7-8].
26. Hauser, Wirth, Ber. **42**, 4443—47; C. Z., 1910, I, 1551.
27. Goldschmidt, Verteilungsgesetze, III, 45.
28. Rowland, Hidding, Am. J. Sci 1893, (3) **46**, 255.
29. Brogger, N. Jahr. f. Mineral., 1905, I, 384—85; C. Z., 1905, II, 697.
30. Boltwood, Phil. Mag., (6) **9**, 599—614; C. Z. 1905, I, 1307.
31. Derby, Am. J. Sci. 1891, (3) **41**, 308; Freise, Z. prakt. Geol. 1937, 45, 100; Hussak, Tschermak, 1891, **12**, 465; Hidden, Am. J. Sci. 1886, (3) **32**, 206, у Gmelins ссылка 11, стр. 65; Dixon, Rev. Produitschim Actual. Sci. Reun 1934, 37, 101—03; C. Z. 1939, II, 215; также ссылка 112 и 71.
32. Kaubmann, Geognost. Jahreshalte, 1922, **35**, 193—204; N. Jahr. f. Mineral., 1925, I, 513—14; C. Z., 1922, II, 2204.
33. Henrich, Ber. 1922, 55, 3012—21; J. prakt. Chem. 1935, **142**, 1; C. Z., 1923, I, 27—28.
34. Penfield, Brush, Am. J. Sci. 1883, (3) **25** 459; 1884, **27**, 200; Z. Krystallogr., 1884, **8**, 226; 1885, **10**, 83; Lettsom, Phil. Mag., 1882, (5) **13**, 527; Hartley, J. Chem. Soc., 1882, **41**, 210.
35. Дана, Описательн. минералогия, **1937**, 128, 206, 214, 282, 297, **301**, 362 и др.
36. Church, Chem. N., 1865, **12**, 121; Willianis, Chem. N., 1865, **12**, 185; Rammelsberg., Handbuch d. Mineralog., 2 Auft. Leipzig, 1895, **138**.
37. Монич, Семенов, Вест. Зап. Сиб. Геол. Упр. 1940, в. 3—4, 73—78; Rose, Pogg. Ann. 1840, **49**, 223; Wohler, Pogg. Ann. 1846, **67**, 424; Rammelsberg, Z. geol. Ges. 1877, **29**, 79; Mallard, Bull. Soc. Mineral. 1887, **10**, 237.
38. Doelter, Ber. Wien. Akad. 1915, **124**, 409; N. Jahrb. Mineral. (ref.) 1916. II, 10.
39. Schetelig, Norsk geol. Tidsskr. 1913, **2**, N3, 31; N. Jahrb. Mineral (ref.) 1913, II, **40**.
40. Uhlig, Zentralblatt Mineral., 1915, 38.
41. Blomstrand. Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1887, **9**, 160; 1889, **11**, 379; J. prakt. Chem., 1890, (2) **41**, 266; Z. Krystallogr., 1889, **15**, 99; 1891, **19**, 109.
42. Земель. ЖПХ, 1936, **9**, N11, 1967—71.
43. Матвеев, N. Jahresb. Min. A Beilagebd., 1932, **65**, 223; по Gmelins, ссылка 11.
44. Preis, Sitzungsber. Böhm. Ges. Wessenschaft, 1897, N19; Z. Krystallogr., 1883, 7, 123; по Gmelins, ссылка 11.
45. Johnstone, J. Soc. Chem. Ind. 1914, **33**, 56; 1918, **37**, 373—76; C. Z. 1914, I, 915; 1919, III, 182
46. Ramsay, Zilliacus, Z. Krystallogr. 1899, **31**, 317; по Gmelins, ссылка 11.
47. Hussak, Reitinger, Z. Krystallogr. 1903, 37, 559.
48. Genth, Am. J. Sci. 1889, (3) **38**, 203.
49. Ellsworth, Am. Mineralog. 1932, **17**, 19.
50. Karl, Ann. Chim. 1935, (11) **3**, 73.
51. Kimura, Japan. J. Chem. 1923, **2**, 13; N. Jahresb. Min. 1924, I, 165.
52. Leversidge, Z. Krystallogr. 1884, **8**, 87.
53. Anderson, Z. Krystallogr. 1906, **42**, 391.
54. Черник, Зап. Минер. Общ. С.-Петерб. 1905, 41, 115—63; N. Jahrber. Min., 1905, I, 285—87; C. Z., 1905, II, 697—98.
55. Dunnington, Am. Chem. J. 1882, **4**, 138; King, Z. Krystallogr. 1883. 7, 123.
56. Penfield, Am. Chem. J. 1882. **4**, 138.

57. Черник, Зап. Минер. Общ. С.-Петерб., 1905, 42, 9; Z. Krystallogr. 1907, **43**, 68—69; C. Z. 1907, I, 126.

58. Протопопов, Матер. Центр. н.-исслед. геолого-развед. института, Геохимия, 1940, сб. 5, 30—54.

59. Старынкевич-Борнеман, ДАН., 1922, 28; Penfield, Am. J. Sci. 1882, (3) **24**, 250; 1888, **36**, 322; Blomstrand, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1887, 9, 160; 1889, 11, 379; J. prakt. Chem., 1890, (2) **41**, 266; Kruss, Metzger, J. Am. Chem. Soc., 1909, **31**, 640.

60. P. Curie, M. Curie C. r., 1898, **126**, 1101; Strutt, Proceed. Royal. Soc. 1905, A76, 81; Chem. N. 1905, **91**, 299; Mowson, Laby, Chem. N. 1905, **92**, 39; Doelter, Sirk, Ber. Wien. Akad. 1910, **119**, I, 181; Scheteling, Norsk geol. Tidsskr. 1913, **2**, 38; N. Jahber. Mineral, (ref.), 1913, II, 41.

61. Bultuch, Weissenberger, Z. anorg. Chem. 1914, **88**, 99.

62. Ramsay, Collie, Travers, J. Chem. Soc. 1895, **67**, 684; Tildon, Proceed. Royal. Soc. 1896/1897, **60**, 443.

63. Strutt, Proceed. Royal. Soc. 1905, **A78**, 81; Chem. N. 1905, 91, 299; Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 1926, **1**, 253; Kano, Yamaquchi, Bull. Chem. Soc. Japan., 1928, **3**, 244.

64. Fenner, Am. J. Sci. 1932, (5) **23**, 327; Hillebrand, U. S. geol. Surv. 1889, Bl. N78, 62; Hecht, Kroupa, Z. anal. Chem. 1936, **106**, 98.

65. Хлопин, Владимирова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1938, № 2. 499—508.

66. Александров, Свердл. горн. инст. н.-и. сектор, Труды и материалы, вып. V, 1940, 110—116; Пятнов, Развед. недр, 1933, **11**, 22; Критский, Труды Рад. экспед. АН 1916, 5; Вернадский, Труды Рад. экспед. АН 1914, 1; Ферсман, Труды Рад. экспед. АН, 1914, 2; Белянкин, Труды Рад. экспед. АН, 1912, III; Шумилов, Труды Уралгеомина, 1938, вып. II., Полезн. ископ., 277—82.

67. Прокопенко, Таджикско-Памирская Экспедиция 1935 года. Изд. АН, 1937, 915—26; Ефимов, Сырьевые ресурсы Узбекистана, 1942, т. I, Мин. рес., вып I, 32.

68. Grau, Chem.— Ztg. 1895, 705; Nitze, Chem. N., 71, 181; C. Z., 1895, I, 1077; 1896, I, 665 и 1897, II, 1112; Boudouard, C. r. 121, 273—75; C. Z. 1895, II, 501.

69. Lemmlein, Nature, 1945, **155**, 724—25; C. A., 1945, **39**, N21, 4797[1].

70. James, J. Am. Chem. Soc. 1913, **35**, 235—39; Chem. N., **107**, 110—11; C. Z., 1913, I, 1492—93.

71. Wadia, Rec. Dept. Mineral. Ceylon, 1943, Prof. Paper N1, 3—14; C. A. 1945, **39**. N7, 1371[9].

72. Hussak, Mineralog. Mag. 1900, **12**, 145—53; 1903, **13**, 218.

73. Ramdohr, Thilo, Zentralblatt Mineral. Geol. Paleont., Abt. A, 1940, 1—85, Berlin, C. Z., 1940, I, 2927—28.

74. Hussak, Tschermak. 1906, (2) **25**, 337—40; Schaller, Am. J. Sci., 1911, (4) **32**, 363.

75. Farrington, Am. J. Sci. 1916, (4) **41**, 359.

76. Boggild, Winther, Medd. Gronland. 1899, **24**, 190; Z. Krystallogr. 1901, **34**, 685; Barth. Berman, Chem. d. Erde 1900, **5**, 37.

77. Liebisch, Ber. Berl. Akad., 1910, 350.

78. Hägele, Machatschki, Naturwiss. 1939, **27**, 132—33; C. Z., 1939, I, 3865.

79. Boggild, Medd. Gronland. 1911, **47**, 275; Z. Krystallogr. 1912, **50**, 430.

80. Герасимовский, Труды Ломоносов. Инст. АН, 1935, 7; 1937, 10, Минералы Хибинск. и Ловозер. тундр, 1937, 440—42.

81. Boggild, Z. Krystallogr, 1906, **41**, 426.

82. Machatschki, Chem. d. Erde, 1932, **7**, 56, 63, 72; Z. Krystallogr. 1930, **73**, 159.

83. Boltwood, Am. J. Sci., 1907, (4) **23**, 79, 87.

84. Brogger, Videnskapseelsk. Skr., 1906, N6, 31, 89, 138 и 148; Geolog. Foren. Förh. Stockholm 1880/81, 5j354; Björlykke, Norsk. Geol. Tidsskr., 1935, **14**, 266; по Gmelins ссылка II, стр. 91.

85. Gmelins, ссылка 11, стр. 91.

86. Ellsworth, Am. Mineralogist, 1928, **13**, 63.

87. Хрущев, Зап. Пет. Мин. Общ., 1894, (2) **31**, 415—16; Z. Krystallogr., 1896. **26**, 335.

88. Черник. Изв. АН С.-Петерб., 1922, (6), 495—504; C. Z., 1925, II, 798.

89. Kleeman, Trans. Royal. Soc. S. Australia, 1946, **70**, 175—77; C. A., 1948. **42**. N13, 4499ghi.

90. Черник, ЖРХО, 1902, **34**, 653, 684; Зап. Пет. Мин. Общ., 1903, (2) **41**, 43; Z. Krystallogr., 1906, **41**, 184.

91. Нашел В. В. Ломоносов у А. Дамур, Изв. АН С.-Петерб., 1877. (3). **23**, 463.

92. Tipper. Records Geolog. Surv. Indian, 1911, **41**, 210—13; Z. Krystallogr. 1914, **53**, 578.

93. Lacroix, Bull. Soc. Mineral., 1911, 34, 67; по Gmelins, ссылка 11.

94. Nordenskiold, Geol. Foren. Förh. Stockholm, 1872/74, **1**, 7.

95. Dana. Am. J. Sci., 1876, (3) **11**, 201; Smith, Am. J. Sci, 1877, (3) **13**, 362; Ann. Chim. Phys., 1877, (5) **12**, **257**; Hillebrand, U. S. Geol. Surv., 1889, Bl. N55, 48; Baltwood, Am. J. Sci., 1907 (4) 23, 79; Williams, N. Jahrb. Mineral. (ref.). 1888, **2**, 21.

96. Hess, Wells, Am. J. Sci. (Sill.), 1930, (5) **19**, 17—26; C. Z., 1930, I, 1452;

97. Yimori, Hata, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., 1938, **34**, 922—30; C. Z. 1939, I, 2157.

98. Carroll, Rowledge. Dept. Mineral Resources. W. Australia Bull., 1945, 3, 71—150; C. A., 1947, **41**, N5, 1179i—80hi—81a; Hjelmgvist, Geol. Fören, Förh. 1944, **66**, 753—60.

99. Григорьев, Зап. Всерос. Мин. Общ.. 1945, (2) **74**, N1, 57—61.

100. Черник, Изв. АНС.-Петерб., 1912, 605—08; C. Z., **1912**, **II**, **630**.

101. Nordenskiold, Öfver. Akad. Stockholm, 1860, **17**, 26, 34; Pogg. Ann. 1860, **11**, 280, 286; Rammelsberg, Ber., 1870, 3, 926; Weibull. Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1887, **9**, 371.

102. Goldschmidt, Z. Krystallogr., 1908, **45**, **493**.

103. Hauser, Ber., 1909, 42, 2270.

104. Almstrom, Geol., Fören. Förh. Stockholm, **1936**, **53**, 19.

105. Simpson, N. Jahrb. Mineral. (ref.), 1911, I, 367, 369.

106. Черник, Изв. АН С.-Петерб. 1913, (6) 721—23; C. Z., 1913. II, 1612.

107. Berzelius, Afhandl. Fys. Kemi Mineralog., 1815, **4**, **262**; Schw. J., **1816**, **16**, 447.

108. Schapard, Am. J. Sci., 1886, (4) **20**, 56; по Gmelins ссылка 11.

109. Delafonteine, Arch. de Geneve, **59**, 176; J., 1877, 251.

110. Kimura, J. Geol. Soc. Tokyo, 1922, **29**, 316; Shilama, Kimura, J. Chem. Soc. Japan., 1922, **43**, **306**, 648; Shilata, Japan. J. of. Chemistry, 1923. 2, 1—20; Jahrb. f. Mineral., 1924. I, 165—66; C. Z., 1924, II, 610.

111. Websky, Z. Deutsch. Geol. Ges., 1865, **17**, 566; 1868. **20**, 250.

112. Öfter dal, Norsk. Geolog. Tids., 1942, **22**, 1—14; C. A., 1946, **40**, N6, 1432[6]; Bjerlykke, Norsk Geol. Tids. 1937, **17**, 47—49; C. Z. 1937, II, 2506.

113. Quimaraes. Bol. Inst. Brasileiro Sci., 1926, 2, 1.

114. Rammelsberg, Ber. Berl. Akad., 1871, 201.

115. Holmquist, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1893, 15, 588.

116. Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Teil, 509; Holmsquist, 1896, **25**, 425; Черник, Ж.Р.Х.О., 1904, **36**, 457, 712; Wohler, Pogg. Ann., 1899, **48**, **83**; Черник, Изв. АН Петерб., 1909, (3) 3. 365; Морозович, Z. Krystallogr., 1930, B40, 335; Freise, Z. prakt. Geol., 1937, **45**, **96**.

117. Протопопов, Зап. Всерос. Мин. Общ., 1937, (2) **66**, 432—40; C. Z. 1938, 11, 1019; C. A., 1940. 34, 5015[2].

118. Боровик, ДАН СССР, 1945, 49, 578—79; C. A. 1946, 40, N22, 7083[9].

119. Blonderberger, Schweiz. mineral. petrogr., 1930, **10**, 489; Z. Krystallogr., 1931, **76**, 322; Bailey, J. Chem. Soc., 1886, **42**, 153; Lieb. Ann. 1886, 232, 357.

120. Бородин, Казакова, ДАН СССР, 1954, **46**, N3, 613—618.

121. Weidman, Lenher. Am. J. Sci., 1907, (4), **23**, 287.

122. Biörlykke. Norsk, Geol. Tidsskr., 1935. **14**, 145; Nordenskiold, Geol. Fören. Förh. Stockholm. 1872, **3**, 282; 1894. **16**, 336; Dunningston, Am, Chem. J., 1881, **3**, 130; Simpson, N. Jahrb. Mineral. (ref), 1911. I, 367; Reuning. Chem. d. Erde. 1933/34. **8**. 186. Holmquist, Bull, Geol. Inst. Univ. Upsala. 1896/97, **3**, N5., по Gmelins ссылка 11.

123. Flink. Medd. Gronland, 1899, 24, 160—66; Z. Krystallogr., 1901, 34. 679—80.

124. Haidinger. Trans. Edinb. Soc., 1825, 10, II, 271; Pogg. Ann., 1825, 5. 166; Forbes. Dahl. Nyt. Mag. Naturvidenskab., 1855, **8**, 237; J. prakt Chem., 1855, **66**, 445; 1856, **69**, 352; Forbes, Phvil. Mag., 1857, (4), **13**, 91; Kenngot, Pogg. Ann. 1856, 97, 622; Michaelson. Öfvers. Akad. Stockholm, 1862, **19**, 505; J. prakt. Chem., 1863, **90**, 107; по Gmelins, ссылка 11.

125. Hidden, Makentosh, Am. J. Sci., 1889, (3) 38, 477.

126. Pisani, y A. Lacroix, Bull. Soc. Mineral., 1908, **31**, 312; по Gmelins ссылка 11.

127. Biörlykke, Norsk Geol. Tidsskr., 1935, **14**, 259.

128. Черник, Изв. АН С-Петерб., 1921, (6), 419—28; 1925, (6), 127—34; C. Z. 1925, II. 798; 1925, II, 1625.

129. Woitschach, Abh. naturf. Ges. Gorlitz, **17**, 179; 1881, Websky, Z. Geol. Ges., 1868, **20**, 251; **31**, 211, 1879; Koch, Z. Krystallogr., 1892, **20**, 314; Schetelig. Videnskapsselsk, Skr., 1922, N1, 141; Barth. Skr. Akad., Oslo., 1927, N8, 38; Berzelius, Afhandl, Fys. Kemi Mineralog., 1815, **4**, 262; Nordenskiold, Öfvers, Akad. Stockholm, 1860, **17**, 28; Pogg. Ann., 1860, **111**, 280; Rommelsberg, Pogg, Ann., 1873, **150**, 203; Boggeld. Medd. Gronland., 1905, **32**, 203; Hess. U. S. Geol, Sury., 1908, Bl, N340, 290; Z. Krystallogr., 1911, **48**, 119; Lecroix, Bull, Soc, Mineral., 1908, **31**, 312; 1915, **38**, 130; Freise. Z. prakt. Geol., 1937, **45**, 96, 100; Prior, Mineralog, Mag., 1893, **10**, 234; Черник, Изв. АН Петерб., 1913, (6) **9**, 721—32; C. Z., 1913, II, 612; Simpson, Mineralog, Mag., 1917. **18**, 107.

130. Mallet, Am. J. Sci., 1877, (3) **14**, 197; Barth, Becoman, Chem. d., Erde, 1930, **5**, 37.

131. Hauser. Ber., 1907, **40**, 3118—19; C. Z., 1907, II, 939; Z. anorg. Chem., 1908, 60, 230—36; C. Z., 1909, I, 397—98; Barth, Norsk Geol. Tidsskr., 1926, 9, 37; Machatschki, Z. Krystallogr., 1930, 72, 291.

132. Борнеман-Старынкевич, ДАН СССР, 1941, **30**, 234—37; C. Z., 1942, I, 2376.

133. Berzelius. Jahrb, Berz., 1830, **9**, 195; Woitschach. Abh. naturf. Ges Gorlitz., 1881, **17**, 182; Черник, Изв. АН Петерб., 1908. (6) **2**, 389; ЖРХО, 1928, **61**, 735; Brogger, Z. Krystallogr., 1879, **3**. 481; Machatschki, Chem. d. Erde, 1932, **7**, 72; Ramsay, Travers, Proceed. Royal Soc., 1897, **62**, 325.

134. Berzelius, Svenska Akad. Handl., 1824, 338; Pogg. Ann., 1825, 3, 205; Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, Spez. Ti.; Larrsen. U. S. Geol. Surv., 1921, Bl. N679, 122; Z. anorg. Chem., **12**, 188; C. Z., 1896, II, 234.

135. Brogger, Videnskapsselsk. Skr., 1906, N6, 82—89; Machatschki, Chem. d. Erde, 1932, **7**, 72; Scheerer, Pogg, Ann., 1840, **40**, 149; 1884, **60**, 430, Schetelig, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 146; Björlvkke, Norsk Geol. Tidsskr. 1935, 14, 264—65; Hidden, Machatschki, Am. J. Sci., 1890; (3) 39, 302 Hess, U. S. Geol. Surv, 1908, Bl. N340, 291; Ellsworth, Am. Mineralogist, 1926, **11**, 329, 1927, **12**, 365; 1928, **13**, 484; Miller, Knight, Am. J. Sci., 1917, (4) **44**, 243; Betim, C. r., 1915, **161**, 177; Hess, Handerson, J. Franklin Inst. 1925, **200**, 235; Lacroix. Mineral. de Madagaskar, Paris, 1922, I, 386; 1923, III, 300; Simpson, J. Royal, Soc. Washington Australia,

1928, 14, 45; Larson, U. S. Geol. Surv. 1921, Bl. N679, 73, 122, 181, 182; Z. anorg. Chem., 12, 188; C. Z., 1894, II, 234; Liebish, Ber. Berl. Akad, 1910, 350.
136. Черник, Изв. АНС.-Петерб. 1922, (6), 495. 504; C. Z., 1925, II, 798:
137. Boggild, Medd. Gronland. 32,1—625; Z. Krystallogr. 43, 625—34.
138. Ellsworth, Am. Mineralogist, 1927, 12, 212.
139. Schetelig, Videnskapsselsk. Skr. 1922, N1, 147; Björlykke, Norsk Geol. Tidsskr., 11, 232, 347, 1930; Hauser, Herzfeld, Zentralbl. Mineral., 1910, 756; Черник, Изв. АН Петерб., (6) 6, 949; ЖРХО, 1929, 61, 735; Lacroix, C. r. 152, 559—64; C. Z., 1911, I, 1240.
140. Aut-Wuarinen, Bull. Commission Geol. Finlande, 1936, N115, 213—29, C. Z., 1937, I, 2344.
141. Borgstrom, Geol. Förh. Stockholm, 1910, 32, 1531; Lokke Bl. Commission Geol. Finlande, N82, 1928; Лещенко, N. Jahrb. Mineral. (ref.), Abt. A, 1926, I, 48; Crookes, Phil. Trans. 1908, A209, 15; 1910, 210, 359; Z. anorg. Chem., 1909, 61, 349; Meyer, Winther, Z. anorg. Chem., 1910, 67, 402; Eberhard, Ber, Berl. Akad., 1910, 413; Sahgama, Vahatalo. Bull. Commission Geoll. Finlande, 1939, N125, 98—109; C. A., 1940, 34, N3, 6931.
142. Мельников, Зап. Петр. Мин. Общ., 1897, (2) 35, 11; Z. Krystallogr, 1899, 31, 505.
143. Lacroix, C. r. 1912. 154, 1040, Bull. Soc. Mineral; 1912, 35, 84; Черник. Bull. Soc. Mineral., 1927, 50, 487; Björlykke, Norsk Geol. Tidsskr. 1921, Bl. N679, 46.
144. Walker, Parsons, Univ. Toronto Studies Geol. Series, 1923, N16, 16: по Gmelins ссыка 11.
145. Вернадский, Изв. АН Петерб. 1914, (6), 8, 1366.
146. Черник, Bull. Soc Mineral., 49, 128—29; Lacroix, Bull. Soc. Mineral. 1912, 35, 180; Quimaraes, Bol. Inst. Brasileiro Sci., 1926, 2, 46.
147. Wolker, Parsons, Univ. Toronto Studies, Geol. Series, 1923, N16, 13, Ellsworth. Am. Mineralogist. 1927, 12, 48; Lorsor., Berman. U. S. Geol. Surv., 1934, Bl. N848, 59; Björlykke, Norsk Geol. Tidsskr., 1931, 12, 73; 1935, 14, 153.
148. Антонов, Борнеман-Старынкевич, Червинский, Хиб. ред. элементы, 1933, 5, 174—75, 179; Лабунцов, Хиб. апатиты, 6, 209, 1933; Менер. Хиб. и Ловозер. тундр, 1937, 445—47.
149. Ellsworth, Am, Mineralogist, 1928, 13, 419—442, Canada Geol. Surv. econom. Geol. 1932, Series N11, 267.
150. Spence, Am. Mineralogist, 1930. 15, 475, 499.
151. Лабунцов, Изв. АН СССР, 1927, 617.
152. Feasler, Zentralblatt Mineral. Geol. Paläont., Abt. A, 1930, 10—18; C. Z., 1931, I, 1895.
153. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1943, 65, 31—36; C. Z., 1943, II, 995.
154. Боровик, ДАН СССР, 1937, 14, 351—52; C. Z. 1937, II, 1764—65.
155. Хевеши, Рентгено-хим. анализ и его применение, 1940, 73—82.
156. Berzelius, Svenska Akad. Handl., 1824, 134; Smith, Am. J. Sci., 1854, (2) 16, 228; Lang, Phil. Mag., 1863, 25, 43; Genth; Am. J. Sci., 1857, (2) 23, 425.
157. Brögger, Z. Krystallogr., 1890, 16, Spez. Tl., 658; Черник, Изв. АН 1923, (6) 17, 81—94; C. Z., 1926, I, 1787; Хибинские и Ловозерские тундры, 1928, 2, 262, 269, 273—75; Куплетский, ДАН СССР, Сер. А, 1930, 331—36; Бронштедт, Труды СОПС, сер. Кольская, 8, 42—43, 46, 51—52; Минер. Хиб. и Ловозер. тундр., 1937. 181—84; Гуткова, Труды СОПС сер. Кольская, 8, 69; Ожинский, Зап. Мин. Общ., 64, 2, 366, 378.
158. Черник, Зап. Мин. Общ. С.-Петерб., 41, 43—54; N. Jahrb. f. Mineral., 1905, I, 375—76.
159. Artini, Atti, Rend. d. Lincei, 1915, (5) 24, 313; Lacroix, смотри ссылку 135.
160. Nordenskiold, Geol. Foren., Förh. Stockholm, 1888, 8, 143; Schetelig, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 124; Sjögren, Geol. Fören. Förh.

Stockholm, 1897, **19**, 54; Chaham, Ellsworth, Am. Mineralogist, 1930, **15**, 205; Larsen, U. S. Geol. Surv., **1921** Bl. B679, 54.

161. Faessler, Z. Krystallogr., 1942, 104, 81—113; C. A., 1942, **36**, N22; 6858[6].

162. Petterson, Geol. Fören. Forh. Stockholm, 1890, **12**, 275; Rödland y Scheteling, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 119—20 u Gmelins ссылка 11, Simpson, J. Royal. Soc. W. Australia, **14**, 45, 1928; Ellsworth Canade. Geol. Surv. econom. Geol. Series, 1932, N11, 232, 262; Genth, Am. J. Sci., (3) **38**, 198, 1889; Z. Krystallogr. **19**, 86, 1891.

163. Cleve, C. r., **89**, 419; Bull. soc. chim., (2), **31**, 486; Chem. N., **40**, 159; J. 1879, 244.

164. Leudecke, Z. Krystallogr., 1898, **29**, 187; Websky, Z. Geol, Ges., 1865, **47**, 566; 1868, **20**, 250; Björlykke, Norsk Geol. Tidsskr., 1935, **14**, 252; Schetelig, Videnskapsselk. Skr., 1922, N1, 88; Vogt, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 26; Hidden, Makintosh, Am. J. Sci., 1889 (3) **38**, 477; Goldschmidt, Naturwiss., 1929, **18**, 999; Petterson, Geol. Fören. Förh. Stockholm 1890, **12**, 275; Eakins, Chem. N., 1886, **53**, 282; Z. Krystallogr., 1887, **12**, 493; J. Noddack, W. Noddack, Z. phys. Chem., 1931, **A154**, 239; Larson, U. S. Geol. Surv. Bl. N679, 1921; Scheerer, Pogg. Ann., 1840, **51**, 493; Rose, Pogg. Ann., 1843, **59**, 479; des Cloizeaux, Damour, Ann. chim. phys., 1860, (3) **59**, 357; Prior, Mineralog. Mag., 1894, **10**, 234; Magge, Nachr. Gotting. Ges., 1922, 110; Zentralbl. Mineral., 1922, 721, 753; Küstner, Z. Physik, 1922, **10**, 41—43; C. Z., 1923, I, 732; Liebish, Ber. Berl. Akad., 1910, 350; Rose, Pogg. Ann., 1858, **103**, 314; 1841, 52, 591; 1847, **72**, 469; Goldschmidt ,Z. Krystallogr., 1909, **45**, 994; Machatschki, Z. Krystallogr., 1930, **72**, 298; Gibbs, Am. Chem. J., **15**, 546; C. Z., 1894, I, 180; Черник, Зап. Мин. Общ. С.-Петерб., **43**; 467—520; N. Jahrb. f. Mineral., 1907, II, 361—68; C. Z., 1908, I, 1205; Maintland, Bull. Geol. Sur. W. Australia, **23**, 65—74; Z. Krystallogr., **45**, 314, 18/8; C. Z., 1908, **II**, 1062; Palmer, Am. J. Sci., Sill., (4) **28**, 353—56; C. Z., 1909, II, 1890—91; Kranck, Acta Acad. Aboensis Mathematica et Physica, 1924, **3**, 16 стр.; C. Z., 1925, I, 2299; Dixon, Rev. Produitschim. Sci reun., 1934, **37**, 101—03; C. Z., 1939, **II**, 215; Nakoi, Bull. Chem. Soc. Japan., 1938, **53**, 591—94; C. Z., 1939, I, 366—67; C. A., 1941, **35**, 4709[1].

165. Герасимовский, ДАН СССР, 1941, **33**, 61—63; C. A., 1943, 37, N10, 2683—84[9].

166. Герасимовский, Минер. Хиб. и Ловозер. тундр, 1937, 452—53.

167. Lopez de Azcona, Jon, 1942, 2, 446—57; C. A., 1943, **37**, N7, 1670[2].

168. Bjorlikke, Norsk Geol. Tidsskr., 1935, **14**, 256; Lacroix, C. r., 1920, **171**, 421—32; C. Z., 1921, I, 128; Schetelig, Zentralbl. Mineral., 1911, 721; Boulenger, Urbain, C. r., 1922, **174**, 1442; Gossner, Muszgnug, Zentralb. Mineral **A**, 1929, I; Machaschki, Fortsch. Mrineral. Krystallogr. Petrogr., 1936, **20**, 47—49; C. Z., 1936, I, 3481.

169. Benedicks, Geol. Fören. Förh. Stckholm, 1898, **20**, 308; Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1899, **4**, 1; Sjögren, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1906, **28**, 93; Voit, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 19.

170. Hillebrand, Am. J. Sci., 1902, (4) **13**, 145; U. S. Geol. Surv. Bl N262, 65, 1905; Schetelig, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 86, Hidden, Makintosh, Am. J. Sci., 1889, (3) **38**, 474; Z. Krystallogr., 1891, **19**, 89; Brogger, Z. Krystallogr., 1906, **42**, 437.

171. Hidden, Am. J. Sci., 1891, (3) **42**, 430; Hidden, Hillebrand, Am. J. Sci., 1893, (3) **46**, 208; Bogger, Z. Krystallogr., 1906, **42**, 438; Benedicks, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1889, **20**, 308.

172. Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Tl, 468, 478; по Cleve, смотри Gmelins ссылка 11.

173. Berlin, Pogg. Ann., 1850, **79**, 299; Brogger, Geol. Foren. Förh. Stoekolm, 1887, **9**, 258; Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Tl., 483.

174. Lorenzen, Medd.Gronland, 1881, **2**, 73; Boggild, Medd. Gronland, 1899, **24**, 181; Z. Krystallogr., 1901, **34**, 689; Moleg, Z. Krystallogr., 1898, **29**, 388; Brogger см. ссылку 172; Zambonini, Revista Mineral. Crystallogr. ital., 1916,

45, I; Bull. Soc. Mineral., 1915, **38**, 262; Machatschki, N. Jahrb. Mineral. Geol. Paläont. 1931, Abt. A, **64**, 235—50, C. Z., 1931, II, 3195.

175. Brogger, Z. Krystallogr. 1890, **16**, Spez. Tl., 490; Engström, Z. Krystallogr., 1879, **3**, 200; Damaur, Ann. chim. Phys., 1877, (5) **12**, 405; Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Tl., 135.

176. Brogger, Geolog. Fören. Förh. Stockholm., 1885, 7, 599; Z. Krystallogr; 1890, 16, spez., Tl., 462.

177. Artini, Atti, R. dei Lincei, Roma, (5), **24**, I, 313—19; C. Z., 1915, I. 1223; Larsen, U. S. Geol. Surv. 1921., Bl. N679, 196.

178. Brogger, Nyt. Mag. Naturvidenskad., 1903, **41**, 213; Z. Krystallog, 1907, **42**, 421.

179. Boggild, Winter, Medd. Gronland, 1899, **24**, 181; Z. Krystallogr., 1901, 34. 687; Machatschki, Geol. Fören Förh. Stockholm, 1932, **54**, 325; Бонштедт, ДАН, сер. А., 1925, 17—19; Куплетский, ДАН, сер. А, 1930, 333; Бонштедт, Труды СОПС, сер. Кольский, 1933, **3**, 48; Герасимовский, Труды Ломонос. Инст. АН, 1936, **7**, 1; 1937. 10; Мин. Хиб. и Ловоз. тундр, 1937, 231—35.

180. Cronstedt, Svenska Akad. Handl., 1751, 227; Geijer, Sverges, Geol. Untersoking Serie C., 1921, N304, 5; Зильберминц, ДАН, 1929, 55; Nordenskioid, Öfvers. Akad. Stockholm., 1873, **30**, 16; Brauner, Monatsh., 1884, 3, 4; Bunsen, Pogg. Ann., 1875, 155, 382; Dixon, Rev. Produitschim. Actual. reun., 1934, **37**, 101—03; C. Z., 1939, II, 215; Gibbs, Am. Chem. J. **15**, 546; C. Z. 1894, I, 180.

181. Morozovich, Anz. Krakau Akad., 1904, 485; Z. Kryztallogr., 1907, **42**, 407; Krautz, Z. Krystallogr., 1921/122, **56**, 634, и ссылка 180; Morozcewcz, Tschermaks C. Z., 1905, II, 507.

182. Алимарин, Ромм, Сборник хим. анализов минералов и горных пород, 1935, 20—22.

183. Eakins, Chem. N. 1885, **53**, 282; Z. Krystallogr., 1887, **12**, 493.

184. Lacroix, Bull. Soc. Mineral., 1912, 35, 232; у Gmelins ссылка 11.

185. Черник, Горный журнал, 1927, 550; Гаврусевич, Уч. Зап. Сверд. гос. унив., 1937., вып. I, 265—73.

186. Meyer, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin, 1911, 379—84; C. Z., 1911, I, 1607

187. Бонштедт-Куплетская, Прокопенко, Зап. Всерос. Мин. Общ., (2) 1946, ч. 75, вып. 3, 173—79.

188. Schetelig, Videnskapsselsk. Skr., 1922, N1, 134; Scheere, Pogg. Ann., 1840, **51**, 417; 1842, **56**, 485; 1844, **61**, 636; Libisch, Ber. Berl. Akad., 1910, 358; Lallet, Chem. N., 1878, 38, 94; Brown, Am. Chem. J. 1885, **6**, 172; Z. Krystallogr., 1888, **13**, 76; Meyer, Ber. Berl. Akad., 1911, 379; Goldschmidt, Z. Krystallogr., 1908, **44**, 559; 1908, **45**, 490; Wherry; Z. Krystallogr., 1909, **46**, 391; Bellmer, Jahrb. Mineral., 1913, I, 184; Yimori, Yoshimura, Hata, Sci. Pap. Inst. Tockyo., 1934, **23**, 209; Freise, Z. prakt. Geol., 1937, **45**, 94; Lacroix, Mineralogie de Madagascar, Paris, 1922, I, 451; Kenjiro Kimuro, Japan. J. Chem., 1925, 2, 73—79, 81—85; C. Z., 1926, I, 1887; Вернадский, ДАН, 1929, N2, 35—37; Очерки геохимии, 1934, 345; Кокшаров, Мат. минералогии России, 1858, III, 380, 419; Коленко, Изв. АН, сер. геолог., 1929, N3, 243—260; Лещенко, Инженер. работник, 1925, N11, 41—43; Лисовский, ДАН СССР, 1935, **1**, N 7—8, 588—92; Преображенский, Труды Инст. геологии АН СССР, 1941, в. **54**, сер. петрограф, 460; Прокопенко, ДАН СССР, 1935, **1**, N7—8, 532—34; Червинский, Зап. Всерос. Мин. Общ., 1936, ч. 65, N1, 163—77; Бонштедт-Куплетская, Прокопенко, Зап. Всерос. Мин. Общ., 1946, ч. 75, вып. 3, 173—79; Llord, Gomboa, Anales Soc. espanola Fisica Quim., **25**, 216—29; C. Z., 1927, II, 1339; Гаврусевич, Метелкин, Акад. Вернадскому к 50-летию науч. деятельн. 1936, I, 517—26; Юрк., Геолог. журнал АН УССР, 1938, **5**, N 3, 181—200; Lundegardh, Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., 1946, **A23**, N9, 160; C. A., 1947, **41**, N8, 2355defg.

189. Овчинников, Цимбаленко, ДАН СССР 1948, **63**, N2, 191—94.
190. Takubo, J. Chem. Soc. Japan., **62**, 730—32, 1941; C. A., 1947, **41**, N12, 5417f.
191. Iimori, Yoshimura, Hata, Sci. Pap. Inst. Tokyo, 1930, **15**, 83; Chem. N, 1931, **142**, 209.
192. Scheinwachs, Zentralbl. Mineral., **A**, 1929, 202.
193. Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Tl., 131; Damour, Bull. Soc. Mineral., 1880, **1**, 33.
194. Rimann, Naturw. Ges. Isis. Fortschrit R. Balduf, Dressden, 1928, 42, у Gmelins ссылка 11.
195. Костылева, ДАН, сер. А, 1923, 55—58; Изв. АН, 1925, (2) **19**, 363—82; Гизберг, Изв. Геол. Ком., **43**, 3; Barth, Borman, Chem. d. Erde, 1930, **5**, 40; Герасимовский, Труды Ломонос. Инст., 1935, **5**, 133—146; 1936, **7**, 37; Изв. АН, 1935, 131; Бонштедт, Труды СОПС, сер. Кольск., **3**, 49; Бурова, Труды Кольск. базы А. Н. **2**, 35; Flink, Medd. Gronland, 1899, **24**, 130; Z. Krystallogr., 1901, **34**, 671.
196. Rose, Pogg. Ann., 1839, **48**, 551; Price, J. Am. Chem. Soc., 1888, **10**, 38; Eakins, Am. J. Sci., 1891, (3) **42**, 36; Lacroix, Mineralogie de Madagascar, Paris, 1922, I, 586; 1923, III, 313; Crookes, Blake, Miner. Mag., 1908/1910, **15**, 281; Болдырев, Bull. Soc. Mineral., 1925, 48, 120; Hermann, J. prakt. Chem., **105**, 332, 1 868; Damour, Bull. Soc. Geol. France, 1862, (2) 19, 550; Pisani, C. r., 1912, **155**, 672; Алимарин, ДАН СССР, 1935, I, 648—53; C. Z. 1938, **I**, 3661.
197. Ramsay, Hackmann, Fennia, 1894, **11**, 2, 421; Черник, Труды Сев. науч.-пром. эксп., 1923, **16**, 54—55, 70; Бонштедт, Изв. АН, 1926, (2) 20, 1181—98; Ферсман, N. Jahrb. Mineral., 1926, **A55**, 44; Am. Mineralogist, II, 295, 1926; Гуткова, Хиб. ред. элементы, 1933, **5**, 60—69; Труды СОПС, сер. Кольск., 1934, **8**, 7—108; Афонасьев, Сальс, Хиб. ред. элементы, 1933, **5**, 69—80; Семенов, Хиб. ред. элементы, 1933, 5, 80—84; Смирнов, Хиб. ред. элементы, 1933, **5**, 84—95; Борнеман-Старынкевич, Хиб. ред. элементы, 1933, **5**, 95; Антонов, Борнеман-Старынкевич, Червинский, Хиб. ред. элементы, 1933, **5**, 173—80; Антонов, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 111—112; Ожинский, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 107—111; Зап. Мин. Общ., 1935, 64, 2, 355—415; Афонасьев, Хиб. апатиты, 433, **6**, 105—07; Зотов, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 112—14; Борнеман-Старынкевич, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 114—18; Комлев, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 135—39; Бонштедт, Труды СОПС, сер. Кольск., 1933, **3**, 50—51; Труды Ломоносовского института АН, **7**, 125—27; Борнеман-Старынкевич, Труды Кольск. базы АН, 1935, I, 43—66, 67—76; Червинский, Труды Кольс. базы АН, 1935, **1**, 77—90; Бурова, Труды Кольск. базы АН, 1936, **2**, 27—29, 35; Червинский, Борнеман-Старыкевич, Минер. Хиб. и Ловозер. тундр. 1937, 354—70; Червинский, Матер. к геохимии Хиб. тундр, 1935, 77—89; Либерман, Ред. Мет., 1936, **6**, 32—35; Старынкевич-Борнеман, Материалы к геохимии Хиб. тундр, 1935, 43—59.
198. Червинский, Природа, 1937, 26, № 4, 30—33; Tyrrell, Nature (London), 1938, **141**, 354—55; C. Z., 1938, II, 1385.
199. Борнеман-Старынкевич, Труды Кольск. базы АН, 1935, 1, 43—65; Червинский, Труды Кольск. базы АН, 1935, 1, 82—84; Бурова, Труды Кольск. базы АН, 1936, **2**, 27—29; Червинский, Матер. к геохимии Хиб. тундр, 1935, 77—89.
200. Борнеман-Старынкевич, Матер. к геохимии Хиб. тундр, 1935, 43—59; Хиб. апатиты, 1933, **6**, 114—18; Труды Кольск. базы АН, 1935, **1**, 43—66; Бурова, Труды Кольск. базы АН, 1936, **2**, 28 и 35.
201. Черник, Горный журнал, 1927, 740; Борнеман-Старынкевич, Матер. к геохимии Хиб. тундр, 1935, 43—59; Boenstroem у Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, spez. Tl., 79—81.
202. Brogger, Geor. Fören. Förn. Stockholm, 1887, **9**, 257; Z. Krystallogr, 1890, **16**, spez. Tl., 74; Zimbonini, Atti. Soc. ital. Sci. natur. Museo civico Milano. 1921, **60**, 20.

203. Lorenz, Z. Krystallogr., 1884, **9**, 248; Graeff, N. Jahrb. Mineral. 1887 **ii**, **248**; Brogger, Z. Krystallogr., 1890, **16**, 89; Gossner, Kraus, Zentralbl. Mineral., A, 1933, 369; Zambonini, Atti soc. ital. Sci. natur. Meseo civica Milano, 1921, **60**, 266.

204. Zambonini, Rendic. Accad. Napoli, 1908, (3) **14**, 113; N. Jahrb. Mineral., 1909, 15.

205. Hidden, Warren, Am. J. Sci., Sill., 1906, (4) **22**, 515—19; Z. Krystallogr., **43**, 18—23, 15/3; C. Z., 1907, I, 840—41 и 1146.

206. Holmquist, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1894, **16**, 73; Z. Krystallogr., **26**, 81. 1896; Ellsworth, Canada Geol. Surv. econom. Geol. Series, 1932, N11, 138, 262.

207. Knop, Z. Krystallogr., 1877, **1**, 293; Zambonini, Rendic. Accad. Napoli, 1908, (3) **14**, 134; Mahr, Am. J. Sci., 1890, (3) **40**, 403; Hauser. Z. anorg. Chem., 1908, **60**, 237.

208. Боровской, Герасимовский. ДАН СССР, 1945, **49**, N5, 362—65; C. A., 1946, 40, N18, 3568[7].

209. Ramsay, Fennia, 1889, **3**, 7, 45; Ramsay Hackman, Fennia, 11, 2, 123, 141, 167, 187, 202 и 212; Книпович; Изв. Геол. Ком. 1925, **44**, 2, 274; Кузнецов Изв. Геол. Ком:, 1925, 44,6, 663; Хиб. и Ловозер. тундры, 1938, 2, 244—45, 315, 324, 329—31; Garther, N. Jahrb. Mineral. 1930, Abt. A, **61**, 1—30; Комлев, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 138; Воробьева, Герасимовский. Хиб. апатиты. 1935. **8**, **47**—62; Бурова, Труды Кольск. базы АН 1936, 2, 15—37; Чирва, Труды Ломоносовск. Инст. АН 1937, 10, Герасимовский, Костылева, Минер. Хиб. и Ловозер. тундр, 1937, 408—19; Котельников, Раз. Недр, 1935, вып. 15, 11—14; Bourouard, C. r., **121**, 273—75; C. Z., 1895, II, 501; Larrsen, Z. anorg. Chem., **12**, 188, C. Z., 1896, II, 234.

210. Герасимовский, ДАН СССР, 1941, **33**, 61—63; C. A., 1943, 37, N10, 2683—84.

211. Борнеман-Старынкевич, Хиб. апатиты, 1933, **6**, 118; Червинский, Карело-Мурманский край, 1935, 1—2,53; Семеров, Червинский, Минер. Хибин. и Ловозер. тундр, 1935, 19, Червинский, Борнеман-Старынкевич, Мин. Хиб. и Ловозер. тундр, 1937, 378—81; Либерман, Ред. Мет., 1936, **6**, **32**—35.

212. Hussak, Tschermak, 1894, (2) **14**, 408, Hussak, Prior, Mineral. Mag., 1895, **11**, 86 и 180; Черник, Изв. АН Петерб., 1914, (6), 8, 163; Hauser. Z. anorg. Chem., 1909, **63**, **340**; Blake, Smith, Mineral, Mag., 1913, **16**, 313, Machatschki, Chem. d. Erde, 1932, **7**, 72.

213. Котельников, Раз. недр, 1935, вып. 15, 11—14; Черник, Изв. АН СССР, 1925, 711—720; Костылева, Труды Мин. музея АН, 1929, 3; 169—222; Хиб. ред. элементы, 1933, 5, 148; Zachariasen, Zentralbl. Mineral., **7**, 315—17; Kunitz, N. Jahrb. Mineral. 1936, **A70**, 3, 425—29.

214. Боровской, Блохин, Изв. АН, сер. геол., 1937, 929—36; C. Z., 1938, **11**, 1641.

215. Wada, Mineral. Japan. Tokyo, 1904, 49; Shibama, Kimura, Japan. J. Chem., 1923, **2**, 1; v. Hevesy, Jantzen, Z. anorg. Chem., 1924, **133**, 113.

216. Kimura, Japan. J. Chem., 1923, **2**, 81; Gmelins ссылка 11.

217. Oftedal, Z. Krystallogr., Krystallogeom, 1931, **78**, 462—69; C. Z., 1931, II; 2276.

218. Zambonini, Bull. soc. franc. Mineralog., 1915, **38**, 206—64; C. Z., 1916, I, 873.

219. Schutzenberger, Boudouard, Bull. soc. chim., (3) **19**, 227—**44**, 417, 429.

220. Erdmann, Ofvers. Akad. Stockholm, 1844, 355; Keilhanity Scherer, Pogg. Ann., 1844, **63**, 459; Brogger, Z. Krystallogr, 1890, spez. Teil; 516; Rammelsberg, Pogg. Ann., 1859, **106**, 296; Черник, Гор. Журн., 1927, 740; Cleve, Bull. soc. chim. 1879, (2), **31**, Eberhard, Ber. Berl., Akad., 1908, 862; у Gmelins см. 11.

221. Prased, Kamat, Fareeduddin, Sethna, Current Sci., 1957, **26**, N8, 247—48; РЖХим., 1958, N11, 35721; Subbaraman, Krishnaswany, Current Sci., 1938, **7**, 54.

222. Jaffe, Bull. Geol. America, 1955, **66**, N10, 1247—56; РЖХим. 1956, N21, 68140.

223. A. de Sousa, Bol. Soc. geol. Portugal., 1952 (1953), **10**, N1—3, 189—92; РЖХим., 1956, N15, 46708.

224. Wylie, Australian J. Appl. Sci., 1950, **1**, 164—71; C. A., 1951, **45**, N3; 987f.

225. Raiendralal De, Separate (Univ. Dacca), 1947, Jan., 21 стр.; C. A., 1948, **42**, N16, 5787hi.

226. Takeo Imori, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 1941, **20**, 1052—54; C. A., 1949, **43**, N20, 7871 c.

227. Unohara, Hakomori, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 1952, **73**, 603—06; C. A., 1953, **47**, N9, 4253f.

228. Takudo, Saito, Mem. Coll. Sci Univ. Kyoto, Ser. **B19**, 41—45, 1949, C. A., 1950, **44**, N19, 8829f.

229. Takubo, Ueda, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 1949, Ser. **B**, **19**, 57—60; C. A., 1950, **44**, N19, 8829hi.

230. Takubo, Tatekawa, J. Geol. Soc. Japan, 1951, **57**, 1—5; C. A., 1953, 47, N7, 3191d,

231. Omori, Hasegawa, Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, Ser. 3, **5**, N2, 129—137; РЖХим:, 1957, N7, 22704; J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. and Econ: Geologist, 1955, **39**, N3, 91—102, РЖХим., 1956, N9, 25444.

232. Pecora, Kerr, Am. Mineralogist, 1953, **38**, N11—12, 1169—83; РЖХим., 1955, N17, 36743.

233. G. Donnay, J. Donnay, Am. Mineraligist, 1953, **38**, N11—12, 932—63; РЖХим., 1955, N17, 36746.

234. Ueda, Nihimura, J. Geol. Soc. Japan, 1954, **60**, N703, 131—37; РЖХим., 1956, N2, 3228; Omori, Hasegawa, J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37**, N1, 21—29; РЖХим., 1956, N2, 3227.

235. Omori, Hasegawa, Science Repts. Tohkou Univ. Ser., 3, 1953, **4**, 151—53; C. A., 1953, **47**, N17, 8595i.

236. Goni, Quillemin, Bull. Soc. franc. mineral., 1953, **76**, 124—29 C. A., 1953, **47**, N17, 8594i; Zodra, Engel, Shedd, U. S. Bur. Mines. Rept. Invest., 1952, N4919, 1—12; C. A., 1953, **47**, N2, 455i

237. Ider, Keith, Am. Mineralogist, 1951, **36**, 519—33; C. A., 1953, **47**, N21, 11085i.

238. Cerny, Spisy vyd. prirodover. fak. Masarukovy univ., 1956, **5**, N6, 293—306; РЖХим:, 1957, N8, 26527.

239. Жирова, Зыков, Тугаринов, Геохимия, 1957, N7, 592—99; РЖХим., 1958, N12, 39244.

240. Barthaner, Rulf, Pearce, Am. Mineralogist, 1953, **38**, N9—10, 802—14; РЖХим., 1955, N18, 39980.

241. Jaffe, Meyrowitz, Evans, Am. Mineralogist, 1953, **38**, N9—10, 741—54; РЖХим., 1955, N18, 39978.

242. Mc Andrew, Scott, Nature, 1955, **176**, N4480, 509—10; РЖХим. 1956, N7, 19060.

243. Srinivasa, Chem. Age, 1956, **74**, N1920, 947—48; РЖХим., 1958, N4, 11498.

244. Kimura, Kawai, Morunaha, Nahasima, Subata, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1953, **74**, N8, 692—94; РЖХим., 1956, N7, 19054.

245. Jaffe, Evans, Chapman, Am. Mineralogist, 1956, **41**, N5—6, 474—87; РЖХим., 1957, N16, 54206.

246 Hewett, Stone, Levine, Am. Mineralogist, 1957, **42**, N1—2, 30—38; РЖХим., 1957, N24, 76880.

247. Соболева, Пудовкина, Минералы урана, Госгеолтехиздат, М. 1957 г.

248. Попов, Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1957, 5, №2, 256—86; РЖХим., 1957, N23, 74246.
249. Karunakaran, Neelokantam, Proceed. Indian acad. Sci., 1948, **27A**, 29—32; C. A., 1948, **42**, N19, 7202h; J. Sci. Ind. Research India, 1946, **5B**, N2. 36; C. A., 1949, **43**, N6, 2090b.
250. De Silva Pinto, Mineracao e met. (Rio de Janeiro), 1945, **9**, 177—78, Mineralog. Abstracts 1947, **10**, 115; C. A., 1948, **42**, N14, 4873i; Frayha, Mineracao e met. (Rio de Janeiro), 1958, **12**, 287; C. A., 1948, **42**, N20, 4665d.
251. Chudoba, Lange, Neues Jahrb. Mineral., Geol. Monatsh., 1949 A, 30—45; C. A., 1949, **43**, N22, 8983i.
252. Rosenguist, Norsk Geol. Tids., 1949, **28**, 40—43; C. A., 1950, **44**, N22, 10620b.
253. Nandi, Sen, J. Sci Reserch. (India), 1950, N5, 89—93; C. A., 1950, **44**, N22, 10608ef.
254. Mason, Roberts, Geol. Fören. i Stockholm, Forh., 1949, **71**, 537—41; C. A., 1950, **44**, N21, 9874fg.
255. Hata, Iimori, Bull. Inst. Phys. Chem. Research. (Tokyo), 1942, **21**, 1160—62; C. A., 1948, **42**, N22, 8717f.
256. Pellas, C. r., 1953, **236**, 619—21; C. A., 1953, **47**, N5, 7379b.
257. Fagnani, Rend. soc. mineralog. ital., 1951, 7, 45—46; C. A., 1953, **47**, N5, 2091e.
258. Jaffe, Am. Mineralogist, 1951, **36**, 133—55; C. A., 1953, **47**, N14, 6828a.
259. Нефедов, Инфор. сб. Всесоюз. н.-и. геолог. ин-та, 1956, №3. 82—85; РЖХим., 1957, №9, 29661.
260. Kimura, Ikawa, Nagasima, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1956, **77**, N2, 325—28; N4, 566—70; РЖХим., 1957, N10, 34204.
261. Павлов, Белов, ДАН СССР, 1957, IV, 4, 884—87; РЖХим., 1958, №4, 10398.
262. Комков, Зап. Всес. минер. о-ва, 1957, 86, №4, 432—44; РЖХим., 1958, №6, 17399.
263. Correia-Neves, Guades-de-Carvalho, РЖХим., 1958, N6, 17422.
264. Малахов, Вопр. геол. и минер. Кольск. полуострова. Сб. Вып. I, М. Л. АН СССР, 1958, 165, 80; РЖХим., 1958, № 23, 77033.
265. Барсанов, ДАН СССР, 1945, **47**, 6.
266. Kerr, Holland, Am. Min., 1951, **36**, 7—8; Wambeke, Bull. Soc. belge Geol., 1957, **66**, N1, 35—53; РЖХим., 1958, N12, 39215.
267. Butler, Am. Mineralogist, 1957, **42**, N9—10, 671—76; РЖХим., 1958. N21, 70399.
268. Betrolani, Rend. soc. mineral. ital., 1948, **5**, 73—78; C. A., 1952, **46**. N9, 3912a.
269. Cech, Cosep. mineral, a geol., 1957. **2**, N3, 346—49; РЖХим., 1958. N16, 53279.
270. Бородин, Назаренко, Геохимия, 1957, №4, 278—95; РЖХим., 1958, №21, 70378.
271. Калита, ДАН СССР, 1957, **117**, № 1, 117—20; РЖХим., 1958, № 21, 70377.
272. Gretham, Am. Mineralogist, 1955, **40**, N7—8, 560—64; РЖХим., 1956, N11, 31743.
273. Тихоненко, Казакова, Зап. Всес. Минер. о-ва, 1957, **86**, № 6, 641—44; РЖХим., 1958, №13, 42880.
274. Caticha, Fabris-de-Marcatini, Bol. Fac. ingr. y agrimensure Montevideo, 1955, **5**, N10, 285—313; РЖХим., 1957, N18, 60402.

ГЛАВА VI

РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Химический анализ и спектральные исследования большого числа минералов и горных пород, распространенных на земле, а также спектральные исследования Солнца и других небесных тел показали, что скандий, иттрий и лантаниды довольно широко распространены как в земной коре, так и в космосе (табл. 13 и 14). Однако концентрация их обычно незначительна и зачастую выходит за границы аналитической доказуемости.

Таблица 13

Относительное распространение р. з. элементов в природе [1]

Элемент	На 1 *т* каменной породы *г* р. з. элемента	На 10^6 вес. час. Si вес. час. р. з. элемента	На 10^6 атом. Al атомов р. з. элемента	На 10^6 атом. Si атомов р. з. элемента		
				на Земле	на Солнце	в метеоритах
Sc	5	18	—	11	52	15
Y	28,1	97,2	94,9	30,7	1,5	9,74
La	18,3	63,3	39,6	12,8	3	2.08
Ce	46,1	160	99,2	32,1	13	2,35
Pr	5,53	19,1	12,0	3,89	0,03	0,96
Nd	23,9	82,7	50,1	16,2	0,5	3,31
Sm	6,47	22,4	12,9	4,19	0,25	1,15
Eu	1,06	3,67	2,1	0,68	0,12	0,28
Gd	6,36	22,0	12,2	3,94	0,06	1,65
Tb	0,91	3,15	1,73	0,56	—	0,52
Dy	4,47	15,5	8,32	2,69	0,15	2,03
Ho	1,15	3,98	2,1	0,68	—	0,57
Er	2,47	8,55	4,45	1,44	0,05	1,63
Tu	0,2	0,69	0,35	0,11	—	0,29
Yb	2,66	9,2	4,61	1,49	—	1,5
Cp	0,75	2,28	1,14	0,37	—	0,43

Таблица 14

Содержание р. з. элементов в земной коре [250]

Элемент	По Ферсману		По Виноградову		По Гольдшмидту	
	вес. %	% по отношению к сумме	вес. %	% по отношению к сумме	г на тонну	% по отношению к сумме
Y	5.10^{-3}	33,70	$2,8.10^{-3}$	17,78	31	20,66
La	$6,5\cdot10^{-4}$	4,38	$1,8.10^{-3}$	11,43	19	12,65
Ce	$2,9.10^{-3}$	19,55	$4,5.10^{-3}$	28,59	44	29,33
Pr	$4,5\cdot10^{-4}$	3,03	7.10^{-4}	4,44	5,6	3,72
Nd	$1,7.10^{-3}$	11,45	$2,5.10^{-3}$	15,87	24	15,99
Sm	$7\cdot10^{-4}$	4,71	$7\cdot10^{-4}$	4,44	6,5	4,33
Eu	2.10^{-5}	0,13	$1,2.10^{-4}$	0,76	1,0	0,66
Gd	$7,5.10^{-4}$	5,05	1.10^{-3}	6,35	6,3	4,19
Tb	1.10^{-4}	0,67	$1,5.10^{-4}$	0,95	1,0	0,66
Dy	$7,5.10^{-4}$	5,05	$4,5.10^{-4}$	2,85	4,3	2,86
Ho	$1,10^{-4}$	0,67	$1,3.10^{-4}$	0,83	1,2	0,80
Er	$6,5.10^{-4}$	4,38	4.10^{-4}	2,55	2,4	1,60
Tu	1.10^{-4}	0,67	8.10^{-5}	0,51	0,3	0,26
Yb	$8\ 10^{-4}$	5,41	$3\ 10^{-4}$	1,91	2,6	1,73
Cp	$1,7.10^{-4}$	1,14	1.10^{-4}	0,64	0,7	0,46
Сумма	0,0146	100	0,0158	100	149.9	100

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНИДОВ В НЕБЕСНЫХ ТЕЛАХ

Исследования спектра солнца, звезд и аналитические исследования метеоритов указывают на содержание в них всех р. з. элементов. Для некоторых р. з. элементов на спектрофотограммах солнца и звезд появляются очень слабые полосы и линии, что особенно часто приводит к ложным заключениям о их распространенности. Это положение имело место особенно с такими р. з. элементами, как тербий, гольмий, тулий и кассиопей. Новейшие исследования приводят к выводу, что качественной разницы в распространении р. з. элементов в земной коре и небесных телах не существует; различие имеется лишь в количественном отношении.

Распространение р. з. элементов на Солнце. Указание на распространение р. з. элементов на Солнце было сделано уже в 1906 году [1]. В том же году [2] в хромосфере Солнца были обнаружены лантан, церий, неодим, иттербий и иттрий, а годом позже [3] и европий.

Сравнением дуговых спектров [4] в то время известных р. з. элементов были обнаружены в дуговом спектре Солнца относительно сильные полосы, принадлежащие скандию, иттрию, лантану, церию, неодиму, гадолинию и иттербию. Более поздние исследования (1928 г.) [5, 6] подтвердили прежние и дополнили их тем, что на солнце доказывается с различной степенью ясности присутствие следующих р. з. элементов: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Cp, Y, Sc [7]. Содержание элемента 61 до настоящего времени не обнаружено, остальные р. з. элементы: Tb, Ho, Tu на Солнце были обнаружены лишь в 30-х годах нашего столетия [8].

В красной и ультрафиолетовой области спектра Солнца [9] найдены линии скандия, иттрия, лантана, церия, самария и др. Наблюдение спектра вспышек на Солнце [10] позволило судить о глубине их распространения в хромосфере. Оказалось, что их можно обнаружить на высоте 50 *км*, лантан и иттрий на высоте 600 *км*, а скандий даже на высоте 6000 *км*. Это позволило сделать заключение [11], что концентрация р. з. элементов в хромосфере должна быть относительно большой. Атомы празеодима, неодима, самария, иттрия и скандия в хромосфере находятся в одноионизированном состоянии, а церий даже в двуионизированном состоянии. Если принять во внимание, что потенциалы ионизации всех р. з. элементов близки друг к другу, можно предположить о подобном ионизационном состоянии на Солнце всех членов ряда лантанидов.

По данным Стефанович [179], эквивалентные ширины линий р. з. элементов на солнечном диске уменьшаются при переходе от центра к краю диска в противоположность увеличению таковых для других элементов. Это подтверждает указанные выше данные. Причины такого аномального поведения линий р. з. элементов остаются, однако, неясными.

Принимая 0,1 *мг* лантанида на каждый $м^2$ площади за единицу, распространенность р. з. элементов на Солнце [12] выразится следующим рядом:

Элемент	Sc	Ce	Y	Nd	La	Dy	Sm	Eu	Gd	Pr	Er
Относительная концентрация	0,2	0,04	0,03	0,015	0,008	0,006	0,005	0,004	0,002	0,001	0,0002

Как видно из этих данных, самым распространенным р. з. элементом на Солнце является скандий в противоположность его распространению на Земле, так как распространенность р. з. элементов на Земле соответствует следующему ряду: Ce, Y, Nd, La, Gd, Sm, Pr, Sc, Dy, Yb, Er. Последнее наглядно видно из табл. 13.

Распространение р. з. элементов на звездах. Содержание р. з. элементов в небесных телах обнаружено при исследовании спектров различных звезд и их групп. Спектрально р. з. элементы были обнаружены [13, 182] в η *Carinae*, в классе *N*-звезд о *Ceti* и скандий с иттрием [14] на α *Cygni*. На звездах α *Canum Venaticorum* [15] точно так же, как на α^2 *Canum Venaticorum* [15, 183], *Cassiopeiae* [183] обнаружены Y, La, Eu, Gd,

Tb, Dy, Pr(?) и Sm. Обнаружено присутствие р. з. элементов, верно наиболее часто Sc и Y, во всех нормального типа звездах: β *Tauri*, α *Lirae*, γ *Bootis* и др. В звездах γ *Cygni* определено присутствие скандия, церия, лантана и европия [19]. На *Mira Ceti* обнаружены Sc, Ce, Nd, La, Y и Eu [20, 184]. Из 900 линий длинноволновой части (между 4250—4723 Å) спектра звезды γ *Geminorum* [21], измеренных трехпризменным звездным спектрографом, принадлежали Sc^+ 15 линий, Ce^+ 7 линий, Sm^+ 5 линий, Pr^+ 3 линии, далее La^+, Nd^+, Y^+, Eu^+, Er^+ сомнительно Gd^+.

Многие р. з. элементы, судя по спектрам, находятся в различных по возрасту небесных телах. Они находятся в звездах, подобных α *Persei*, которые еще не достигли состояния солнца, в то же время их можно обнаружить и в красноватых звездах типа α *Herculis*, которые имеют стадию более значительного уплотнения, чем солнце [22].

Полосы окиси скандия ScO обнаружены [23] в спектре о *Ceti* и других звездах [24]. Полосы, подобные сильным полосам скандия на солнце 6036, 17 и 6072, 65 Å, обнаружены в спектрах семи звезд [24, 25], принадлежащих к классам от K_5 до M_3, которые по увеличению содержания в них скандия могут быть расположены в следующий ряд:

Класс	K_5	M_0	M_0	M_0	M_2	M_2	M_3
Звезды	α *Tauri*	40 *Lyncis*	δ *Ophiuchi*	β *Andromedae*	α *Orionis*	α *Ceti*	γ *Geminorum*

В спектре *Antares* доказаны линии Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy [26].

Интересно отметить, что в звездах класса *A* наблюдается обогащение европия [185]. Из 360 звезд типа А тринадцать звезд показало две сильные линии европия: 4129,73 и 4205,046 Å [27] и семнадцать других звезд — лишь линию 4205 Å [28]. Сильные линии европия [154] обнаружены для α *Canum-Venaticorum*. Белопольским [29] они указываются для *Sirius*, α *Cygni* и *Procyon*; имеется целый ряд линий Eu в спектре α *Canum Venaticorum* и в ряде других звезд [3, 31]. Полосы LaO обнаружены для звезд S-типа [186]. Sm (II) и Y (II) для ε *Aurigae* [187], Sc (II), Y (II), La (II), Nd (II), Pr (II), Sm (II) и Ce (II) для ξ *Capricorni* [188]; Eu (II) и La (II) для γ *Serpentis* [189], и для *R Andromedae* и других звезд найдены линии всех р. з. элементов [190].

Указание на содержание Sc, Y и лантанидов в небесных телах подтверждается большим количеством исследователей [32].

Распространение р. з. элементов в метеоритах. В целом ряде сообщений И. Ноддак и В. Ноддак [33] указывают, что р. з. элементы распространены преимущественно в каменных метеоритах и в значительно меньших количествах в железных метеоритах.

Средние значения относительной концентрации отдельных р. з. элементов в каменных метеоритах из двух серий смесей от 8 до 14 отдельных метеоритов из различных мест, по И. Ноддак, выглядят следующим образом (указаны атомные соотношения, причем концентрация самария принята за 100):

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Относительная частота	1575	844	180	201	84	286	100	24(?)

Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
Относительная частота	143	45	176	49	141	25	130	41

Абсолютная концентрация р. з. элементов С. 10^6, считая сумму всех имеющихся элементов за единицу, соответствует:

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	
С.10^6	5,80	6,13	2,05	2,30	0,97	3,37	1,23	0,30	(?)

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
1,84	0,58	2,34	0,66	1,93	0,34	1,85	0,60

По Левину, Козловской и Старковой [281], исходя из средней плотности метеоритного вещества, равной 3,6 *г/см*^{3}, средний химический состав метеоритного вещества соответствует (в вес.%).

Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
5.10^{-4}	5.10^{-4}	2.10^{-4}	8.10^{-5}	3.10^{-4}	1.10^{-4}	3.10^{-5}

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb
$1,6.10^{-4}$	5.10^{-5}	2.10^{-4}	6.10^{-5}	$1,7.10^{-4}$	3.10^{-5}	$1,6.10^{-4}$

Cp
5.10^{-5}

Таким образом, по распространению в каменных метеоритах р. з. элементы могут быть расположены в ряд: Sc, Y, Nd, Ce, La, Dy, Gd, Er, Yb, Sm, Pr, Ho Tb, Cp, Tu, Eu. Хотя указание о таком порядке изменения содержания р. з. элементов в метеоритах делается многими исследователями [34], вышеприведенный ряд, однако, не следует считать строго установленным. Место европия и некоторых других р. з. элементов при дальнейших исследованиях, вероятно, будет иным.

Содержание р. з. элементов в железных метеоритах соответствует величине порядка 10^{-7}% и подтверждает факт о литофильном характере р. з. элементов, которые переходят в силикатную оболочку при первом магматическом отделении.

На рис. 11 показаны относительные атомные частоты лантанидов в каменных метеоритах, по И. Ноддак [33]. Ярко подтверждается правило Оддо-Гаркинса [35], гласящее, что элементы нечетного атомного номера имеют меньшее распространение, чем элементы атомного четного номера. Это правило распространяется на космические тела с небольшими отступлениями от средней земной частоты.

Очень интересным фактом, который вскрыт в результате анализов многих метеоритов, является то, что в космосе неодим находится в большем количестве, чем лантан и даже чем церий. По

этому поводу в свое время В. Гольдшмидтом [36] было высказано сомнение о достоверности результатов по содержанию церия в метеоритах. В то же время, считая это возможным, он [37] объясняет такое положение рассеиванием р. з. элементов на земле, ход сепарации на земле, по его мнению, протекает за счет фракционного вымывания водой, как вторичного процесса, ведущего к образованию новых типов минералов. Так как у метеоритов составные части отделяются из расплава, то такого типа явление

Рис. 11. Относительные атомные частоты лантанидов в каменных метеоритах.

может быть лишь в незначительном масштабе. Сравнение соотношения р. з. элементов в силикатных метеоритах с горными породами земли подтверждает высказанное положение. Так, скандий как элемент ранней кристаллизации распространен совершенно одинаково как на земле, так и в космосе, между тем, иттрий и лантан в земных горных породах кристаллизуются в остаточной кристаллизации и в силикатных метеоритах появляются в 2—10 раз меньшей концентрации [36] (смотри стр. 95, 96).

По данным Гольдшмидта, Петерс [38] и И. Ноддак [33], содержание Sc_2O_3, Y_2O_3 и Yb_2O_3 в метеоритах колеблется от 0,0003 до 0,001%.

Есть попытки рассмотрения вопроса о изотопном составе р. з. элементов каменных метеоритов в связи с их высокой способностью к захвату нейтронов космических лучей [180]. Разработка этого вопроса представляет большой интерес для развития наших знаний по эволюции элементов в природе.

Заканчивая обзор распространения р. з. элементов в космосе, следует указать их относительную распространенность. Она для р. з. элементов, выражая в логарифмах числа атомов и если $\lg N_{Si} = 10$, будет соответствовать [181].

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
5,26	4,13	4,32	4,72	3,98	4,52	4,06	3,45	4,22	3,57

Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
4,31	3,70	4,21	3,46	4,25	3,68

Таким образом, наибольшее распространение в космосе имеет скандий, причем наименее распространенными остаются европий и тулий. Вопрос о распространении прометия в космосе остается открытым.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ

В з о л е у г л е й. Указание о содержании более чем 5% р. з. элементов в золе *Huminits* и антрацитоподобного минерала *Nullaberg* (Швеция) было сделано еще в 1868 году [39]. Затем следы р. з. элементов были обнаружены в богатых битумами углях [40]. Черник [41] нашел около 10% р. з. элементов в золе Кавказских углей близ Кутаиси, в которых приблизительное соотношение Ce:La:Di=4:4:2. Гольдшмидт и Петерс [42] установили в золе каменных углей, с низким содержанием золы, сравнительно сильное обогащение самыми различными элементами преимущественно: Be, B, Sc, Y, La до Cp, Ge, V, Co, Ni, Mo, Pd, Rh, Pt, Zn, Ga, As, Ag, Cd, Sn, J, Au, Pb.

Такое обогащение многими элементами в угле связано со своеобразным состоянием органической массы, образующейся при гниении и тлении растительных организмов на поверхности земли. Оно характеризуется также выщелачивающей способностью поверхностных вод, которые удаляют из растений легко растворимые неорганические части, особенно щелочные металлы, кальций, магний, фосфорную и серную кислоты. В других случаях у углей ярко проявляется способность к физической адсорбции и ионному обмену, которые приводят к накоплению в углях веществ, содержащихся в циркулирующих растворах.

Исследования золы каменных углей, торфа и бурых углей из Западной Германии и Селезии указывают, что содержание Y всегда больше, чем содержание в них Sc. Торф и бурый уголь более бедны по содержанию обоих этих элементов, чем каменный уголь.

Содержание скандия и иттрия может быть охарактеризовано следующими данными (%) [267].

Наименование золы углей	Sc_2O_3	Y_2O_3
Зола каменных углей (Запад. Германии и Англии)	0,001 до 0,05	0,001 до 0,1
Зола камен. углей (Селезия)	0,001 до 0,01	0,001 до 0,1
Горф. Бурый уголь	0,0005 до 0,001	0,001 до 0,01

Гольдшмидт и Петерс [42, 266] приводят данные по содержанию в углях р. з. элементов с четными порядковыми номерами (%):

Ce_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
0,2	<0,05	<0,05	0,05	0,02	0,005	0,01

Полный химический анализ двух проб золы многозольных каменных углей с сильным обогащением р. з. элементами [43] показывает незначительное колебание в пределах 0,06—0,12%.

В 1930 году Белая и Боровик-Романова [44] методом спектрального анализа обнаружили в каменном угле Кузнецкого бассейна иттрий, лантан, церий, иттербий, гадолиний и гольмий. Р. з. элементы обнаружены также в золах и целого ряда других углей [45].

Работами последнего десятилетия подтверждено наличие р. з. элементов в золах большого количества твердых горючих ископаемых различных месторождений [191]; лантан был обнаружен также в некоторых золах нефти [192].

В золе растений, почвах, в животных организмах и организме человека. Если накопление р. з. элементов в золе обугленных растений может быть косвенно приписано побочным факторам, которые не связаны с жизнью растений, то нахождение р. з. элементов в живом организме особенно интересно с точки зрения влияния их на развитие организмов и усвояемости организмами.

Впервые незначительное содержание р. з. элементов было установлено в золе древесной коры [46], в ячмене, ржи, табаке, виноградных лозах и даже в золе человеческой мочи [46]. В микроорганизмах [47], в костях животных спектрально доказано содержание Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd и Dy [48].

Белая и Боровик-Романова [44] обнаружили спектрально La и Y в золе *Litothanium*, Tb и Yb в золе *Lemna minor* и La, Ce, и Y в листьях клена. Кроме того, было определено содержание р. з. элементов в листьях американского орешника, *Symplocos*, черной смородины, березы, виноградной лозы, амброзии, сои, пшеницы и других растениях [49, 193]. В наиболее богатом р. з. элементами американском орешнике (0,2% на сухой вес) были найдены: Sc, La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb. Спектрографическое исследование туффов показало наличие в них Y, Yb, La, Ce и Nd.

В опубликованной в 1941 г. работе Борнеман-Старынкевич, Боровик и Боровского [50, 51] приводится обширный материал по определению содержания р. з. элементов в целом ряде растений и почв. Данные этих исследований приведены в табл. 15, где увеличение римской цифры соответствует уменьшению интенсивности.

Химический анализ почв показывает около 0,02% р. з. элементов. По данным вышеуказанных авторов, хибинские почвы в два раза богаче р. з. элементами, чем ленинградские почвы; при этом в них преобладают, главным образом, легкие р. з. элементы.

Результаты спектрального анализа суммы р. з. элементов, полученных из ленинградских и хибинских почв, после удаления церия иодатным методом, выглядят следующим образом:

Таблица 15

Содержание р. з. элементов в растениях и почвах

№ образца	Хим. анализ		Данные спектрального анализа														
	% золы	% р. з. эл. в золе x10³	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Ср
1	1,2	0,2	II	II	II	—	—	—	—	III	—	—	—	—	—	III	—
2	3,5	0,4	I	I	I	III	II	—	II	II	—	—	—	III	—	III	—
3	4,8	0,8	I	I	I	III	I	—	II	II	—	—	—	—	—	III	—
4	1,1	2,9	II	I	I	III	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2,2	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	1,7	I	I	I	III	II	—	III	II	—	—	—	—	—	III	—
7	—	4,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	3,1	5,1	I	I	I	III	II	—	—	II	—	—	—	—	—	III	—
9	—	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	85,8	2,0	I	I	I	III	II	—	III	II	III	—	III	—	—	II	III
11	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	93,9	2,1	—	—	43,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	1,0	I	I	I	III	II	—	—	III	—	—	—	III	—	III	III
14	41,3	4,8	—	—	50,0	III	II	—	II	II	III	—	—	III	—	III	III
15	72,2	2,0	I	I	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1. *Linaria genistaefolia (Scroph.)*. 2. *Chenopodium album (Chen.)*. 3. *Atriplex nitens (Chen.)*. 4. *Lupinus*. 5. Листья березы. 6. Дрова осины. 7. Ветки, листья, *Buxussem pervierensi*. 8. Ботва свеклы, *Beta (Chen.)*. 9. Листья клена. 10. Подзолистая почва на глине. 11. Приазовский чернозем. 12. Лесная глинистая почва. 13. Суглинок подзолистый. 14. Почва горной тундры. 15. Краснозем.

Таблица 16

Содержание иттрия и р. з. элементов в почвах СССР (%) [202]

Почвы	Сумма р. з. элементов и иттрия	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Почвы тундры, Хибины	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	$6{,}35 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	$9{,}8 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}45 \cdot 10^{-5}$
Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-5}$
Выщелоченные серые лесные, Тульская область	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$	$3{,}35 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}35 \cdot 10^{-3}$	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Суглинистый чернозем, Воронежской области	$8{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}15 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$
Краснозем, Батумский ботанический сад	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$

Почвы	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
Почвы горной тундры, Хибины	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}45 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}45 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	$<1{,}45 \cdot 10^{-3}$	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	$<1{,}45 \cdot 10^{-5}$
Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$
Выщелоченные серые лесные, Тульская обл.	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$<1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	$<1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Суглинистый чернозем, Воронежская область	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$
Краснозем, Батумский ботанический сад	$3 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Хибинская и Ленинградская почвы	39 I	57 I	58 —	59 II	60 I	62 —	63 II	64 I

Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
65 III	66 III	67 —	68 II	69 —	70 I	71 II

Эти результаты ясно указывают на наличие средних линий мало распространенных элементов с нечетным порядковым номером (71 и 63) и тождество соотношения отдельных р. з. элементов в обеих почвах.

В почвах США содержание суммы р. з. элементов колеблется от 1.10^{-2} до $1{,}6.10^{-1}$ % [203].

Подробные данные о содержании отдельных р. з. элементов в почвах СССР получены Виноградовым [202] и приведены в табл. 16.

Виноградов, сравнивая содержание р. з. элементов в горных породах и почвах (табл. 17), нашел, что в общем соотношение между отдельными р. з. элементами в почвах, гранитах и слан-

Таблица 17

Содержание р. з. элементов в почвах и в горных породах (%) [202]

Элемент	Среднее для почв	Среднее для гранитов	Среднее для сланцев	Элемент	Среднее для почв	Среднее для гранита	Среднее для сланцев
Y	10^{-3}	$1{,}5.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-3}$	Tb	7.10^{-5}	$2{,}5.10^{-4}$	9.10^{-5}
La	$2{,}7.10^{-3}$	3.10^{-3}	$1{,}9.10^{-3}$	Dy	$3\ 10^{-4}$	$1{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}
Ce	$5{,}3.10^{-3}$	$5{,}10^{-3}$	$4{,}6.10^{-3}$	Ho	7.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
Pr	$6{,}7.10^{-4}$	1.10^{-3}	$5{,}5.10^{-4}$	Er	8.10^{-5}	$2{,}5\ 10^{-4}$	$2{,}5.10^{-4}$
Nd	$2{,}5.10^{-3}$	3.10^{-3}	$2{,}3.10^{-3}$	Tu	7.10^{-4}	2.10^{-4}	2.10^{-5}
Sm	$6{,}4.10^{-4}$	6.10^{-4}	$6{,}5.10^{-4}$	Yb	8.10^{-5}	2.10^{-4}	3.10^{-4}
Eu	$7{,}6.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-4}$	1.10^{-4}	Cp	7.10^{-5}	2.10^{-4}	7.10^{-5}
Gd	$2{,}4.10^{-4}$	1.10^{-3}	$6{,}5.10^{-4}$				

цах одинаково. Как и в минералах, в почвах преобладают р. з. элементы четных номеров. Содержание неодима равно содержанию лантана или очень близко к нему. Содержание их зависит от горизонта почвы: минимальное содержание — в верхних горизонтах.

Появление р. з. элементов в почвах, вероятно, связано с разрушением осадочных фосфоритов, апатита, монацита и других минералов с переходом в почвенные растворы. Это предположение подтверждается опытами по выщелачиванию р. з. элементов из почв раствором ацетата аммония [203]. Эти опыты показали, что при этом из почвы можно извлечь в среднем около 3.10^{-3}% всех р. з. элементов, т. е. приблизительно 10% от их валового содержания в почвах. На наличие в почвах р. з. элементов указывают и другие исследователи [195].

При использовании радиоактивных Y^{91}, Ce^{144}, Pm^{147} и Sm^{151} установлено, что эти изотопы хорошо задерживаются высокощелочными почвами [196].

В почвах Шотландии найдено максимально 2.10^{-3}% Sc и в среднем — $7{,}10^{-4}$% Sc [202].

Очень интересен констатируемый многими исследователями факт о концентрации р. з. элементов в золе целых растений и зеленых частях растений. Концентрация р. з. элементов в золе целых растений колебалась от 2.10^{-4} до 3.10^{-4}, в золе зеленых частей растений — от 0 до 5.10^{-3}%. Однако они не дают материала о распределении р. з. элементов по отдельным частям растений, что позволило бы сделать предположительное заключение о роли их в жизненном процессе данного растения.

Очень интересно открытие р. з. элементов Борнеман-Старынкевич [52] в зубе современной лошади (0,02%) и в ископаемом *Helicoprion* (0,66%). В золе воловьих костей найдено 8.10^{-6} % р. з. элементов [48]. Относительное распределение их согласно рентгеноспектральному анализу соответствует в порядке уменьшения содержания ряду: Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy.

При изучении распределения Y^{91} в теле кролика при внутривенном введении установлено, что он быстро попадает в кости и выделяется из организма с мочой и калом значительно медленнее, чем стронций и фосфор. Отложение его в костях происходит в костях наиболее быстрого роста (возле эпифазов). Накопление в костях продолжается до 9-го дня, после чего устанавливается постоянный уровень в течение продолжительного времени [194].

Дробков [55], исследуя влияние р. з. элементов на урожай, установил, что они благоприятно влияют на рост растений. Им были проделаны опыты по изучению влияния церия, лантана и самария на урожай гороха. Оказалось, что как сумма р. з. элементов, так и Ce, La и Sm оказывают положительное влияние на урожай гороха. С увеличением концентрации р. з. элементов возрастает вес вегетативной массы и семян гороха. Наилучшие результаты наблюдались при дозе 10^{-2} *г* р. з. элементов на сосуд в 10 *кг* промытого кварцевого песка. При этой концентрации суммы р. з. элементов увеличение вегетативных органов достигает 65—69%, а семян на 45—66%. Церий увеличивает урожай вегетативных органов на 40,70%, семян — на 26,01%, соответственно лантан на 25,48% и 30,17%, самарий — на 35% и 39,64%.

В первый период роста до момента цветения и образования плодов положительное действие обычно бывает слабо выражено. Затем в довольно короткий срок там, где вносились р. з. элементы в виде нитратов, растения начинают быстро выделяться своим большим ростом. Таким образом, р. з. элементы растениям необходимы во второй период роста, т. е. в стадии цветения и образования семян. Вполне определенное положительное действие очень малых концентраций р. з. элементов на урожай растений указывает на то, что эти элементы нужны растениям для нормального развития. В растениях они, по-видимому, играют очень важную роль в образовании семян. Это обстоятельство необходимо всегда учитывать, особенно при изучении фосфорных удобрений и их влияния на повышение урожайности.

Нами определено содержание р. з. элементов в целом ряде зол: золе шишек кедровых орех, золе скорлупы кедровых орех, золе кедровых орех, золе скорлупы вологодских орех, золе кедровой хвои, золе желтка и белка двух куриных яиц, яичной скорлупе тех же яиц и куриного помета, взятых от курицы, которая подкармливалась карбонатами р. з. элементов. Для сравнения определено содержание р. з. элементов в яичной скорлупе яиц, снесенных курицей без подкормки карбонатами р. з. элементов. Далее они были определены в золе плодов помидоров и листвы, стеблей и корней помидоров, выращенных на почве с подкормкой р. з. элементами, и в золе плодов помидоров, выращенных без подкормки р. з. элементами. Во всех анализируемых золах были найдены р. з. элементы, причем содержание их во много раз увеличивалось при подкормке растения или животного р. з. элементами. Интересно отметить, что р. з. элементы обнаруживаются в золе желтка и белка куриных яиц, снесенных при подкормке карбонатами р. з. элементов.

Обычно они накапливаются в тех частях растений и животного, где больше кальция, поэтому можно считать, что их поведение в организмах, вероятно, аналогично поведению кальция. При жизни растений и животных их распространение по организму связано с биохимическими процессами, происходящими при жизни организмов, так как они проникают даже в желток и белок куриного яйца. Роль р. з. элементов в биохимических процессах до настоящего времени не изучена, однако накопление их в плодах растений подтверждает их влияние на развитие этой части растений, что находится в полном согласии с наблюдением Дробкова о возрастании веса вегетативной массы и семян гороха при подкормке р. з. элементами.

Открытие [53] р. з. элементов в морской воде, в красном коралле [53] и в кальцитовых оболочках морских организмов [54] показывает роль воды в рассеивании этих элементов и концентрации их в животных и растительных организмах, главным образом в остовообразующих частях.

По данным Остроумова [204], в глубоководных отложениях Черного моря содержатся следующие количества р. з. элементов (%): в известковом иле 0,013—0,015, в глинисто-алевролитовом иле 0,020—0,025, в глинистом иле 0,034—0,040 и глинисто-известковом иле 0,020. В расчете на бескарбонатное глинистое вещество средняя величина содержания р. з. элементов довольно устойчива для всех групп илов и составляет 0,05%. Это указывает на то, что содержание р. з. элементов в глубоководных илах Черного моря выше их среднего содержания в осадочных породах.

Р. з. элементы в илах представлены (%):

CeO_2	La_2O_3	Nd_2O_3
39,0—47,4	21,8—25,2	16,7—24,6,

причем в одной пробе Ce>Nd>La и в шести пробах Ce>La>Nd.

В фосфатных осадках южной части Тихого океана открыто $5{,}5.10^{-4}$% р. з. элементов, распределение которых соответствует нормальному апатитовому типу ($\%.10^4$) [219]:

La	Ce	Pr	Nd	Sm
8,25	19,0	0,05	15,4	5,5

Морские воды несут большое количество радиоактивных изотопов р. з. элементов после испытаний атомных и водородных бомб. Так, по данным работы [205], при общей активности морской воды на расстоянии 450 *км* от места взрыва водородной бомбы 1830 отсчетов в мин. *л*. 37% приходится на Y^{91} и 55% на $Ce^{141,144}$ и лишь 18% на $Sr^{89,90}$, Zr^{95} (Nb^{95}), $Ru^{103,106}$ и Rh^{106}.

ПОВЕДЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ЗЕМНОЙ МАГМЫ

Р. з. элементы относятся к литофильным элементам. Концентрируясь в силикатном расплаве, они накапливаются главным образом в его остаточной части и выделяются при вторичной стадии магматического затвердевания вместе с другими редкими элементами литофильной группы. При достаточном обогащении в остаточном расплаве магмы они выделяются в виде отдельных кристаллических фаз. Такого типа поведение р. з. элементов связано в основном со слабовыраженным изоморфизмом между ними и главными элементами первичной и главной кристаллизации силикатного расплава — железом и алюминием. Довольно большая величина ионных радиусов р. з. элементов в сравнении с ионными радиусами железа и алюминия препятствует внедрению их в кристаллические решетки обыкновенных камнеобразующих минералов [56]. Последнее положение отчетливо демонстрируется при сопоставлении ионных радиусов р. з. элементов и ионных радиусов наиболее распространенных трехвалентных породообразующих элементов [57]:

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Å	0,83	1,06	1,22	1,18	1,16	1,16	1,13	1,13	1,11

Элемент		Tb	Dy	Ho	Er	Tu
Å		1,09	1,07	1,05	1,04	1,04

Элемент	Yb	Cp	Be	Al	Cr^{3+}	V^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{3+}	Mn^{3+}
Å	1,00	0,99	0,2	0,57	0,64	0,65	0,67	0,69	0,70

Радиусы для Cr, V, Fe, Ti и Mn приведены по Захарьязену [58].

Малое изменение ионных радиусов р. з. элементов от 1,22 до 0,99 Å хорошо объясняет общность их распространения. Однако по распределению в минералах, по химическим и физическим свойствам они могут быть разделены на две подгруппы: от лантана до европия с ионными радиусами от 1,22 до 1,13 и от гадолиния до кассиопея с ионными радиусами от 1,11 до 0,99.

Среди р. з. элементов скандий занимает особое место, так как имеет сравнительно малую величину ионного радиуса (0,83 Å). Иттрий же с ионным радиусом 1,06 может быть помещен между диспрозием (1,07) и гольмием (1,05). Поэтому иттрий практически распространен вместе с этой парой элементов и отделяется от них при магматическом разделении очень трудно, следуя обычному правилу магматического фракционирования. Если два элемента равной валентности обладают одинаковыми свойствами и близкими ионными радиусами, то при фракционной кристаллизации магмы они друг от друга не отделяются и встречаются в минералах зачастую как спутники.

Это явление компенсационного изоморфизма детально было изучено Д. И. Менделеевым [275] в области неорганических соединений.

Такого рода явление отмечается Гольдшмидтом [59] как своеобразный «камуфляж» [60] пар элементов. «Камуфляж»—маскировку (эндокриптию) можно наблюдать на целом ряде пар элементов, например:

Mg—0,78	Sr—1,27	Al—0,57	Y—1,06	Si—0,39	Zr—0,87
Ni—0,78	Pb—1,32	Ga—0,63	Ho—1,05	Ge—0,44	Hf—0,86

По Ферсману, эндокриптией является «свойство элементов в рассеянном количестве входить в решетку другого (ведущего) элемента при условии близости радиусов ионов одинакового заряда».

Интересным примером подобного «камуфляжа» (эндокриптии) является распространение европия в минералах, которые не содержат других р. з. элементов. Так, благодаря устойчивости двухвалентной ступени валентности европий встречается в качестве

спутника двухвалентного стронция. Обогащение европием минералов Ca, Sr, Pb находится в согласии с величиной его ионного радиуса в двухвалентном состоянии (1,32 Å) и ионными радиусами Sr^2 —1,27 и Pb^2 —1,32. По той же причине европий зачастую сопутствует калию в некоторых калиевых полевых шпатах [61].

С явлением эндокриптии связано проявление посреднической роли элементов, заключающееся в том, что один элемент, попадая в решетку минерала, способствует внедрению туда и наиболее близких к нему по свойствам других элементов. Например, в монаците $CePO_4$, содержащем изоморфную примесь $ThSiO_4$, эндокриптная примесь $USiO_4$, вероятно, растворена в $ThSiO_4$, но не в $CePO_4$.

Изоморфизм и эндокриптию следует различать. Если при изоморфизме содержание компонентов может варьировать в широких пределах, то при эндокриптии наблюдается строгая зависимость между содержанием ведущего компонента и компонента спутника. Особенностью изоморфизма является то, что меньший катион охотно замещается на больший; особенность эндокриптии проявляется в замещении большого катиона на меньший. Кроме того, изоморфные смеси термодинамически устойчивы, эндокриптная примесь термодинамически неустойчива.

Как ранее отмечено, скандий в геохимическом отношении занимает особое место среди лантанидов. Его ионный радиус значительно меньше ионных радиусов лантанидов. Близкими к ионному радиусу трехвалентного скандия являются ионные радиусы следующих элементов:

Li^+—0,78 Mg^{2+}—0,78 Fe^{2+}—0,83 Zr^{4+}—0,87 Hf^{4+}—0,86

В соответствии с величиной ионного радиуса трехвалентного скандия находится и его кристаллохимическое поведение при затвердевании магмы.

Исследования Гольдшмидта [38] показали, что скандий подобно лантанидам не является преобладающим элементом в остаточном магматическом расплаве. Им обогащается первая и главная кристаллизация литофильной группы — Mg- и Fe-силикаты,— и он преимущественно является спутником элементов основных изверженных пород.

Скандий изоморфно замещает двухвалентное железо [282]. Для многих минералов известны такие пары элементов различной валентности, но одинакового ионного радиуса, замещающих друг друга. Например, [62]

Fe^{2+} — 0,83	Ca^{2+} — 1,06	Ti^{4+} — 0,64
Sc^{3+} — 0,83	Y^{3+} — 1,06	Nb^{5+}—0,64

Особенно часто наблюдается замена двухвалентного свинца и кальция трехвалентными р. з. элементами [63]. Классическим примером в этом отношении может служить минерал иттрофлюорит, в котором ион двухвалентного кальция замещается ионом трехвалентного иттрия при отсутствии заметных нарушений параметров кристаллической решетки. При такого рода изоморфном замещении в противоположность эндокриптии имеется увеличение энергии кристаллической решетки. Поэтому прием «чужого» иона в решетку происходит всегда предпочтительно с более высоким зарядом. Последним хорошо объясняется повышение концентрации р. з. элементов в решетке по отношению к первичному раствору при кристаллизации солей двухвалентных элементов, как Pb, Ca, Sr и Ba. По той же причине может изоморфно замещаться Fe^{2+} на Sc^{3+}, Ca^{2+} на Y^{3+}, Sc^{3+} на Zr^{4+} и т. д., но не наоборот.

Изоморфное замещение нечетновалетными ионами в подобных случаях обусловливается валентным равновесием, ведущим к состоянию выравнивания. В некоторых случаях можно предполагать, что высоковалентный катион связывается высоковалентным анионом. С этой точки зрения легко может быть объяснено высокое содержание тория в монаците, где Ce^{3+} замещен Th^{4+} при одновременной замене аниона PO_4''' на SiO_4''''; точно так же, как скандий (3) в вольфрамите замещает Fe^{2+} при одновременной замене аниона WO_4'' на NbO_4''' или TaO_4'''.

Прекрасным примером выравнивания валентности внутри кристаллической решетки служит изоморфное замещение в ряде силикатов: боросиликату—гомилиту изоморфен гадолинит, в котором кальций замещается иттрием и бор — бериллием [64]:

Гомилит $-(Fe^{2+}, \frac{2}{2}Ca^{2+})(\frac{3}{2}B^{3+})Si_2O_{10}$

Гадолинит $-(Fe^{2+}, \frac{3}{2}Y^{3+})(\frac{2}{2}Be^{2+})Si_2O_{10}$.

Из эпидота $Ca_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{12}OH$ при замещении Ca^{2+} (а не Al^{3+}) на Ce^{3+} и одновременно Al^{3+} двухвалентными ионами соответствующего радиуса (Mg^{2+} и Fe^{2+}) получается ортит $(Ca, Ce_2^{3+})(Al, Fe, Mg, Fe^{2+})Si_3O_{12}OH$ [65]. Появление р. з. элементов в титаните [66] объясняется также изоморфным замещением:

Титанит—$CaTiSiO_5$,
Иттротитанит—$YAlSiO_5$.

Наиболее сложным примером может служить изоморфное замещение друг друга различными ионами в минералах группы пирохлора, соответствующего формуле $Ca_2Nb_2O_7$. В этом минерале Ca может замещаться на Na, K, Ce, Y, U^{4+} и Th, Nb — на Ta, Ti, Al, Mg, Fe и O — на OH' и F' [283]. С учетом изоморфного замещения была объяснена кристаллическая структура минералов группы

пирохлора [67] и предложена для них обобщающая формула [68]. $(Ca, Ce, Na, K)_2(Nb, Fe, Ti)_2[O_6(O, OH, F)]$.

Оказалось, что валентный баланс сохраняется при определенном расположении внутри решетки различных групп катионов и анионов соответственно их величине радиусов. Катионы и анионы замещаются друг другом в некоторых случаях как радикалы [69]. Такого рода факт выявлен в результате ряда химических анализов и исследований структуры решетки, особенно путем точных количественных определений второстепенных составных частей. В этих случаях простые и ясные формулы могут быть получены, когда у изоструктурных соединений катион и анион одинаковой валентности [70].

Р. з. элементы не могут изоморфно замещать алюминий в минералах. Это связано со значительной разницей ионных радиусов: ионный радиус Al^{3+} 0,57 Å, ионные радиусы р. з. элементов от 1 до 1,22 Å. Однако в искусственных алюмосиликатах, соответствующих составу нефелинов и минералов анортитовой группы ($NaAlSiO_4$ или $Ca(AlSiO_4)_2$), возможно замещение алюминия р. з. элементами, причем кристаллический тип таких алюмосиликатов иной, чем у нефелинов и анортитов [71]. Вследствие сильного разрыхления кристаллической решетки, связанного с заменой иона алюминия по величине в два раза большими ионами лантанидов, в природе отсутствуют минералы, образование которых сопровождается такого рода замещением, и не наблюдается обогащения лантанидами остаточной кристаллизации магмы. По этой причине лантаниды никогда не замещают алюминий в алюмосиликатах, но могут в них функционировать как катионы, эквивалентные катионам калия, натрия и кальция.

Относительно большой объем ионов лантанидов способствует обогащению ими остатка при кристаллизации магмы и приводит к выделению самостоятельных, хорошо образованных минералов р. з. элементов в пегматитовых породах. Распределение р. з. элементов в пегматитовых жилах гранитных и нефелиносиенитовых магм различно [72]. В нефелиносиенитовых пегматитах происходит обогащение относительно сильно основными лантанидами (легкими р. з. элементами), в гранитных, напротив,— слабо основными (тяжелыми р. з. элементами).

По Гольдшмидту [61], содержание окиси лантана в магматических породах следующее (%): в габбро—0,001, диорите—0,003, граните — 0,005 и в нефелиновом сиените 0,05. В сиенитах Южной Лапландии церия (49 *г/т*) меньше, чем лантана (51 *г/т*) [249]. На большое содержание лантана в щелочных породах содалитового сиенита Ловозерского массива указывает состав нордита (%) [237]:

La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3
8,55	8,10	1,85	1,60

Распределение р. з. элементов в минералах пегматитовых пород зависит различно от атомного соотношения щелочей и алюминия в магме. Исследования пегматитов, в которых Na+K>Al, и пегматитов, в которых Na+K<Al, привели к заключению, что многие горные породы первого типа по содержанию р. з. элементов сходны с соответствующими горными породами второго типа [73].

По мнению Герасимовского и Туранской [237], нефелиновые сиениты первого типа характеризуются преобладанием р. з. элементов с наиболее основными свойствами.

Скандий обогащается значительно сильней в Mg-, Fe-содержащих силикатах второго типа, чем в пегматитах первого типа. По данным Гольдшмидта и Петер [38], в первых сумма р. з. элементов повышается до 0,01%.

Высокое количество скандия вследствие большой летучести его соединений появляется в минералах оловянно-каменного пневматолиза гранитных магм, в которых вольфрамиты и кассетериты отличаются значительным содержанием окиси скандия от 0,1 до 1% [74].

Выделение скандия с минералами первых этапов кристаллизации и накопление р. з. элементов в остаточной магме согласуются с величиной электроотрицательности первого и вторых, причем в соответствии с величиной электроотрицательности скандий замещает в минералах железо (2), а не магний [227].

Типичным примером может служить порядок кристаллизации р. з. элементов южно-норвежских гранитных пегматитов [75]. Сперва осаждаются фосфаты—монацит и ксенотим, причем в первую очередь связываются сильно основные легкие р. з. элементы с большим ионным радиусом, затем слабоосновные тяжелые р. з. элементы (ион PO_4^{3-} уходят главным образом в виде монацита). Остаток тяжелых р. з. элементов реагирует с ниобиевой и танталовой кислотами при образовании фергюсонита, самарскита, эвксенита, иттротанталита и т. д. Кристаллизуются ниобаты (танталаты), свободные от р. з. элементов, — колумбит и танталит. Из последнего расплава выделяются силикаты: гадолинит, ортит.

Исследование Слепневым [211] ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива показало, что р. з. элементы, титан и ниобий накапливаются преимущественно в темно-цветных содержащих кальций минералах на поздних этапах пегматитового процесса.

Вопросу формирования р. з. элементов посвящено большое число работ [212].

Определение порядка кристаллизации различных минералов в гидротермально-пнейматолических породах не установлено и они, по-видимому, бедны р. з. элементами.

ПОВЕДЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЯВЛЕНИЯХ ВЫВЕТРИВАНИЯ И СЕДИМЕНТАЦИИ

При явлениях выветривания и седиментации значительную роль играет вода. Ее действие определяется, во-первых, соотношением растворимости и гидролиза. Во-вторых, оно в значительной степени зависит от устойчивости минералов и их составных частей и от того, возникают ли при выветривании слаборастворимые, совершенно нерастворимые остатки или растворимые вещества, способные переходить при вторичных реакциях в осадки.

Наиболее важные седименты по роду и чистоте разделяются на следующие группы седиментообразующих пород:

а) осадочные — кварц, циркон, песок,
б) гидролизаты — глина, боксит, глинистый сланец,
в) окиси — магнезит, окисные железные руды,
г) карбонаты — известняк, доломит,
д) эвапориты — каменная соль, ангидрит, бораты.

Так как процессы седиментации протекают главным образом в соответствии с относительной химической активностью и растворимостью, появление маскировки, обусловленное изоморфизмом, играет в них меньшую роль, чем при магматическом отделении, потому что низкие температуры не благоприятствуют образованию смешанных кристаллов. Осаждение катиона гидроксильным ионом из раствора связано с его основными свойствами. Поэтому его место в отлагаемых пластах при седиментации зависит в первую очередь от основности, симбатно изменяющейся с величиной ионного радиуса.

Наиболее подходящей мерой основных и кислых свойств элементов, от которых зависит их распределение в седиментирующем цикле, может служить величина ионного потенциала [76], равная отношению величины заряда Z к величине радиуса иона r, т. е. Z/r.

Величины ионных потенциалов некоторых элементов таковы:

Ион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ba^{2+}	Sc^{2+}	Ca^{2+}	La^{3+}
	0,61	0,67	0,71	1,0	1,3	1,4	1,6	1,9	2,5
Ион	Mg^{2+}	Gd^{3+}	Y^{3+}	Cp^{3+}	Sc^{3+}	Th^{4+}	Ce^{4+}	Zr^{4+}	Al^{3+}
	2,6	2,7	2,8	3,0	3,6	3,7	3,9	4,6	5,3

Ион	Be^{2+}	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	Si^{4+}	B^{3+}	P^{5+}	S^{6+}	C^{4+}	N^{5+}
	5,9	6,3	7,3	9,7	10	15	15	20	27	45

Согласно этим данным, лантаниды и иттрий относительно сильноосновны, поэтому их соединения устойчивы к гидролитическому действию воды. В соответствии с этим, в незначительных количествах они попадают в карбонатную седиментацию. В палеозойских и мезозойских известняках может быть доказано химическое обогащение иттрием и лантаном. Напротив, скандий, как наи-

более слабоосновный элемент, находится почти исключительно в гидролизатах и именно в первых пластообразующих окислах. Им обогащаются осадочные окисленные железные руды [77].

В общем соотношение р. з. элементов в седиментационных гидролизатах должно соответствовать приблизительно таковому в первичных магматических породах, так как при химическом выветривании они, как сильные основания, подобно щелочам и извести, экстрагируются и уносятся поверхностными и грунтовыми водами. Совершенно иначе ведут себя окислы трехвалентных элементов, которые тем лучше отлагаются, чем менее растворим продукт гидролиза. Последнее особенно заметно при рентгеноспектральном исследовании палеозойских и мезозойских глинистых сланцев [78]. Этими исследованиями показано, что абсолютные и относительные количества отдельных р. з. элементов в этой седиментации приближаются к таковым в изверженных породах земной коры.

В качестве сырья при техническом получении р. з. элементов особое значение имеет монацитовый песок, который остается на месте разделения богатых пегматитом гранитных массивов и отделяется от всех легких и растворимых частей действием морской воды или проточной водой. Монацитовый песок отлагается в руслах рек и естественно в виде смеси тяжелых минералов, таких, как монацит, циркон, ильменит, в небольших количествах титанит, рутил, гранат, фергюсонит и других. Это указывает на значительную устойчивость фосфата легких р. з. элементов против действия воды. Участие р. з. элементов в процессах выветривания и седиментации подтверждается тем, что незначительные количества р. з. элементов содержатся в морской воде и частично происходит их концентрация в карбонате кальция морских организмов [79]. Далее присутствие р. з. элементов удалось установить в карбонате кальция в кораллах и чистом меле южной Швеции [46]. В 1 *кг* морской воды доказано содержание 0,04 γ Sc, 0,3 γ Y, 0,3 γ La и 0,4 γ Ce.

Распространенность р. з. элементов в литосфере

Р. з. элементы распределяются в изверженных породах силикатной оболочки земли в таких основных минералах, как монацит, ортит и другие [80, 283].

Основными содержащими их породами являются гранитные и нефелино-сиенитовые пегматиты.

Первое спектрографическое исследование 800 горных пород и минералов, которое было предпринято главным образом с целью определения содержания скандия, иттрия и лантана, выполнено в 1908—1910 гг. [74]. Этим исследованием показано, что скандий распространен почти во всех горных породах земной коры, иттрий и лантаниды также чрезвычайно распространены. Дальнейшие работы [81] в этой области подтвердили это мнение.

Как показывают нижеследующие данные, распространенность внутри ряда лантанидов строго подчиняется правилу Оддо [82] и Гаркинса [35].

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
ч	оч	р	ч	ор	ч	р	р	ор	р	ор	р	ор	р	ор

буквой «ч» обозначен частый, «оч» — очень частый, «р» — редкий, «ор» — очень редкий.

Общее количество р. з. элементов в земной коре равно 0,001 % [83]. Рассчитанные различными авторами [38, 78, 84] количества отдельных р. з. элементов в *г* на тонну следующие:

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu		Gd	Tb
6	5,5	6,0	27	4,0	17	—	6,0	0,2	(?)	6,0	1,0

Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
6,0	1,0	6,0	1,0	6,0	1,4

Эти числа частот получены в результате анализа смесей более ста изверженных пород, которые включали почти все элементы. Рентгеноспектральные исследования содержания р. з. элементов в европейских и японских глинистых сланцах показали, что в осадочных горных породах они имеют тот же порядок распространения, что и в изверженных горных породах [85]. Для скандия, по последним данным, среднее содержание в *г* на тонну равно 5 [38, 78, 84].

На рис. 12 наглядно показано распространение р. з. элементов в изверженных, осадочных породах и каменных метеоритах.

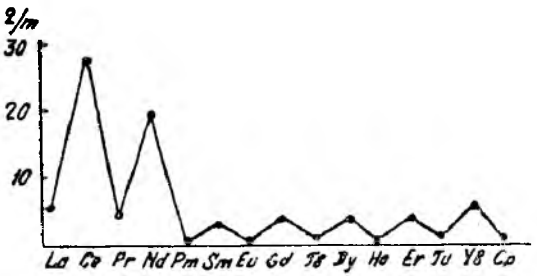


Рис. 12. Распространение р. з. элементов в изверженных, осадочных породах и каменных метеоритах.

Данные по среднему содержанию отдельных р. з. элементов в главных типах горных пород, по Виноградову [202], приведены в табл. 18.

Из данных табл. 18 следует, что содержание отдельных р. з. элементов возрастает от основных пород к кислым, исключая иттрий, количество которого в кислых породах превышает содержание в ультраосновных, но меньше, чем в средних породах.

Таблица 18

Среднее содержание р. з. элементов в главных типах горных пород (%) [33, 246, 247, 252]

Элемент	Силикатная фаза хондритов	Ультраосновные породы (дуниты; перидотиты, пироксениты)	Основные породы (базальты, габбро, нориты, диабазы и другие)	Средние породы (дифиты и андезиты)	Кислые породы (граниты, липариты, риолиты и другие)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Земная кора (2ч. кислых пород+1ч. основных пород)	Сланцы	Дополнительная литература
Sc	$5{,}3.10^{-4}$	5.10^{-4}	$2\ 10^{-3}$	1.10^{-3}	$1{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}	—	—	[251, 263, 251]
Y	7.10^{-3}	$4{,}5\ 10^{-4}$	$1{,}8.10^{-3}$	3.10^{-3}	2.10^{-2}	$(3{,}3.10^{-3})$	2.10^{-3}	$3{,}1.10^{-3}$	[256—258, 260, 263, 265]
La	2.10^{-4}	—	2.10^{-3}	4.10^{-3}	$4{,}6.10^{-3}$	4.10^{-3}	4.10^{-3}	$1{,}9.10^{-3}$	[256, 261—263]
Ce	$2{,}3.10^{-4}$	—	10^{-3}	$3\ 10^{-3}$	6.10^{-3}	$3\ 10^{-3}$	4.10^{-3}	$4{,}4.10^{-3}$	
Pr	1.10^{-4}	—	$1{,}3.10^{-4}$	2.10^{-3}	1.10^{-3}	5.10^{-4}	7.10^{-4}	$5{,}6.10^{-4}$	
Nd	$3{,}5.10^{-4}$	—	(1.10^{-3})	—	4.10^{-3}	$1{,}8.10^{-3}$	3.10^{-3}	$2{,}4.10^{-3}$	
Sm	1.10^{-4}	—	$(1{,}5.10^{-4})$	—	6.10^{-4}	5.10^{-4}	(4.10^{-4})	$6{,}5.10^{-4}$	
Eu	2.10^{-5}	—	—	—	$(1{,}7.10^{-4})$	(1.10^{-4})	(-10^{-4})	1.10^{-4}	
Gd	(2.10^{-4})	—	$(2.10^{-4}$	—	(1.10^{-3})	5.10^{-4}	(7.10^{-4})	$6{,}3.10^{-4}$	
Tb	(6.10^{-5})	—	—	—	$(2{,}5.10^{-4})$	9.10^{-5}	(10^{-4})	1.10^{-4}	
Dy	(2.10^{-2})	—	$(1{,}5.10^{-4})$	—	(5.10^{-4})	4.10^{-4}	(4.10^{-4})	$4{,}3.10^{-4}$	
Ho	(7.10^{-5})	—	—	—	—	(1.10^{-4})	?	$1{,}2\ 10^{-4}$	
Er	(2.10^{-4})	—	1.10^{-4}	—	$(2{,}5.10^{-4})$	$2{,}5\ 10^{-4}$	(2.10^{-4})	$2{,}4.10^{-4}$	
Tu	$(3{,}5.10^{-4})$	—	—	—	(2.10^{-4})	(2.10^{-4})	(1.10^{-4})	3.10^{-5}	
Yb	(2.10^{-4})	—	$(1.10^{-4}$	—	(2.10^{-4})	$2{,}2.10^{-4}$	(2.10^{-4})	$2{,}6.10^{-4}$	
Cp	—	—		—	(2.10^{-4})	(2.10^{-4})	(1.10^{-4})	$7\ 10^{-5}$	

По сравнению с прежними представлениями содержание иттрия несколько ниже, а лантана — выше.

В приведенной на стр. 74. табл. 13 дается по Гольдшмидту среднее из трех определений значение *г* р. з. металла на 1000 *кг* горной породы и для наглядности даются данные при пересчете на 10^6 весовых частей кремния и на 10^6 атомов алюминия, а также для сравнения — распространение на земле, солнце и метеоритах в числах атомов на 10^6 атомов кремния. Данные для солнца заимствованы у Русселя [12], а для силикатных метеоритов—у Ноддак [33].

По Гольдшмидту, относительные количества атомов для легких р з. элементов: 57La:58Ce:59Pr:60Nd=0,23:1:0,16:0,58, т. е. Ce>Nd>La>Pr и для тяжелых р. з. элементов: 39Y>64Gd>66Dy>70Yb>68Er>71Cp>65Tb=67Ho=69Tu>63Eu.

Рентгеноспектральный количественный анализ р. з. минералов СССР позволил Боровскому и Герасимовскому [85] получить новые данные, приводящие к иным выводам относительно количественных отношений между элементами этой группы.

Результаты количественного анализа 20 минералов приведены в табл. 19.

Согласно данным этой таблицы, среднее относительное количество атомов легких р. з. элементов следующее: 57La:58Ce:59Pr:60Nd=0,66:1:0,21:0,41, т. е. Ce>La>Nd>Pr>Sm.

По сравнению с данными Гольдшмидта меняются местами лантан и неодим: если по Гольдшмидту соотношение La : Nd = 0,4, по Боровскому и Герасимовскому La : Nd = 1,6. Следует указать, что только данные для двух апатитов совпадают с данными Гольдшмидта.

Если сравнить минералы, связанные как с основными горными породами, так и с гранитами и нефелиновыми сиенитами, то соотношение легких р. з. элементов мало отличается от среднего.

Соотношение между тяжелыми р. з. элементами, по Боровскому и Герасимовскому, согласно анализу минералов (табл. 20), следующее: 39Y>64Gd=66Dy = 68Er>70Yb>63Eu>65Tb = 67Ho= 69Tu>71Cp.

Таким образом, по сравнению с данными Гольдшмидта меняются местами 63 Eu и 71 Cp и наблюдается систематическое уменьшение относительных количеств тяжелых р. з. элементов с увеличением как четных, так и нечетных порядковых номеров.

Эти авторы также указывают, что резкой дифференциации между легкими и тяжелыми р. з. элементами в минералах кислых горных пород и нефелиновых сиенитах, по-видимому, не происходит. Данные их указывают на то, что соотношения р. з. элементов аналогичны как для осадочных горных пород, так и для минералов. Это противоречит более новым данным (см. стр. 125—127) [242].

Таблица 19

Соотношение легких р. з. элементов в различных минералах, по Боровскому и Герасимовскому [85]

Наименование образца в горной породе	Сумма р. з. элементов в %	Соотношение			
		Ce	Nd / Ce	La / Ce	Pr / Ce
Апатит, габбро. Урал	1	1	0,9	0,5	0,4
Апатит, нефелин. сиениты. Лозозерские Тундры	1	1	0,41	0,52	0,15
Апатит, габбро. Зап. Грузия	1	1	0,65	0,45	0,22
Лопарит, нефелин. сиениты.	30	1	0,30	0,60	0,20
" " "	30	1	0,40	0,60	0,30
" " "	30	1	0,32	0,41	0,12
" " "	30	1	0,34	0,62	0,17
Монацит, гранит. Казахстан	60	1	0,24	1,10	0,30
" " "	60	1	0,24	0,85	0,14
" " "	60	1	0,44	0,51	0,14
" " "	60	1	0,44	0,64	0,19
" " "	60	1	0,43	0,63	0,19
" " "	60	1	0,50	0,70	0,20
" " "	60	1	0,44	0,90	0,25
Паризит, гранит.	60	1	0,36	0,73	0,16
Пирохлор, нефел. сиениты. Урал	4	1	0,28	0,74	0,23
Нордит, нефел. сиениты. Ловоз. Тундры	18	1	0,29	1,05	0,20
Ринколит, Нефел. сиениты " "	20	1	0,45	0,52	0,18
Ортит, гранит. Средняя Азия	23	1	0,34	0,70	0,18
Сокванская глина.	0,01	1	0,49	0,46	0,18
Сланец глинистый палеозойский. Европа	0,017	1	0,30	0,48	0,14
" " Мезозойск. Япония	0,02	1	0,43	0,46	0,12
" " " "	0,02	1	0,40	0,29	0,11

Таблица 20

Соотношение тяжелых р. з. элементов в различных минералах, по Боровскому и Герасимовскому (%)

Название образца	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yp	Cp	Y
Глинистый сланец полеозойский, Европа	2	14	2	10	3	6	0,6	6	2	35
Глинистый сланец полеозойский, Япония	3,5	10	2,5	9	2	4	0,4	3	1	64
Лопарит, Кольский полуостров	7	45	5	25	2	5	2	3	—	10
Монацит	1	15	2	10	1	5	—	4	4	64
Монацит	1	11	2	9	1	6	1	2	2	62
Монацит	—	15	2	10	1	4	0,6	3	0,3	62
Монацит	1,5	16	2	13	1,5	4	1	4	—	57

Распределение р. з. элементов в минералах

Прежде на основе ошибочных значений среднего молекулярного веса смеси иттриевых земель в минералах считали [86], что отдельные элементы этой группы находятся в минералах всегда в одних и тех же относительных количествах. Однако уже в 1887 году [87] было доказано, что фактическое распределение иттриевых земель в разных минералах меняется довольно сильно. Это было подтверждено рентгеноспектральными данными, на основе которых составлена табл. 21 [268]. Данные табл. 21 показывают, что некоторые из р. з. элементов настолько мало распространены в минералах, что интенсивности их рентгеноспектральных линий приближаются или равны нулю. Кроме того, рентгеноспектральное доказательство их зачастую затруднено совпадением линий, особенно при использовании спектрографов со слабой дисперсией.

Р. з. минералы являются твердыми растворами соединений отдельных р. з. элементов. По Семенову [238], содержание р. з. элементов в минералах определяется содержанием и положением

элемента-максимума. Элементом-максимумом может быть церий, неодим, гадолиний, иттрий, диспрозий и иттербий.

Распределение р. з. элементов в минералах зависит главным образом от магматического фракционирования, и по мере изменения кристаллической решетки соотношение р. з. элементов по сравнению с первоначальными смесями претерпевает закономерный сдвиг так, что отдельные подгруппы р. з. элементов с элементами-максимумами — церием и иттрием—могут быть разделены в большей или в меньшей степени.

Однако следует учитывать, что пределы смешиваемости отдельных р. з. элементов в минералах различны. Так, минералы со структурой апатита имеют большую «изоморфную емкость» (пределы смешиваемости) в отношении р. з. элементов и для них известны разновидности как цериевые (бритолит, беловит), так и иттриевые (абукумолит). Решетка этих минералов допускает внедрение крупных ионов легких р. з. элементов и мелких ионов тяжелых р. з. элементов. В лопарите и монаците содержатся в легко определяемых количествах легкие р. з. элементы, тогда как в ксенотиме — только тяжелые р. з. элементы, ибо «изоморфная емкость» этих минералов меньше, чем апатита.

Разрыв изоморфной смесимости в минералах происходит в разных местах р. з. ряда. Это можно демонстрировать большим числом примеров, из которых остановим внимание на следующем.

В ряду $CePO_4$—YPO_4 фосфаты [239] от лантана до гадолиния (включительно) кристаллизуются в моноклинной монацитовой фазе, а от гадолиния до кассиопея — тетрагональной ксенотимовой. $LaFeO_3$ имеет перовскитовую структуру, тогда как уже $NdFeO_3$ и $SmFeO_3$ имеют совершенно другую структуру $YCrO_3$. В последнем случае разрыв смесимости происходит между церием и неодимом [240]. Магматическое фракционирование разделило все р. з. элементы на две основные группы, т. е. на легкие и тяжелые р. з. элементы. Минералы легких р. з. элементов — церит, орит, монацит—содержат преимущественно сильноосновные элементы от лантана до европия; минералы тяжелых р. з. элементов: гадолинит, гелландит, ксенотим—слабоосновные элементы от Gd до Ср и, как главный элемент, иттрий.

Скандий, как элемент с наименьшим ионным радиусом, распространен главным образом с конечными членами лантанидного ряда — иттербием и кассиопеем.

На основании результатов спектрального, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов все минералы, содержащие р. з. элементы, делятся Гольдшмидтом по составу на классы [1, 238].

Класс А. Минералы «полного состава» с содержанием всех р. з. элементов. К этому классу минералов относятся такие, которые содержат полный изоморфный ряд р. з. элементов от La до Ср при одинаковом или не резко различающемся

соотношении легких и тяжелых р. з. элементов, Гольдшмидт разделяет этот класс на два типа.

Тип апатита. Такие минералы — апатит, флюорит, сфен и другие—содержат р. з. элементы с промежуточным значением координационного числа (7, 8, 9)—тип апатита. В них обычно р. з. элементы ассоциируют с кальцием. Относительные количества р. з. элементов по наблюдаемым интенсивностям линий спектра в апатитах выражаются следующими числами (сумма р. з. элементов принята за 110):

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	To	Dy
9	40	6	24	0	8	0	8	1	6

Ho	Er	Tu	Yb	Cp
1	4	0	2 (?)	1 (?)

Как видно, эти числа зависят от порядковых номеров. В апатитах, которые относятся к ранней кристаллизации, когда дифференциация далеко еще не расширилась, наиболее вероятно равномерное распределение р. з. элементов, которое соответствует первоначальному относительному распределению отдельных р. з. элементов в магме [1].

Тип иттрофлюорита. В противоположность минералам типа апатита в сумме р. з. элементов у минералов типа иттрофлюорита выражена тенденция к преобладанию тяжелых р. з. элементов. К этому типу минералов относятся: иттроцерит, эшинит, бритолит, иттрофлюорит. Для этих минералов с комплексной структурой и средними значениями координационных чисел (7, 8, 9) широко проявляется изоморфизм.

Если принять сумму р. з. элементов за 110, соотношение их характеризуется такими относительными числами интенсивностей линий:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
4	20	5	20	0	10	0	15	2	10

Ho	Er	Tu	Yb	Cp
2 (?)	10	0—1	7	2

Класс Б. Селективные минералы. По Гольдшмидту [1, 36], селективные минералы легких р. з. элементов делятся на два типа: монацитовый и оргитовый.

Монацитовый тип включает монациты гранитных пегматитов и флюоцериты.

Оргитовый тип включает силикаты: оргит, церит, торнебонит, далее цероснликаты—нефелиносиенито-пегматитовые породы, как-то: эйколит, фрейалит, маланоцерит, мозандрит, тритолит; последний характеризуется довольно богатым содержанием лантана.

Относительные количества р. з. элементов в минералах [268]

Минерал или исходный материал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
1. Селективные цериевые минералы. а) Резкоселективные цериевые минералы														
Бастнезит $CeFCO_3$	25–42,9	45,6–53	3,1–5,6	7,1–18	0,2–1,8	—	0,1–0,9	—	—	—	—	—	—	—
Флюоцерит CeF_3	38	48	3,3	9,3	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Норзит $Na_2Ce(Sr, Ca)(Mn, Fe)Si_4O_{17}$	34	55	4,1	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ансилит $Ce_xSr_y(CO_3)_z(OH)_4 \cdot 3H_2O$	22	54	4,1	9,5	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Паризит $Ca_3(CO_3)_4 \cdot F_2$	29,1–29,9	50,5–51	3,8–4,3	14–14,6	1,3–1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сахамалит $Ce_2(Mg, Fe)(CO_3)_4$	30	53	4	12	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бербеллит (Ce, Na, Ca, Sr, Ba) CO_3	25,8	53,6	4,2	15,4	1,1	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—
Калькансит $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$	30,7	52	4,5	12,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Флюоренсит $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	29,2	48,6	5,4	16,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Лопарит (Ce, Na, Ca)(Nb, Ti)O_3	24–33	53–55	4,5–6	9–15	0,2–0,7	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—
Стенструпин $Na_2MnCe_2[Si_8PO_{18}](OH, F)$	24	48	7,3	20	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кордилит $Ce_2Ba(CO_3)_4F_2$	29	45	5,5	15	3,2	0,1	2,1	—	—	—	—	—	—	—
б) Селективные цериевые минералы														
Ченкинит $Ce_2Fe_2Ti_2Si_4O_{22}$	29,2–34	42,6–51	3,8–5,5	11–21,3	0,2–4,9	—	3,2	—	2,3	—	—	—	—	—
Беловит $Na_2Ce_2Sr_4P_6O_{24}(OH)_2$	22	52	7,8	18	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Раблофанит $CeHO_3 \cdot H_2O$	18–39	46–56	3–8	6–20	3,4	0,3	2	0,3	1,3	0,2	0,5	—	0,2	—
Ринколит $Na_2Ca_4CeTiSi_4O_{15}F_3$	15–27,6	44,2–51	4,8–8	16,3–24,2	2,6–4,3	0,2	0,5–2,8	0,1	1,4–2,3	0,2	0,1–0,3	—	1,9	—
Монацит $CePO_4$	13,1–37,7	41,5–51	3,1–7,4	9–32	0,9–4,4	0,1–0	0,6–2	—	0,3	—	0,3	—	0,2	—
* осадок иттриевой группы	1,9	3,8	1	5	0,7	—	43	5,8	17	3,3	6	1	3	0,7
Церит $Ce_2Si_2O_7 \cdot H_2O$	11–31	42,9–49,3	5,6–6,3	16–33,6	1,1–4,7	—	0,7–1,5	0–0,3	—	—	—	—	—	—
Горсейкит $BiAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$	17,5	39,1	6,3	26,6	6,4	—	4,1	—	—	—	—	—	—	—
Кнопит Ca (Ti, Fe, Nb)O_3	15–23	45–51	5,3–9,5	19–25	1,8–2	0,1–0,2	0,4–1,3	0–0,2	0,2–0,4	0–0,2	0–0,2	—	0–0,5	—
2. Селективные гадолиниевые минералы														
Самарскит (Gd, U, Fe)$(Nb, Ta)_2O_6$	0,6–1,3	1,2–3,5	0,7–1,7	3,9–25	14–22	0,5–1,2	18–53	2,6–6	15–28	1,7–6,8	1,8–11	0,7–1,9	1–12	0,4–2,4
3. Селективные иттриевые минералы														
Эвксенит $YNbTiO_6$	0,5–2	1,2–16	0,2–2,7	0,5–6	1–11	0–0,9	6,8–20	1,5–3,6	2,4–31	3–7,6	8–22,6	1,4–5,4	11–46	2–11,6
Черчит $YPO_4 \cdot 2H_2O$	2,5	6,8	1,2	4,6	4	0,6	13	21	23	5,7	17	3	14	2,5
Иттриалит $(Y, Th)_2Si_2O_7$	2	7	2	7	6	0,2	16	2	20	4,1	15	2,2	19	3,2
Таленит $Y_2Si_2O_7$	0,8	2,6	0,7	1,6	1,4	0,3	20	3,2	17	3,9	12	2	19	3,4
Фергюсонит $Y(Nb, Ta)O_4$	0,4–5,7	2–14	0,2–1,4	0,5–4,7	1,4–8	0,4–1	0,6–20	1,4–3,2	9–21	2,2–5	8–22	1,7–3,4	16–48	3,5–9
Гелландит $Ca_2Y_2Al_2(SiO_4)_4(O, OH)_4$	2	5,8	1,5	4,8	4	0,2	12	2,2	17	4,1	14	2,1	26	4,1
Циркон $ZrSiO_4$	1–1,8	3,5–27,2	0,7–7,3	1,5–25	1,7–8,3	0,2–0,6	3,5–6,9	0,8–1,6	6,1–23,4	1,5–5,8	7,3–23	1,5–3,6	4,8–36	0,8–5,8
Спессартин $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	2	7	0,9	2	0,4	—	1,6	0,5	6,5	2,1	14	2,2	53	8
Сидерит $FeCO_3$	—	—	—	9	6,6	—	14,6	2	34,7	—	24,3	—	9	—
3а. Селективные иттрий—иттербиевые минералы														
Тортвейтит $(Sc, Yb)_2Si_2O_7$	0–2	0–8	0–3	—	0–0,5	—	0–5,4	0–1	8–17	2,2–4	9–12	1,6–2	44–61	3–11
4. Комплексные минералы														
Эшинит (Ce, Nd)$(Nb, Ta)_2O_6$	6,2–15	13–52	6,7–7,3	16–22	2,3–17	0,1–2	0,8–13	0,2–2,5	1,8–11	0,4–1,5	0,7–5,5	0–0,8	0,4–2,2	0–0,5
Ортит Ca, TR, Fe, $Al_2[Si_2O_7](SiO_4)O(OH)$	1,3–41,1	2,2–59	0,2–6,5	0,4–22,2	0,3–7,7	0–0,4	0,5–15	0–2,7	0–6,2	0–6,5	0–17	0–2,7	0–20	0–4,1
Пирохлор $(Na, Ca, TR)_2(Nb, Ta, Ti)_2(O, OH, F)_7$	1,8–22	6,2–59	3,5–5,2	10–14	8,8–22	0,2–0,7	8–25	1,8–4	13–16	1,5–3,5	2,5–14	0,5–2,6	1,7–17	0,4–2,8
Гадолинит $(TR, Y)_2Fe_2Be_2Si_2O_{10}$	0,9–5,8	2,5–19	1,5–5,7	4,7–12	1,8–9,3	0,1–0,5	2,6–22	0,5–3,6	7,1–37	1,9–4,8	8–15	1,2–2,5	12–31	1,7–4,8
Бритолит $TR_2Ca_4Si_4O_{14}(OH)_6$	28	52	6	13	0,4	—	0,4	0,1	—	—	—	—	—	—
Апатит $Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$	5,1–24	11,4–51	4,4–7,5	2,6–21	0,4–24,1	0,2–2	1–26,8	0–4	0,3–9,8	0–19	0–2,6	0–0,9	0–1,7	0–0,7
Чингаусунит $m MnO_2 \cdot n TiO_2 \cdot p SiO_2 \cdot q H_2O$	3,1	21	6,8	25	12	1,4	9,5	1,6	9	1,9	4,1	0,8	2,9	0,6
Галуазит $Al_2Si_2O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	26	20	7	25	5,4	1	5,3	0,9	3,9	0,8	2,1	0,3	2	0,4
Апофиллит $xCa[Si_2O_{10}]_2F \cdot 8H_2O$	17	33	6,1	21	6	0,6	5,8	0,8	4	1	2,4	0,2	1,7	0,3
Флюорит CaF_2	2,2–5	6,5–13	1,1–3,7	3–9	0,8–5	0,2–0,3	2–10	0,5–2	7–14	2–3,3	13–16	1,9–2,8	19–41	3,3–7
Андрадит $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	9	21	8	14	3,8	0,2	4,7	1	10	2,2	9	1,7	13	2,5
Шеелит $CaWO_4$	13	40	7,2	17	9,6	1,3	5,8	0,9	3,1	0,8	1,0	0,1	0,4	—
Сфен $CaTiSiO_5$														
Эвдиалит (Na, Ca)$_x$ Fe Zr $[Si_6O_{18}](OH, Cl)$	1,6–20	5,8–48	2,5–10	9–27	3–9,4	0,3–0,8	1,6–18	0,3–2,5	0,8–11	0,2–3,6	0,4–13	0–2,5	0,2–26	0–5
Торианит ThO_2	11–19	18,9–42	3,2–6	8,9–20	3–7,2	0,3–1,6	2,5–6,7	0,5–1,1	2,5–14,8	0,4–1	1,9–14	0,2–2,4	0,5–10,5	0,2–1,9
Уранинит UO_2	10	41	9	25	6,3	0,3	3,1	0,5	1,9	0,5	0,8	0,2	1,1	0,2
Торит $ThSiO_4$	0,6	1,3	1	4	12	0,7	19	3,7	21	4	13	2,7	14	2,7
Эпидот $Ca_2Al_2[Si_2O_7](SiO_4)O(OH)$	22	55	6	15	1,9	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—
	17,3	41,2	4,9	16,8	3,8	0,5	1,7	0,8	3	0,8	3,6	0,7	1,4	0,3

Состав легких р. з. элементов может быть оценен для обоих типов минералов из следующего сопоставления при общей сумме р. з. элементов, равной 110:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
12	50	8	24	0	7	0	4	0	около 2.

Эти типы минералов отличаются друг от друга тем, что тяжелые р. з. элементы в монаците имеют немного большую долю по отношению ко всему наличному составу, чем в ортите.

Интересно, что большая часть тяжелых р. з. элементов приходится на сильноосновную их часть. Количественное отношение отдельных р. з. элементов меняется среди этой группы в определенных границах, и при расчете на основании интенсивностей линий рентгеноспектрограмм является следующим [1, 155]:

	Минералы легких р. з. элементов из нефелиносиенитовых пегматитов	Ортит и церит	Монацит
Ce : Pr	—	6	8
Nd : Pr	3	2	3
Ce : Nd	—	3	2—3
Nd : Sm	3	4	3

Все селективные минералы р. з. элементов можно разделить на ряд отдельных характерных типов.

К типу таленита относятся таленит, некоторые гадолиниты, броггериты, а также большинство исследованных танталатов, ниобатов и титанониобатов. Среднее соотношение количеств р. з. элементов при общей сумме, равной 110, составляет:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
0,5	3	1	6	0	10	0	13	2	32

Ho	Er	Tu	Yb	Cp
4	20	2	13	3

В минералах этого типа содержатся все же значительные количества тяжелых р. з. элементов с особенно высоким максимумом для диспрозия.

Тип торвейтита включает минералы, в которых слабоосновные иттербиевые земли имеют доминирующее содержание наряду со скандием, цирконием и гафнием. Представителями их являются: торвейтит, альвит и, возможно, иттротитанит. Средний состав р. з. элементов этих минералов, если принять их общую сумму за 110, характеризуется следующим соотношением:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
2	8	4	6	0	6	0	4	2 (?)	4

Ho	Er	Tu	Yb	Cp
1 (?)	4	2 (?)	60	8

Эти данные показывают равное участие р. з. элементов при образовании этого типа минералов, исключая высокий максимум при иттербии, который стоит, как наиболее отрицательный элемент, в конце ряда лантанидов.

Тип ксенотима по составу содержащихся р. з. элементов стоит между таленитом и тортвейтитом. В нем, как показывают приведенные ниже данные, значительно концентрируются тяжелые р. з. элементы с максимумом у эрбия, как и у таленита, тогда как легкие р. з. элементы почти отсутствуют.

Средние характеристики состава минералов типа ксенотима при общей сумме р. з. элементов 110 следующие:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
—	—	—	2	—	4	—	15	3	15

Ho	Er	Tu	Yb	Cp
5 (?)	28	3 (?)	28	6

В минералах этого типа имеет место равномерное содержание тяжелых р. з. элементов в отличие от минералов типа тортвейтита.

**
*

Гольдшмидт из относительных распространенностей подсчитал «общую распространенность» отдельных р. з. элементов в минералах, оценивая состав типов минералов как средний из данных общей распространенности по опубликованному минералогогеологическому экспериментальному материалу. В этом случае были взяты следующие числа минералов для различных типов [1]: тип минералов с преобладанием легких р. з. элементов—10; тип минералов с тенденцией к преобладанию легких р. з. элементов—5; тип минералов с тенденцией к преобладанию тяжелых р. з. элементов—3; тип таленита—2; тип ксенотима—2; тип торвейтита—1.

На основании оценки их состава им получено следующее соотношение р. з. элементов в минералах, выраженное в атомных количествах:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
7	31	5	18	0 до 0,4	7	0,1—0,3	7	1

Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
7	1 (?)	6	1	7	1,5

Эти данные Гольдшмидта не согласуются с рядом уменьшающегося содержания р. з. элементов Ce>La>Nd>Pr в наиболее распространенных минералах по Боровскому и Герасимовскому [85].

Рентгеноспектральным анализом установлена [156] хорошая согласованность данных для минералов полного состава (класса А) и распределения р. з. элементов в шведских железных рудах, где р. з. элементы, аналогично их содержанию в апатитах, примешиваются как акцессорные составные части.

По данным Вайнштейн, Тугаринова и Туринской [242], монациты различного генезиса не имеют тождественности по составу р. з. элементов. Монациты пегматитов разделяются на две отчетливо различающиеся группы: а) монациты, отличные от монацитов гранитов заметным обогащением самария и тяжелыми р. з. элементами и падением содержания лантана и церия; б) монациты, одинаковые с монацитами гранитов, с которыми генетически связаны пегматиты. Монациты измененных гидротермально пегматитов и найденные в карбонатных и кварцевых жилах, резко отличаются от всех остальных; содержание лантана и церия в них резко возрастает, а самария — падает до малых величин.

Колебания состава монацитов различного генезиса можно видеть из следующих данных (атом. %) [243]:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y
15—29	36—53	4—6	12—25	1,1—8,5	0—4,1	0—8,1

Данные Вайнштейн, Тугаринова и Туринской не согласуются со старыми исследованиями по монацитам Барщевского кряжа [88] и монацитом из альпийских минералов [89].

Во всех монацитах содержание европия очень незначительно, хотя это положение (по отношению к европию) оспаривается отдельными работами [75]. В хорошем согласии с данными Гольдшмидта находятся освещенные в литературе данные [90] по распределению отдельных р. з. элементов в гадолинитах.

Следует отметить, что вопрос об общей распространенности р. з. элементов нельзя считать строго установленным и требуется расширенный фронт работ в этом отношении как со стороны геологов, так и химиков.

Классификация минералов, предложенная Гольдшмидтом, страдает многими недостатками и не дает понять химического генезиса минералов. На основе ее можно предложить ряд дополнительных типов, как например, в работе [249] предложен дополнительный тип виикита.

С несколько иной позиции, чем Гольдшмидт, подходит к классификации минералов Семенов с сотрудниками, на чем остановимся подробнее.

Характерным признаком принадлежности минералов к тому или иному классу, по Семенову [238], оказалось координационное

число р. з. элементов в структуре минерала. Шестерную октаэдрическую структуру р. з. элементы имеют в структурах иттриалита, фергюсонита, кальцита. Семерная координация наблюдается в сфене, апофиллите. В ксенотиме, гадолините, ортите, черчите, эвксените, пирохлоре, флюорите, гранате и уранините (цирконе и торите) они имеют восьмерную координацию, в арагоните — девятерную. Координация десять имеется в монаците и апатите, однако в последнем четыре из десяти атомов кальция находятся в девятерной координации, а шесть остальных—в семерной. В минералах группы бастнезита (фторокарбонаты) р. з. элементы окружены восьмью атомами кислорода и тремя атомами фтора и, следовательно, координация соответствует одиннадцати (как и во флюоцерите). Координация двенадцать характерна для лопарита и флюренсита.

Таким образом, для р. з. элементов характерна координация от шести до двенадцати.

Так как координационное число — понятие зачастую довольно расплывчатое (бывают многослойные комплексы), исходя из электростатических представлений, Семенов вводит понятие об эффективном координационном числе, значение которого может быть получено из следующего выражения

$$K = n_1 + \frac{n_2 d_1^2}{d_2^2} + \frac{n_3 d_1^2}{d_3^2} + \ldots = n_1 + \sum \frac{n_i d_1^2}{d_i^2},$$

где n_1 и d_1 — число ближайших атомов и их межатомные расстояния, а n_i и d_i — числа более удаленных атомов и их межатомные расстояния.

Так же, как и Гольдшмидт, Семенов все р. з. минералы разделяет на два класса: селективные и комплексные.

При обосновании классификации р. з. минералов Семенов и Баринский [268] вместо ломаной кривой (рис. 13 а) предлагают строить график распространенности в виде двух кривых — отдельно для четных и нечетных элементов, как это показано на рис. 13 б. Кривые эти становятся симметричными, если по оси абсцисс откладывать не отдельные р. з. элементы в порядке увеличения их порядковых номеров, а пары четных и нечетных элементов, тесно связанных между собой: Ce—La, Nd—Pr, Sm—Eu, Gd—Tb, Dy—Ho, Er—Tu и Yb—Cp, т. е. четные элементы, расположенные левее Pm, спариваются с соседом слева, а четные

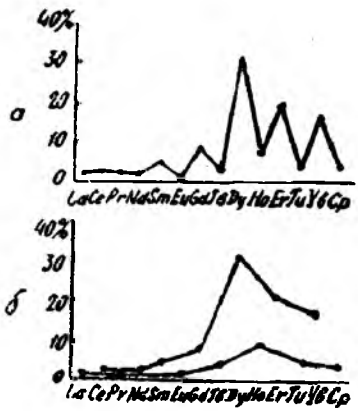


Рис. 13. Изображение состава р. з. элементов в минералах (эвксенит).

а) пилообразное. б) в виде пары линий—линий четных и нечетных элементов.

элементы правее Pm — с нечетными элементами справа. На кривых этого типа появляется максимум на одном или двух элементах (рис. 14). Беря за основу величину максимума, они выделяют следующие типы составов: резкоселективный (содержание элемента максимума $>45-50\%$); селективный (содержание элемента мак-

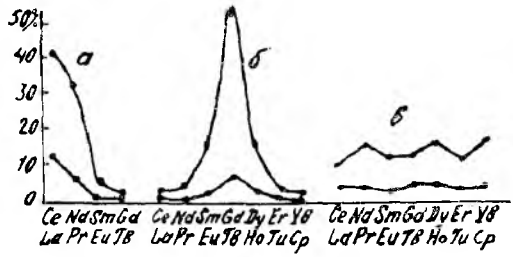


Рис. 14. Кривые распространенности четных и нечетных р. з. элементов различных типов минералов.
а) резкоселективный тип, б) селективный тип, в) комплексный тип.

симума $>30\%$) и комплексный (содержание элемента максимума $<30\%$). Кривые селективных составов р. з. элементов — простые, с одним максимумом и крутым подъемом ветвей, кривые комплексных составов — сложные и имеют несколько максимумов. Минералы с селективным составом известны с максимумами на Ce, Nd, Gd, Dy и Yb (эшинит с неодимовым максимумом и самарскит с гадолиниевым максимумом). В согласии с этими максимумами находится и величина наибольшей распространенности (% в смеси с другими р. з. элементами селективных минералов), которая составляет для

La — 42,9,	Ce — 59,	Pr — 9,5,	Nd — 33,6,	Sm — 22,
Eu — 1,6,	Gd — 53,	Tb — 6,	Dy — 37,	Ho — 7,6,
Er — 23,	Tu — 54,	Yb — 61,	Cp — 11,6.	

Среди цериевых селективных минералов выделяют далее три типа: нормальный, аномальный цериевый и аномальный бесцериевый. Для нормального типа минералов отмечено относительное постоянство содержания Ce ($\sim 40-50\%$) и Pr ($\sim 5\%$) и обратная пропорциональная зависимость между содержаниями La и Nd ($La+Nd=const$). К аномальным минералам относятся минералы четырехвалентного церия — церианит с соотношением $Ce_{91}La_6Pr_{0,9}Nd_{2,1}$, но известны и бесцериевые минералы, например рабдофанит ($La_{37,6}Ce_{0,8}Pr_{0,8}Nd_{44,4}Sm_{7,5}Eu_{1,5}Gd_{7,4}$), а в галлуазите лантан преобладает над церием ($La_{26}Ce_{20}Pr_7Nd_{25}$).

К селективным минералам относятся такие, которые обладают ограниченной «изоморфной емкостью», не дающей возможности изменять положения максимума, и поэтому содер-

жащие в достаточных количествах р. з. элементы в пределах одной цериевой или иттриевой группы. Содержание р. з. элементов другой группы связано в них только с явлением эндокриптии и в р. з. минералах именно с образованием в решетке минерала длинных цепочек эндокриптии. Эндокриптия широко проявляется в селективных структурах минералов с крайними значениями координационных чисел (10, 11, 12 или 6).

Селективные р. з. минералы делятся на селективные минералы легких р. з. элементов и селективные минералы тяжелых р. з. элементов. Рассмотрим их раздельно.

К селективным минералам легких р. з. элементов можно отнести: монацит, лопарит, флюоцерит, бастнезит, паризит, синхизит, лантанит, флюренсит, рабдофанит, чевкинит, ринколит, церит, ортит, стилвеллит, нордит, стренструпин, кальциевый ринкит, перовскит и другие, для которых характерны высокие координационные числа (10, 11, 12). Чем больше координации в минерале, тем меньше у него изоморфная емкость и наоборот. Так, монацит с координацией р. з. элементов, равной 10, имеет изоморфную емкость значительно больше, чем лопарит, в котором координационное число р. з. элементов равно 12, и лопарит более селективен, чем монацит. Совместное нахождение легких р. з. элементов со стронцием и барием может быть также признаком селективности минералов.

Соотношение р. з. элементов в этих минералах, как удалось установить Семенову [238], подчиняется некоторым закономерностям, на которых кратко остановим наше внимание.

Возьмем данные по составу лопарита и монацита [238];

Лопарит

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
25	53	6	14	0,9	0,08	0,56	0,37	0,12	0,008

Er	Tu	Yb	Cp
0,016	0,003	0,008	0,002

Монацит

Легкие р. з. элементы

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
17,8	37,1	4,4	21,7	9,0	—	4,5

Тяжелые р. з. элементы

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Y
23	1,8	9,1	1,6	3,1	0,7	1,4	0,7	остальное количество.

Эти данные показывают очень быстрое уменьшение содержания лантанидов по мере увеличения атомного номера. Если эти данные нанести на диаграмму в координатах атомный номер — концентрация отдельных р. з. элементов в логарифмическом масштабе, то все точки содержания четных и нечетных р. з. элементов, исключая европий и прометий, ложатся на две параллельные прямые, которые, по нашему мнению, не должны быть строго параллельны при наличии разницы в изоморфной емкости. Эти прямые показывают, что с увеличением порядкового номера содержание четных и нечетных р. з. элементов должно уменьшаться по геометрической прогрессии, т. е.

$$a_n = a_1 \cdot k^{n-1}$$

где k — знаменатель прогрессии и равен тангенсу угла, образуемого логарифмической прямой с вертикалью (ординатой). Чем меньше знаменатель прогрессии и чем круче прямые, тем быстрее спадает содержание р. з. элементов и тем меньше содержит минерал тяжелых р. з. элементов. Так, угол между логарифмической прямой и вертикалью для лопарита равен 18° и монацита — 31°, знаменатель прогрессии соответственно 0,32 и 0,61 и содержание иттербия —0,008 и 0,43%. Минералы, обогащенные лантаном, имеют наибольшей крутизны прямые, неодимом, — более пологие, и в них содержание тяжелых р. з. элементов уменьшается постепенно и достигает порядочной величины.

Обратная пропорциональная зависимость между содержанием лантана и неодима, установленная Вайнштейном, Тугариновым и Туранской [241], по Семенову [238], может быть выведена из параллельности прямых для четных и нечетных р. з. элементов при постоянстве содержания церия и празеодима.

Так как содержание тяжелых р. з. элементов в минералах легких р. з. элементов невелико, то геометрическая прогрессия может быть приближенно принята за бесконечно убывающую, и сумма такой прогрессии $S = \frac{a_1}{1-k}$, где a_1 для четных р. з. элементов соответствует содержанию церия и для нечетных — лантана. Тогда сумма рядов р. з. элементов церия и лантана должна равняться общему содержанию р. з. элементов

$$\frac{\mathrm{La}}{1-k} + \frac{\mathrm{Ce}}{1-k} = 1$$

и $k = 1 - \mathrm{La} - \mathrm{Ce}$. Так как содержание Ce $\approx 50\%$, то и $k = 0{,}5 - \mathrm{La}$

$$S = \frac{\mathrm{La}}{1-k} + \frac{0.5}{1-k} = 1.$$

Отсюда, чем выше содержание лантана, тем меньше k и круче прямая, короче спектр р. з. элементов, меньше содержание тяжелых р. з. элементов и сумма четных элементов и больше — сумма

нечетных элементов. Зная содержание главных элементов (La, Ce, Pr, Nd), можно определить на основании указанной закономерности все остальные р. з. элементы (исключая Eu и Pm).

При построении графиков в обычных координатах: содержание—порядковый номер, кривые для четных и нечетных элементов представляют собой графики функции монотонноубывающей геометрической прогрессии $C=C_0 \cdot 10^{-k^c(z-z_0)}$, которой описывается изменение состава р. з. элементов в селективных минералах легких р. з. элементов. В ней C и Z — содержание искомого р. з. элемента и его атомный номер, C_0 и Z_0 — соответственно для основного компонента-максимума, который для четных является церий ($Z_0=58$) и для нечетных лантан ($Z_0=57$), к — угловой коэффициент.

К селективным минералам тяжелых р. з. элементов можно отнести: фергюсонит, эвксенит, ксенотим, черчит, иттриалит, гелландит и другие. Им характерно координационное число для р. з. элементов, равное шести, реже они имеют промежуточные координационные числа р. з. элементов (7, 8, 9). Во многих этих минералах тяжелые р. з. элементы находятся в одной координации с цирконием, гафнием, скандием, железом (2) и ураном (4).

К комплексным р. з. минералам относятся минералы с полным, совершенным изоморфизмом по отношению к р. з. элементам, они могут содержать обе группы р. з. элементов. К ним относятся; иттроцерит, эшинит, кейльгацит, гадолинит [276] и ортит; из несобственно р. з. минералов: флюорит, пирохлор, апатит, сфен, эпидот и т. д.

По Семенову [269], в несобственных р. з. минералах состав р. з. элементов зависит от размера иона главного элемента, находящегося в одной координации с р. з. элементами. В соответствии с этим положением подбор изоморфной и безусловно эндокриптной примеси ведущим (главным) компонентом осуществляется на основании сходства ионных радиусов.

Так в цирконе $ZrSiO_4$ содержатся иттриевые р. з. элементы, которые обогащены Yb, Er, Dy, с близкими к цирконию ионными радиусами; ксенотим $(Y)PO_4$ с ведущим компонентом иттрием имеет максисум на диспрозии и иттербии; торит $ThSiO_4$ содержит р. з. элементы, обогащенные легкими р. з. элементами; в торианите ThO_2 р. з. элементы имеют цериевый состав, тогда как в уранините UO_2 максимум приходится на близкие по ионным радиусам гадолиний и диспрозий. В то же время селективные цериевые минералы ассоциируют с минералами стронция, бария и натрия (нордит, лопарит и т. д.); гадолиний ассоциирует с ураном (самарскит, обручевит, уранинит); богатые неодимом минералы содержат большие количества тория и ториевые минералы всегда богаты неодимом; цериевый минерал бритолит обогащен торием, а его аналог абакумолит—железом и марганцем. Кальциевые минералы в отношении р. з. элементов являются комплексными.

Следует также отметить, что на состав р. з. элементов в несобственно р. з. минералах (бескальциевых) оказывает влияние, кроме структуры минерала и координационного р. з. числа, конкретный состав самого минерала. Например, в гранатах (Ca, Mg, Mn, Fe^{2+})$_3$ (Al, Fe^{3+})$_2Si_3O_{12}$ ионы Ca, Mg, Mn, Fe и замещающих их р. з. элементов находятся в одной восьмерной координации, однако в разных типах гранатов состав р. з. элементов различен: если в андродите $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ они имеют комплексный характер с небольшим цериевым максимумом, то в спессартине $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ они являются селективными иттриевыми р. з. элементами с иттербиевым максимумом; ясно, что тяжелые р. з. элементы охотнее замещают марганец, как более близкие по ионному радиусу.

Исходя из предложенной классификации, Семенов [269] считает необходимым в формулу селективных минералов вставлять символ компонента—максимума, в комплексных минералах—групповой символ TR. Если в комплексном минерале преобладает какой-*либо* один элемент, то, помимо TR, в формуле надо указывать его символ. Например, самарскит (Gd, U, Fe^{2+}) Nb_2O_5, черчит $YPO_4 \cdot 2H_2O$, бастнезит $CeFCO_3$, гадолинит $TR_2FeBe_2Si_2O_{10}$, ортит (TR, Ce) $CaFeAl_2[Si_2O_{12}](OH)$ и *гадолинит, как обогащенный* иттрием $(TR, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЕВРОПИЯ

Европий в минералах р. з. элементов, если не принимать во внимание элемент 61, считался до самого последнего времени самым редким. Это противоречило наблюдаемой его распространенности в спектрах звезд (см. стр. 96—97).

Фактически этот элемент не очень редкий, так как благодаря устойчивости двухвалентной ступени окисления он является второстепенной составной частью некоторых стронциевых и свинцовых минералов. Например, в зеленом стронционите Шотландии и пироморфите рудника Фридрихсзеген при городе Эмсе содержится до 0,1% в пересчете на Eu_2O_3.

Действительно, трехвалентный европий, имея нормальный окислительно-восстановительный потенциал 0,710 *в*, переходит в двухвалентное состояние. Ион Eu^{2+} *обладает большим ионным* радиусом (1,24 Å), не может изоморфно замещать компоненты кристаллической решетки первичных фаз кристаллизации магмы. Это обусловливает его концентрацию из остаточных растворов с минералами последних геофаз, зачастую с близкими по размеру ионами двухвалентных Sr и Pb. При благоприятных условиях окисления Eu^{2+} может снова переходить в Eu^{3+} и тем самым геохимическим поведением он отличается от других р. з. элементов. В соответствии с этими соображениями легко объясняются известные случаи относительно концентрации европия в осадочных образованиях типа глин, либо полное отсутствие его в минералах, содержащих остальные р. з. элементы [197].

Накопление европия имеет место в некоторых минералах, окрашенных силикатах: титанитах (до 0,04% Eu_2O_3) и ортоклазах (до 0,002% Eu_2O_3), особенно ранней кристаллизации [91], которые одновременно богаты стронцием. При учете этих фактов общая распространенность европия равна 1,06 *г* на тонну породы и оказывается не меньше, чем распространенность других тяжелых р. з. элементов с нечетным атомным номером: Tb (0,91), Tu (0,2) и Ср (0,75) и лишь Но с частотой 1,15 более распространен, чем европий.

Данными последних лет [85] подтверждено это положение и показано, что Eu в минералах распространен более, чем Tb, Tu, Ho и Ср. Недавно нам удалось доказать содержание европия в р. з. элементах, выделенных из ортита; кроме того, его следует искать в природных сульфидах вместе со свинцом, о чем нами было указано еще в 1947 году в одном из докладов, который не опубликован.

Р. З. ЭЛЕМЕНТЫ КАК ВТОРОСТЕПЕННЫЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ В МИНЕРАЛАХ

Наиболее часто встречаются р. з. элементы в следующих более или менее распространенных минералах: во флюоритах, кальцитах, апатитах и пироморфитах, в уранинитах, молибденитах и вольфрамитах, в циркониевых минералах и т. д. Кроме того, как уже указывалось, они содержатся в силикатах, титанатах и танталатах.

В о ф т о р и д а х. Исследование естественных иттрофлюоритов $(Y, Ce)F_3$ показывает, что внедрение р. з. элементов в кристаллическую решетку плавикового шпата может иметь место в значительных количествах без заметного нарушения последней. Плавиковый шпат вследствие содержания р. з. элементов имеет зачастую характерную окраску и показывает более или менее ярко проявляющуюся флюоресценцию или фосфоресценцию при действии света, катодных и рентгеновских лучей и повышении температуры.

Уже в 1883 году Крукс [79] наблюдал появление лимонно-желтых полос в спектре люминесценции при освещении катодными лучами природных соединений кальция. Появление этих полос обусловливалось присутствием иттрия. В содержащих значительные количества гелия бурых фторидах, например в распространенных в Гренландии криолитах, доказано содержание нескольких процентов легких р. з. элементов [92] и тория. Почти все р. з. элементы (Y, Yb, Gd, Er, La, Ce, Dy, Sm и Nd) спектрально обнаружены в китайских плавиковых шпатах [93]. Исследования более сотни образцов плавиковых шпатов [94] показали, что большинство их содержат иттрий и во многих случаях иттербий.

Плавиковые шпаты с высоким содержанием р. з. элементов обладают высокой чувствительностью к термическому возбуждению, они фосфоресцируют уже при незначительном повышении температуры.

Обширные исследования по катодолюминесценции р. з. элементов в окрашенных и бесцветных фторидах, которые показывают особенно интенсивно зеленую катодолюминесценцию, при сравнении с искусственными солями фторида кальция привели к идентификации полос Sm, Dy, Tb и Gd [95].

Источником катодолюминесценции фторидов по исследованиям многих авторов [96] является прежде всего Sm и Eu, далее Yb, Y, La, Ce, Gd, Dy, Tb и в некоторых случаях Pr, Nd, Er.

Фото- и термолюминесцирующие японские фториды характеризуются следующими данными [97]:

Окраска	Интенсивность флюоресценции	Содержание, р. з. элемента, %
Желто-зеленая	сильная	0,11
Светло-фиолетовая	умеренная	0,01
Почти бесцветная	слабая	0,00

Окрашенные фториды содержат преимущественно празеодим. и неодим; однако их содержание в этом случае совсем необязательно, так, например, темно-фиолетовые фториды Канады, сильно изменяющиеся под влиянием радиоактивных излучений, содержат в основном тербий и гадолиний.

Более поздние исследования [98, 198—200] подтвердили мнение о возбуждении люминесцентных явлений во фторидах благодаря присутствию Sm, Eu, Tb, Dy и Er, т. е. при содержании этих элементов фториды люминесцируют под влиянием естественного или искусственного радиоактивного облучения или катодного облучения. Методом люминесцентного анализа в образцах флюоритов 44 месторождений СССР определены пределы концентраций р. з. элементов 5.10^{-3}—1.10^{-5}%, причем наибольшая концентрация их наблюдается в образцах гидротермального происхождения. Обычно количество самария меньше, чем европия и тербия, и двухвалентные р. з. элементы встречаются в образцах, обедненных трехвалентными [235].

Действие ультрафиолетового облучения на появление люминесцентных полос проявляется главным образом в трех различных областях, которые характеризуются соответствующей окраской люминесценции:

а) **Красная флюоресценция**. Длина волны полос около 600 *мμ*. Она появляется после радиоактивного облучения и исчезает при длительном ультрафиолетовом облучении и умеренном нагревании. Снова проявляются только при последующем радиоактивном облучении. У некоторых фторидов она возникает после предварительного прокаливания. Красные полосы в большинстве чувствительны к изменению температуры и после нагревания выше 40—50°С обычно не обнаруживаются [99].

Многие фториды имеют красную флюоресценцию без всякого радиоактивного облучения и, как показали исследования, они сами заметно радиоактивны [100]. Красные полосы появляются также при наличии двухвалентного самария [101], что подтверждается на примере сульфата кальция, как основного материала с примесью сульфата двухвалентного самария, полученного синтетически [102, 244].

б) **Синяя флюоресценция.** Длина волны около 420 *мμ*. Синяя флюоресценция флюоритов известна давно и раньше рассматривалась как радиофотофлюоресценция. Она исчезает после интенсивного прокаливания и вновь восстанавливается радиоактивным облучением [99]. Как оказалось по исследованиям с синтетическими смесями, синие полосы принадлежат двухвалентному европию.

Пламя газовой горелки окрашивается дихлоридом европия в пурпуровый цвет. Спектр такого пламени показывает синие и красные полосы, соответствующие приблизительно спектрам полос естественных фторидов [99]. В спектрах флюоресценции интенсивно синефлюоресцирующих флюоритов наблюдаются линии европия *сильной интенсивности* [98], присутствие европия легко доказывается дуговым спектральным анализом [98, 103].

в) **Зеленая флюоресценция.** Длина волны около 570 *мμ*. Появляется после радиоактивного облучения при температуре 60—70° и указывает на содержание двухвалентного иттербия, что подтверждается исследованиями синтетических смесей.

Яркая желто-зеленая эмиссия особенно характерна для флюоритов, которые не содержат полос европия. На основе статистики (исследования 200 образцов) выявлено, что желто-зеленые полосы характеризуют лишь содержание иттербия в флюоритах пегматитопнейматолитического происхождения. Для кислых же изверженных пород эти линии обычно отсутствуют или чрезвычайно сомнительны [98, 99, 104].

При изучении флюоритов из грейзена и пегматита в эндоконтакте аляскитового гранита Кроль и Гуркина [236] обнаружили газово-жидкие включения, которые выделяли свободную углекислоту и имели высокое содержание солей с преобладанием дикарбонатов натрия и калия над хлоридом натрия. На основании этого они предполагают, что р. з. элементы переносятся в виде комплексов типа $Na_n[TR_x(CO_3)_n]$ гидротермальными растворами, богатыми карбонатами. Ион фтора, вероятно, способствует разрушению этих комплексов и выпадению фторидов р. з. элементов вместе с флюоритом кальция. Указанные авторы объясняют высказанными положениями появление р. з. элементов в изученных ими флюоритах.

В кальцитах. Содержание легких р. з. элементов в мраморе, меле и сталактитовых отложениях доказано еще в 1879 году [105, 40]. Спустя несколько лет они были открыты люминесцентным анализом в кальците, стронцианите, гипсе, в красном коралле и морской воде [53]. У всех этих объектов исследования в люминесцентном спектре появлялись лимонно-желтые полосы, характерные для иттрия. В красно-фиолетовых кальцитах спектральным анализом найден неодим [106].

Исследованием катодофосфоресценции кальцитов, известняков и доломитов установлено, что кроме Mn и Tl возбудителями свечения являются многие р. з. элементы (Sm, Dy и другие). Под влиянием присутствующих р. з. элементов появляется также катодолюминесценция кальцитов [107]. Люминесценция кальцитов резко усиливается в присутствии окисей и оксихлоридов [108]. Так, после обработки кальцитов соляной кислотой появляется более интенсивный свет, чем при прямой экспозиции.

Содержание р. з. элементов в кальцитах колеблется в широких пределах. В японских кальцитах [109] оно изменяется от 0,002 до 0,066%. Исследование этих кальцитов показывает, что более бога-

тые р. з. элементами кальциты обладают большей склонностью к люминесценции. Для кальцитов с бурой и бриллиантовой термолюминесценцией, содержащих 0,066% р. з. элементов, найден следующий их состав (%):

ThO_2—0,0002,	CeO_2—0,0084,	La_2O_3 0,0035,
$(Pr, Nd, Sm)_2O_3$—0,0416,	$(Y)_2O_3$—0,0123,	сумма TR 0,0661.

Термолюминесцентный спектр этого кальцита однотипен с катодолюминесцентным спектром [110]. Катодо- и фотолюминесцирующие кальциты, как и флюориты, изменяются при природном радиоактивном облучении с образованием центров флюоресценции и поэтому способны непосредственно к фото- и термолюминесценции.

Катодолюминесцентные спектры можно наблюдать также у доломитов и арагонитов, содержащих Sm, Dy, Eu, Er [201].

Распространение р. з. элементов в кальцитах геохимически может быть объяснено тем, что их относительно сильная основность способствует переходу значительных количеств в карбонатный седимент (см. стр. 153—154). Наличие р. з. элементов в карбонатных породах отмечается в большом числе исследований [208].

В апатитах. Апатит—минерал ранней магматической кристаллизации и поэтому способен увлекать значительные количества р. з. элементов.

Замечательно, что в вагнерите (фосфат магния) содержание р. з. элементов доказать не удается [40, 104]. Это прекрасно согласуется с теоретическими положениями о кристаллизации. В то время как ионный радиус Mg^{2+} равен 0,78, *A*, ионные радиусы р. з. элементов колеблются в пределах от 1 до 1,22 *A*. Эта разница величины ионных радиусов исключает возможность изоморфного замещения ионов магния ионами р. з. элементов.

Экспериментально установлено, что синтетически полученный из $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaCl_2$ хлорапатит может включать при добавке в твердый раствор до 13% фосфата церия [111]. В небольших количествах апатитом может захватываться иттрий и до 14% $SmPO_4$ [112]. Аналогично ведут себя синтетический пироморфит $3Pb_3(PO_4)_2$. $PbCl_2$ по отношению к $CePO_4$, захватывая его до 14%, синтетический ванадит по отношению к $CeVO_4$ и соответственно ванадату лантана, неодима и самария, миметезит $3Pb_3(AsO_4)_2$. $PbCl_2$ по отношению к арсенату церия и неодима [113].

В одном норвежском апатите из эвгитсиенитовых пегматитов найден совершенно гомогенный раствор, содержащий до 5% р. з. элементов [114]. Кристаллы этих пегматитов зачастую окружены аморфной с жирным блеском оболочкой, в которой концентрируется церий.

Многие исследователи [115] указывают, что большое число апатитов и фосфоритов содержит довольно сильно колеблющиеся количества р. з. элементов [116].

Значительная концентрация р. з. элементов наблюдается во фторапатитах. Это, вероятно, связано с известным изоморфизмом фторида кальция с фторидами р. з. элементов [115], причем встречаются фторапатиты с преобладанием как легких, так и тяжелых р. з. элементов. Например, фторапатит из Италии, представляющий изумрудно-зеленые агрегаты с биотитом и оливином, состава (%):

CaO	$(Ce)_2O_3$	FeO	P_2O_5	F	SO_3
50,76	5,21	1,96	35,52	3,39	2,58.

как видно, содержит до 5,21% легких р. з. элементов [117], тогда как в южно-гренландских апатитах состава (%):

CaO	MgO	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	P_2O_5	F
47,67	0,79	1,52	3,36	41,12	3,59

большую часть смеси р. з. элементов составляют тяжелые р. з. элементы [118].

В основном апатиты содержат 0,2—0,3% р. з. элементов. Содержание их значительно выше (достигает 3%) во фторапатитах и нефелиносиенитах Хибинских и Ловозерских тундр.

Анализы 23 образцов апатитов 13 различных месторождений СССР, выполненные Борнеман-Старынкевич [120], показали, что все они содержат от 0,04 до 3% суммы р. з. элементов.

Апатиты, как правило, содержат почти все р. з. элементы, и при ультрафиолетовом облучении в люминесцентном спектре обнаружены даже характерные линии самария, европия, тербия и диспрозия [122].

По данным спектрографических исследований Боровик, распределение р. з. элементов в апатитовом концентрате следующее: очень сильные линии дает лантан, сильные линии—церий, иттрий, иттербий, линии средней яркости—самарий, европий, гадолиний, гольмий, диспрозий и слабые линии—неодим, празеодим и эрбий [123]. Содержание р. з. элементов в Хибинских апатитах колеблется от 0,80 до 4,9%; при увеличении содержания стронция от 2,43 до 11,45% повышается и содержание р. з. элементов [126]. Для примера приведем состав светло-зеленого апатита хибинских тундр, который характеризуется высоким содержанием стронция [119] (%):

Na_2O	CaO	SrO	BaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
1,40	53,54	2,12	0,08	0,13	0,67	0,07

$(Ce)_2O_3$	SiO_2	P_2O_5	Cl	F	H_2O
0,73	0,04	40,70	0,66	0,80	0,28

Боровской и Герасимовский [85] приводят следующие данные, полученные рентгеноспектральным анализом (%):

Апатит	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3
Кольского п-ва	27	34	7	16	2	0,8	5	0,5	3	?
Апатит из Грузии	17	35	8	23	2	1	4	0,6	3	0,3
Апатит с Урала	15	30	11	25	2	0,5	5	0,7	4	0,2

Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	Y_2O_3
1	—	?	—	3
2	—	1	0,3	3
2	—	0,8	0,1	4

Болдырев описал [121] апатит с Урала, непрозрачные образцы которого, красные или бурые, содержали 1,05%, прозрачная разновидность — 1,54% и образцы с горы Высокой — 2,05% суммы р. з. элементов.

Фосфориты также содержат значительные количества р. з. элементов. Фосфориты Хибинских тундр, по данным Черник [124], содержат их до 4%, состав двух образцов следующий (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce)_2O_3$
—	—	30,28	1,45	16,65	10,00	—	—	3,94
2,74	1,39	0,49	—	—	—	35,20	2,20	3,31

$(Y)_2O_3$	SiO_2	P_2O_5	F	H_2O
0,63	—	33,96	1,01	1,81
—	8,08	43,54	0,32	1,99

Первый образец фосфорита желто-зеленого цвета, прозрачный, со слабым алмазным блеском, второй — молочно-белого цвета [124].

Фосфориты второго мощного месторождения СССР — Кара-Тау, по данным Боровик и Буровой [125], содержат около 0,13% р. з. элементов, спектральное исследование которых дало спектр с сильными линиями иттрия, со средними линиями церия, лантана, иттербия, со слабыми линиями празеодима, неодима, самария, эрбия и гадолиния, с очень слабыми линиями европия и следами тербия, диспрозия, гольмия и тулия.

Иркутские фосфориты, по Доминскому и Либрович [218], имеют повышенное содержание р. з. элементов. В одном образце сумма их окислов вместе с торием равна 15,35%. Колебание содер-

жания отдельных р. з. элементов в них можно показывать на следующих данных (%):

Y	La	Ce	Sc
0,001—10,0	до 0,03	0,1—0,3	до 0,03

Концентрация р. з. элементов наблюдается главным образом в коричневых фосфоритах и происходит, по-видимому, в результате вторичного процесса адсорбции их гидроокисью железа.

В пироморфите. Благодаря изоморфизму между солями свинца и лантанидов пироморфиты, как уже давно подмечено [46, 127], содержат зачастую р. з. элементы. Содержание р. з. элементов в них чаще всего не превышает 0,02—0,05%, однако в некоторых пироморфитах оно значительно, хотя не превышает 14%, как показано экспериментально [113]. Методами спектрального анализа в них доказано присутствие Y, La, Gd, Ho, Er, Yb [128]. Следует отметить, что в пироморфитах наблюдается обогащение европием [112, 113, 126]. Содержание Eu в пироморфитах Фридрихсзагеновского рудника около г. Эмс, по данным Гольдшмидта [36], достигает 0,1%. Такое обогащение европием связано с нахождением его в пироморфитах в двухвалентном состоянии.

В миметезите экспериментально доказано отсутствие р. з. элементов [112, 113].

В ванадиевых минералах. О содержании р. з. элементов в рудах ванадия указывалось еще в XIX веке [129]. В хлорованадатах оно достигает максимально 8% [113]. В купродеклазите $(Pb, Cu)_3V_2O_8 \cdot (Pb, Cu)(OH)_2 \cdot 5H_2O$, который обнаружен в виде желтого налета в трещинах старой лавы Везувия [130], спектрально доказано содержание лантана, церия, неодима, иттрия и эрбия.

В торий- и урансодержащих минералах. Р. з. элементы являются всегда спутниками урана и тория в их рудах и минералах [209, 233]. Такое их поведение может быть объяснено тремя основными положениями:

а) Очень близки постоянные решеток двуокиси урана, тория и церия.

б) Радиус иона четырехвалентного урана (1,05 Å) находится по величине между радиусами трехвалентных ионов гадолиния и эрбия.

в) Образование осколков р. з. элементов при распаде атомов урана под влиянием медленных нейтронов.

Количество р. з. элементов в урановых минералах колеблется от десятых долей процента до 12%. Обычные же урановые руды содержат р. з. элементы от следов до 1% [131]. В клевеите с довольно высоким содержанием UO_3, т. е. в значительно окисленном минерале, найдено 9,72—12% р. з. элементов и в нивените (Техас) — 12,16% [131, 132].

Наиболее богаты р. з. элементами японские ураниниты состава:

UO_3	UO_2	ThO_2	$(Y)_2O_3$	$(Ce)_2O_3$	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	$(Ta,Nb)_2O_5$
22,23	55,40	3,86	14,60	0,41	1,01	0,17	0,44	0,11	0,74

CO_2	H_2O
0,28	0,50

Предполагалось, что колебание содержания р. з. элементов в урановых минералах связано с их возрастом и что более богатые торием и р. з. элементами минералы являются более молодыми. Это предположение, однако, не оправдалось новейшими данными по анализу уранинитов (%):

Местонахождение	Возраст в 10^6 лет	UO_2	UO_3	ThO_2	PbO	TR_2O_3	Литература
Южн. Дакота, США	1600	48,87	28,58	2,15	16,42	2,08	133
Сев. Каролина, США	1100	34,49	36,94	0,15	19,50	5,60	134
Африка	900	36,24	37,94	9,32	9,48	3,20	135
Конго	600	52,77	37,54	—	7,02	0,73	133
Мексика	36	70,09	22,69	0,20	0,40	5,14	136

Общее содержание р. з. элементов в урановых рудах, как установлено, зависит от вторичных процессов, связанных, например, с явлениями седиментации. Для подтверждения этого положения были исследованы несколько слоев канадского уранинита, отличающихся друг от друга степенью разложения и окисления UO_2 до UO_3. Анализы образцов из более глубоко лежащего слоя и двух близких к поверхности слоев *B* и *C* уранинита дали следующие результаты (%):

	UO_2	UO_3	PbO	ThO_2	$(Ce)_2O_3$	$(Y)_2O_3$	H_2O
A	41,08	34,98	11,43	6,40	0,79	3,31	1,70
B	9,49	62,42	10,73	6,23	0,68	2,97	5,97
C	—	60,36	14,93	7,66	0,14	1,61	9,42

Эти данные показывают уменьшение содержания р. з. элементов при усиливающемся окислении и разложении первичного уранинита (при усиливающемся выветривании) [137].

В уранинитах обычно преобладают тяжелые р. з. элементы.

Согласно рентгеноспектральным исследованиям относительное содержание отдельных р. з. элементов в них следующее:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
2	3	2	4	5	—	6	2	6—7	2	3	1	3	2

Анализ урановой смоляной руды Иоахимсталя [138] на содержание р. з. элементов показывает, что она обогащена неодимом, и содержание иттрия составляет 50% от суммы всех р. з. элементов. Отмечается также значительное содержание скандия, достигающее в некоторых случаях 10%. Наряду с другими р. з. элементами отмечено обогащение европием. Изолированные из уранинита р. з. элементы при катодолюминесцентном анализе показывают одинаковое содержание европия и самария и первого больше, чем гадолиния [137]. Содержание европия в урановых рудах, как и содержание суммы р. з. элементов, сильно колеблется: от следов в норвежских урановых рудах до 2% Eu_2O_3 в иоахимстальских рудах [138]. Концентрация европия в урановых рудах связана, вероятно, с двухвалентным состоянием этого элемента в них, причем двухвалентный европий, по-видимому, захватывается свинцовой частью руды.

В Смирновските—водном фторосиликофосфате тория содержится 0,84—7,9% суммы р. з. элементов при содержании двуокиси тория 51,20—59,0% [206].

В вольфрамовых и молибденовых минералах. Изоморфизм и смешиваемость молибдатов и вольфраматов свинца, кальция, стронция и бария с молибдатами и вольфраматами р. з. элементов исследованы довольно подробно [111, 112, 139].

Впервые содержание р. з. элементов в шеелите $CaWO_4$ было обнаружено еще в 1873 году [127]. Дальнейшими исследованиями [46, 145] было доказано содержание их от 0,14 до 0,22%. С помощью катодофосфоресценции и дугового спектрального анализа доказано, что во всех исследованных шеелитах содержатся Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Er, Pr [74, 144]. Методами люминесцентного анализа обнаружены Gd, Y и Yb [140—143].

В шеелите из Траверселла спектрографически обнаружены иттрий и все р. з. элементы, исключая Tu и Cp, причем элементы с четными порядковыми номерами в большем количестве, чем элементы с нечетными номерами [220]. Соотношение отдельных р. з. элементов в шеелитовой руде Королевского острова (в % от суммы):

Ce	La	Pr	Nd	Sm	Eu
39,2	14,2	13,1	26,1	4,8	0,85

Соотношение р. з. элементов подобно соотношению их в монаците и ортите, несколько ниже соотношения Nd:Pr и значительно выше соотношения Eu:Sm [221] (см. также [222]).

Также почти во всех вольфрамитах содержатся р. з. элементы и скандий [74, 146]. Включение скандия в этом случае связано, как уже указывалось выше, с близостью его ионного радиуса (0,83 *A*) с ионными радиусами Fe^{2+} (0,83 *A*) и Mn^{2+} (0,97 *A*). Естественно, скандий в вольфрамите может замещать Fe^{2+} и Mn^{2+} с большей вероятностью, чем Ca^{2+} (1,06 *A*) в шеелите. Замещение скандием железа и марганца в вольфрамите тем более вероятно в связи с замещением аниона WO_4^{2-} —частично анионом NbO_4^{3-} или TaO_4^{3-} [38].

В отличие от высказывания [38] о том, что скандий присутствует в вольфрамите, гетеровалентно замещая Fe^{2+} и Mn^{2+} и для соблюдения баланса валентности WO_4^{2-} — замещается NbO_4^{3-} или TaO_4^{3-}, ряд исследователей [271, 272] делает предположение о замещении железа скандием без уравновешивания зарядов, так как во многих образцах вольфрамита не содержатся ниобий и тантал. Повышенное содержание скандия (0,02—0,2% Sc_2O_3) наблюдается в вольфрамитах высокотемпературных пневматолито-гидротермальных месторождений грейзеновского типа. Среднее содержание скандия в вольфрамитах из пневматолито-гидротермальных месторождений (0,04% Sc_2O_3) по меньшей мере на порядок больше, чем в вольфрамитах из более низкотемпературных гидротермальных месторождений ($\sim$ 0,002 Sc_2O_3). Он обычно накапливается в ферберитах (до 0,2% Sc_2O_3) и значительно меньше содержится в гюбнеритах (до 0,02% Sc_2O_3).

Среднее содержание скандия в вольфрамитах равно $5 \cdot 10^{-2}$% причем высокотемпературные вольфрамиты богаче скандием, чем низкотемпературные. Он накапливается на последних этапах кристаллизации в нескольких минералах [223].

Таким образом, состав отдельных р. з. элементов в вольфрамитах явно селективный. Кроме скандия, в них концентрируются главным образом, слабоосновные тяжелые р. з. элементы.

Выделенные из иттротунгстита (Малайя) р. з. элементы имеют следующий состав [236]:

Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3
45,5	1,25	9,55	1,49	10,3	3,37	5,62	1,05	6,10
		Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3			
		5,07	0,62	5,24	0,59			

Скандий и европий отсутствуют. Данные анализа показывают, что четные лантаниды преобладают над нечетными.

Минералы молибдена, в отличие от вольфрамовых минералов, как правило, содержат р. з. элементы в незначительных количествах: в вульфените $PbMoO_4$ открыты лишь следы [147], в крокоите $PbCrO_4$ 0,13%. В повелите $CaMoO_4$ содержание р. з. элементов обнаружено люминесцентным анализом [148].

В циркониевых минералах. Дуговым спектральным анализом установлено, что циркониевые минералы содержат всегда скандий и р. з. элементы, с преобладанием легких р. з. элементов. В бразильском бадделеите ZrO_2 найдено 0,02% р. з. элементов, в неизмененном цирконе $ZrSiO_4$ — очень незначительные количества, хотя в бразильских и индийских цирконах содержание их достигает 0,2—0,3% [116, 149], а в цирконе из северной Моравии (Чехословакия) — $Yb > 10^{-1}$ и $Y > 10^{-2}$% [229].

Более или менее измененные, содержащие воду разновидности циркона, в которых накапливаются такие катионы, как Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и также анионы, которые замещают кремневую кислоту, как NbO_3^-, TaO_3^- и PO_4^{3-}, всегда более богаты р. з. элементами. Так, в малаконе из Мадагаскара найдено 4% р. з. элементов со средним атомным весом 94 [178], что указывает на значительное содержание иттрия и скандия. Спектрографически в этом минерале доказаны Y, Sc и Yb.

Для сравнения приводим состав трех образцов разновидности циркона — альвита (%) [150, 230]:

CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$ThO_2+TR_2O_3$	HfO_2+ZrO_2	$TiO_2+(Nb,Ta)_2O_5$
2,08	1,11	—	7,57	—	2,76	4,66 41,92	0,63
0,29	0,09	0,21	5,26	1,83	1,24	54,39	—
0,30	—	—	2,6	сл.	3,5	60,2	не опред.

SiO_2	P_2O_5	H_2O или пот. прок.
25,65	—	6,30
27,16	0,46	7,40
31,20	не опред.	1,50

Приведенный состав двух первых образцов циркона показывает, что при наличии ниобиевой и танталовой кислот отсутствует фосфорная кислота, и наоборот, в присутствии фосфорной кислоты в образце не найдены ниобиевая и танталовая кислоты.

Следует отметить, что циркон образует иногда 3 четко выделенные зоны: а) центрально-свежий немагнитный циркон, б) промежуточную метамиктную слабомагнитную разновидность и в) наружную корочку. В то время, как количество двуокиси циркония уменьшается от центральной к промежуточной зоне и затем вновь увеличивается к наружной корочке, обратное явление наблюдается в изменении содержания р. з. элементов по зонам: возрастая от 0,6 в центральной зоне до 3,9 в промежуточной, снова уменьшается до 1,6% в наружной корочке [230]. Так как циркон содержит главным образом иттрий, хотя и указываются

небольшие количества Ce и La, то, вероятно, распространение иттрия в цирконе связано со структурным сходством YPO_4 с $ZrSiO_4$ [231].

Высокое содержание р. з. элементов найдено в измененном циркониевом материале — циртолите, в котором оно достигает 12%. Этот минерал распространен в Норвегии, СССР, США и Канаде.

Соотношение между отдельными р. з. элементами в циртолитах Северной Карелии согласно рентгеноспектральным исследованиям Протопова следующее:

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3
3	3	2	3	3	—	8	1,8	8	1,4
0,8		5,6	3	3	—	9	0,4	8	0,4

Er_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	Y_2O_3
1,8	1	—	64,7
5,6	5,6	—	60

Эти данные указывают на значительную концентрацию в циртолитах иттрия, гадолиния и диспрозия [151].

В общем в обводненных цирконах, альвитах, малаконах и циртолитах содержание р. з. элементов в среднем повышается до 6%.

Нужно признать, что у трехвалентных р. з. элементов проявляется небольшая наклонность к изоморфному замещению четырехвалентного циркония. Ионный радиус Sc^{3+} (0,83 А) очень близок к ионному радиусу Zr^{4+} (0,87 А), поэтому, вероятно, скандинавский тортвейтит обогащен цирконием.

Так как альвит, минерал тортвейтитового типа, содержит р. з. элементы, основной частью которых является иттербий, это подтверждает, что слабоосновные члены лантанидов и скандий в альвитах, малаконах и циртолитах могут замещать до известной степени цирконий. Последнее обстоятельство подтверждается также рентгеноструктурными исследованиями [71], с помощью которых установлен для альвитов и норвежских магматических пегматитов по составу р. з. элементов один и тот же тип. Напротив, в цирконе из гидротермальнопневматологических пород р. з. элементы не найдены.

Цирконы, содержащие фосфорную кислоту, по составу р. з. элементов близки к ксенотиму. Акцессорное включение ксенотима или ему подобных фосфатов р. з. элементов в циркон может происходить по типу срастания, что обычно и наблюдается в природе. Образование же нормальных смешанных кристаллов невозможно, так как кристаллическая структура обоих кристаллов различна [152].

Циркон обладает значительной устойчивостью к действию воды, к выветриванию. Подвергнутый же выветриванию циркон становится достаточно реакционноспособным. В этом случае у него проявляется склонность к хемосорбции катионов натрия, кальция, р. з. элементов и т. д. Последнее связано, по-видимому, с наличием аниона типа Si_x (O, OH)$_y$. В цирконах, подвергшихся выветриванию, наблюдается замещение циркония ниобием и танталом. В сложных цирконосиликатах, цирконотитанатах, цирконониобатах и цирконотанталатах типа эвдиалита, мозандрита, ионструпита, полимигнита ярко проявляется подвижность и многообразие заменителей компонентов системы R—Zr—SiOOH. Подвижность подобных систем и многообразие в них заместителей характерно проявляется в минералах типа велерита, розенбушита с формулой (Na, Ca, Ce) (Mn, Fe, Zr, Nb, Ta) Si_2O_7 (O, OH, F)$_2$, эвколита и японских цирконосиликатов — наэгита, хагаталита и оямалита (см. стр. 61—62) [153].

В гранатах содержание р. з. элементов достигает 6—7%. Для иллюстрации приведем состав четырех образцов гранатов (%):

	CaO	MnO	FeO	Al_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$
Манганогранат	сл.	21,91	19,17	22,50	1,19	—	—	—
—"—	0,56	23,44	18,76	19,35	1,18	—	—	—
—"—	сл.	18,80	22,01	22,34	1,23	—	—	—
Иттрогранат	0,12	14,18	15,20	28,61	5,26	0,52	0,53	0,14

Nb_2O_5	SiO_2	SnO_2	п.п.	Уд вес	
—	35.67	—	—	4,197	[158]
—	36,29	—	—	4,197	[158]
—	35,36	—	—	4,068	[158]
2,97	30,8	0,09	0,43	4,525	[159]

В альмандине найдено Y_2O_3 2,45—2,85% и в андрадите — 1,14%. Основную часть р. з. элементов составляют тяжелые р. з. элементы, включая иттрий [157, 224].

В данбурите $CaB_2Si_2O_8$ обнаружены небольшие количества тяжелых р. з. элементов, включая иттрий (0,85%), и с помощью люминесцентного анализа обнаружено также содержание европия и празеодима [160].

В канкрините $3Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2CaCO_3 \cdot H_2O$, который распространен в Норвегии, обнаружено небольшое содержание р. з. элементов. Выделенная из этого минерала смесь р. з. элементов состоит в основном из легких р. з. элементов [161].

В акмите $NaFeSi_2O_6$ обнаружено содержание р. з. элементов 0,1—1%. Соотношение групп р. з. элементов составляет

приблизительно 1:1. Например, в Норвежском акмите, содержащем 1,02% р. з. элементов, определено: 0,61% $(Ce)_2O_3$ и 0,41% $(Y)_2O_3$ [161].

Такизолит $2Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 7H_2O$ — каолиноподобный минерал, розового цвета, аморфный или частично микрокристаллический. Обнаружен в Японии. Имеет состав (%):

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	$(Ce,Y)_2O_3$	TiO_2
1,03	0,62	0,12	0,09	0,39	0,26	26.28	1,69	0,67	0,03

SiO_2	F	п.п.
53,91	0,03	15,60.

Соотношение между легкими и тяжелыми р. з. элементами не установлено [162].

В сфене. Замещение в сфене $CaTiSiO_5$ кальция р. з. элементами приводит к наличию в нем значительных количеств последних [217]. Так, сфен из гранитных пегматитов черный, как опак, кристаллы уд. веса 3,55, имеет по анализу состав (%) [163]:

P_2O_5	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Ce_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	BeO
0,06	29,32	35,26	Следы	2,98	1,53	1,02	1,34	1,05	0,03	0,36	0,04

CaO	$(Na,K)_2O$	H_2O^+
25,72	0,21	0,64

В сфене [248] из гранодиарита содержание иттрия и лантана приблизительно одинаково и колеблется в пределах 400—1000 *г* на 1 *т* для иттрия и 500—1000 *г* на 1 *т* для лантана.

В минералах изоморфного ряда колумбит—танталит содержатся главным образом тяжелые р. з. элементы. В то время как содержание легких р. з. элементов в них составляет 0,02—0,34%, содержание тяжелых р. з. элементов достигает 0,82—3,00 и содержание скандия — 1% [210].

Скандий содержится в касситеритах, и его содержание в них не изменяется в зоне окисления по сравнению с первичной зоной. Для многих других минералов в зоне окисления характерно интенсивное выщелачивание скандия. Такое поведение скандийсодержащих минералов в зоне гипергенеза приводит к мысли [273] о возможности накопления его в зоне окисления. Возможно, что скандий накапливается в охрах редкометальных месторождений и в первую очередь в висмутовой охре.

В глинах содержание р. з. элементов обнаружено еще в XIX столетии [164]. Спектрографические исследования большого числа глин показали, что в них содержатся Sc, Y, La и другие р. з. элементы [165]. Замятченский [166] указывает, что часов-ярские огнеупорные глины всегда содержат чисто белое или желтое в виде гнездышек от горошины до куриного яйца вещество, которое является левигитом $(K, Na)_2O \cdot (Al_2O_3)_6 \cdot (SO_3)_8 \cdot 16H_2O$.

Состав лёвигита следующий (%):

Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	SO_3	TR_2O_3
0,54	7,50	0,04	0,25	0,20	0,86	1,73	33,60	0,22	0,54	35,88	0,14
1,32	3,42	0,31	1,09	1,18	—	40,53	—	0,02	4,15	30,18	1,70

H_2O	нерастворимый ост.
7,61	
3,48	3,48

Следовательно, р. з. элементы накапливаются в водонаносных частях земной коры. В состав часов-ярского лёвигита, по данным Замятчинского, входят церий, неодим и празеодим.

Есть указания о содержании в глинах 0,01% Y_2O_3 [213], а также лантана и иттербия [214].

В бокситах обнаружен скандий, как второстепенный элемент [226].

В южно-австралийском давидите содержится 0,6% Sc_2O_3 или 0,012—0,02% в рудной массе. Установлено, что давидит является смесью минералов, из которых один содержит легкие, второй — тяжелые р. з. элементы и скандий [207].

В берилле и его разновидности аквамарине установлено присутствие скандия 0,004—0,07% [167, 223].

В эпидоте спектроаналитически доказывается присутствие церия [168].

В пироксенах и амфиболах показано содержание скандия от 0,004 до 0,015%, тогда как в биотитах некоторых горных пород оно колеблется от 0,0003 до 0,005%. Биотиты основных магматических пород содержат 0,0005% Sc, тогда как кислых магматических пород — 0,002%. Биотиты и мусковиты гранитных пегматитов содержат его 0,005—0,02%. Слюды пегматитов в контакте с тортвейтитом содержат Sc до 0,1%, тогда как кристаллы берилла из тех же пегматитов—около 1%. Содержание Sc в мусковите, лепидолите и берилле из пегматитов колеблется от 0,0003 до 0,2%, в слюде—0,012—0,05%. Вышеприведенные данные показывают колебание содержания скандия в горных породах в зависимости от их геологического происхождения и дают возможность по содержанию скандия в горной породе судить об условиях образования этой породы [169, 223]. В биотитах спектроаналитическим путем обнаружены Sc, La, Yb, Y, Ce, Nb, Pr, Dy, Tb, Ho, Er, Cp(?), тогда как Eu и Tu не обнаруживаются [170]. В пегматитах и гранитах химическим и рентгенографическим путями удается доказать Sc до 2,8%, Y и Ce [171]. В кварцевых порфиритах содержание Sc_2O_3, замещающего MgO, достигает 22—23 *г/т* и более [215], по другим данным [216], оно достигает 6.10^{-5}%, для Y—7.10^{-3}% и для La —$1{,}5.10^{-2}$%. Большинство р. з. элементов обнаружено в изверженных породах Свидненских щелочных массивов (Болга-

рия) [216]. Содержание р. з. элементов в южно-лапландских породах приведено в табл. 22.

Таблица 22

Среднее содержание р. з. элементов в южнолапландских породах, по Сахама [277]

Окислы	Молодые граниты	Гнейсограниты и гранитогнейсы	Гранулитовой формации	Зеленокаменные породы кателя	Габбро и долериты	Кварциты Лаппонийской формации	Лептитовые и родственные им сланцы Лаппонийской формации	Сланцы, богатые алюминием Лаппонийской формации
La_2O_3	0,0050	0,0022	0,0022	0,0003	0,0002	0,0012	0,0013	0,0019
Ce_2O_3	0,0084	0,0035	0,0026	0,0007	0,0004	0,0016	0,0020	0,0028
Pr_2O_3	0,0013	0,0009	0,0005	0,0002	0,0001	0,0003	0,0005	0,0005
Nd_2O_3	0,0036	0,0028	0,0023	0,0005	0,0005	0,0011	0,0017	0,0015
Sm_2O_3	0,0007	0,0007	0,0004	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004	0,0004
Eu_2O_3	0,0001	0,0003	—	—	—	—	—	—
Gd_2O_3	0,0015	0,0008	0,0006	0,0002	0,0002	0,0003	0,0006	0,0005
Tb_2O_3	—	0,0003	—	—	—	—	—	—
Dy_2O_3	0,0004	0,0005	0,0005	0,0002	0,0001	0,0001	0,0004	0,0003
Er_2O_3	0,0003	0,0004	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
Yb_2O_3	0,0002	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
Y_2O_3	0,0012	0,0018	0,0016	0,0011	0,0006	0,0005	0,0010	0,0017
Sc_2O_3	0,0001	0,0001	0,003	0,003	0,003	0,0001	0,001	0,001

По Гавриловой и Туринской [274], основная масса р. з. элементов в монацитовом типе гранита связана с монацитом. В гранитах они могут присутствовать не только в акцессорных, но и в породообразующих минералах, содержание р. з. элементов в которых может достигать 0,06% (биотит). В минералах кальция (апатит, гранат) концентрируются р. з. элементы с более высоким содержанием тяжелых, чем в щелочных алюмосиликатах (биотит, микроклин). Наконец, выпадение основной массы р. з. элементов из расплава — раствора — происходит в монацитового типа гранитах после окончания кристаллизации главной массы в остаточном расплаве, а не в начальную стадию кристаллизации магмы.

По указанию многих исследователей, р. з. элементы, скандий и иттрий можно обнаружить во многих горных породах [172, 232, 278—280, 284]. Они доказываются спектрографически даже в остатках цинковых плавок [174], металлическом висмуте, полученном из Уральских руд [173], в висмутмикролите — новой разновидности микролита 0,18% р. з. элементов [207] и т. д. В гранитах Тянь-

Шаня и Памира в качестве акцессорных минералов встречаются ортит и монацит, в результате содержание легких р. з. элементов достигает 0,04%, а содержание тяжелых р. з. элементов и иттрия не превышает 0,005%. Чистый ортит из этих гранитов содержит 19,65% (Ce) и 1,43% (Y) и ThO_2 0,95%; спектрально доказано присутствие Ce, La, Yb. Монацит, выделенный из этих гранитов, содержал: ThO_2 6,18%, Ce_2O_3 21,70%, $(La, Di)_2O_3$ 24,56% и Y_2O_3 4,94%. Ортит накапливался в ранних выделениях магмы, замещая монацит в массивах в направлении с востока на запад [175]. Среднее содержание в базальтах равно (%) Sc 2.10^{-5}, Y $3{\cdot}10^{-5}$—7.10^{-5} и La до 7.10^{-4} [228].

Значительные количества р. з. элементов содержатся в золотоносных россыпях Алдана и Енисея. В шлихах Енисея содержание их достигает 5,93% (иногда даже 25%), в шлихах Алдана—1,14% [176]. Хвосты сульфидной флотации содержат [177] (%): Ce 0,0005, Sm 0,0001, Gd 0,0005 и Y 0,0002. В медно-марганцевой смоляной руде, малахите, аллофане обнаружен иттрий, церий — в лимонитах Армении [225], иттрий и иттербий — в песчаниках [234].

Такова в общих чертах роль р. з. элементов как второстепенных составных частей в минералах и горных породах.

Литература

1. Gmelins, Handbuch der anorg. Chem., 1938, N39, Lief. 1, Berlin, стр. 23 и пр.
2. Dyson, Phyl. Mag., 1906, **A206**, 403, 446.
3. Lunt, Proceed. Royal Soc., London, **A79**, 118—25, 24/4; C. Z. 1907, I, 1723.
4. Hofbauer, Ber. Wien. Akad., 1907, **116**, IIa, 267.
5. John, Moore, Astrophys J., 1928, 68, 93.
6. Fowler, Proceed. Royal Soc., London, 1905, **A81**, 335—36; C. Z., 1909, I, 1. 260.
7. Deslanders, **C. r.**, **141**, 409—14; C. Z., 1905, II, 944; Redman, Monthly Notices Royal Astronom. Soc., 1942, **102**, 140—54; C. Z., 1943. I, 1858—59.
8. Moore, Astrophys. J., 1932, **75**, **222**, 298; 1937, 85, 79—87; C. Z., 1937, II, 3432—33.
9. Meggers, Pabl. Allegheny Observat., 1929, 6, 13; по Gmelins, ссылка 1.
10. Mitchel, Astrophys. J., 1913, 38, 407, 424, 495; Soha, Phil. Mag., 1920, (6), 40, 472; John, Astrophys. J., 1914, **40**, 357; Babcock, Astrophys, J., 1945, **102**, 154—57; C. A., 1946, **40**, N2, 275[4].
11. Menzel, Publ. astronom. Soc. Pacific, 1927, 39, 359; King, Moore, Publ. astronom. Soc. Pacific, 1928, **39**, 238—40.
12. Russell, Astrophys. J., 1929, 70, 164.
13. Moore, Sanford, по Gmelins, ссылка 1.
14. Struve, Swings, Astrophys. J., 1942, 95, 152—60; 1941, **94**, 344—52, 291—319; C. Z., 1943, I, 1858.
15. Tai, Astrophys. J., 1942, **96**, 218—23; C. A. 1942, **36**, N22, 6896[8].
16. Kiess, Publ. astronom. Observat. Univ. Michigan, 1923, **3**, 106; по Gmelins, ссылка 1.
17. Struve, Swings, Astrophys. J., 1943, **98**, 361—**497**; C. A., 1944, **38**, N4, 682[7].
18. Hiltner, Astrophys. J., 1944, **99**, 256—57; C. A., **38**, N15, 3905[5].
19. Adams, Jov, Pr. nat. Acad. Washington, 1927, **13**, 393; по Gmelins

ссылка 1; Mao-Zin Tcheng, Ann. astrophys., 1950, **13**, 57—68; C. A., 1950, **44**, N21, 9797 b.

20. Grouiller, C. r., 1942, **214**, 211—13; C. Z., 1942, II, 132; C. A., 1943, **37**, N12, 3335[9]—36[1]; Joy, Astrophys. J., 1947, **106**, 288—94; C. A., 1948, **42**, N2, 457bc.

21. Albrecht, Astrophys. J., 1930, **72**, 65.

22. Eberhard, Ber. Berl. Akad., 1908, 851; по Gmelins ссылка 1

23. Baxandall, Publ. astronom. Soc. Pacific., 1929, **41**, 168; по Gmelins ссылка 1.

24. Bobrovikoff, Astrophys. J., 1933, **77**, 345—48; C. Z., 1933, II, 1479; King, Trans, Electrochem. Soc., 1946, **89**, 5; C. A. 1946, 40, N10, 2735[6][7].

25. Megger, Wheeler, Bur. Stand. J. Res., 1931, **6**, 239.

26. Davis, Astrophys. J., 1938, **87**, 335—51; C. Z., 1939, I, 18—19.

27. Morgan, Astrophys. J., 1932, **75**, 46.

28. King, Astrophys. J., 1932, **72**, 221.

29. Белопольский, Astrophys. Nachr., 1913, **196**, 1.

30. Payne, Harvard Coll. Observat., 1926, Bl. N841, 2; по Gmelins ссылка 1.

31. Durham, Astrophys. J., 1943, **98**, 504—06; C. A. 1944, 38, N4, 682[1].

32. Waldmeier, Z. Astrophysik, 1943, 22, 117—21; C. A. 1944, 38, N5, 915[3]; Struve, Astrophys. J., 1944, **99**, 89—102, 205—09; C. A. 1944, 38, N8, 1685[2] и N12, 2878; Steel, Astrophys. J., 1945, **102**, 43—63; C. A., 1945, **39**, N21, 4798[6]; Joy, Tauri, Astrophys. J., 1945, **102**, 154—57; C. A., 1946, **40**, N2, 817[5.6]; Swensson, Astrophys. J., 1946, **103**, 207—48; C. A., 1946, **40**, N14, 3481[6]; Herbig, Neubauer, Pub. Astron. Soc. Pacific, 1946, 58, 196—208, 163—64; C. A., 1946, **40**, N17, 4953[3][4], 4913[6], Wright, J. Royal Astron. Soc., Can., 1946, **40**, 183—200; C. A., 1946, **40**, N22, 6986[9]—87[1]; Van Dijke. Astrophys. J., 1946, **104**, 27—46; C. A., 1946, **40**, N22, 6985[4]; Merril, Astrophys. J., 1947, **105**, 360—75; C. A., 1947, **41**, N18, 5793f; Davis, Astrophys. J., 1947, **106**, 28—75; C. A. 1947, **41**, N22, 7253c; Aller, Astrophys. J., 1947, **106**, 76—85; C. A., 1947, **41**, N22. 7253d; Tharkeray, Nature, 1947, **160**, 370—71; C. A., 1948, **42**, N4, 1126b; Greenstein, Adams, Astrophys. J., 1947, **106**, 339—57; C. A., 1948, 42, N7, 2173i—74a; Greenstein, Astrophys. J., 1948, **107**, 106—07, 151—87; C. A., 1948, **42**, N11, 3669ab, N14, 4848cd; Wilson, Astrophys. J., 1948, **107**, 126—50; C. A., 1948, **42**, N14, 4848ab; Hiltner, Astrophys. J., 1945, **102**, 438—69; C. A., 1946, **40**, N7, 1732[2][3], Fehrenbach, C. r., 1949, **229**, 1059—60; C. A., 1950, **44**, N5, 1796c.

33. J. Noddack, W. Noddack, Naturwiss., 1930, **18**, 757; Svensk. Kim. Tidskr., 1934, **46**, 173; Z. anorg. Chem., 1935, **225**, 337, 351, 362; C. Z., 1936, I, 4411—12.

34. Johnson, Norman, Astrophys. J., 1943, **97**, 46—50; C. A., 1943, **37**, N8 1956[5]; Smith, Struve, Astrophys. J., 1942, **95**, 468—88; C. A., 1942, **36**, N15, 4413[5]; Wurm, Chem. Ztg., 1940, **64**, 261—64; C. A., 1941, **35**, 3825; Allen, Monthly notices Royal Astron. Soc., 1940, **100**, 635—44; C. Z., 1941, II, **55**; C. A., 1941, **35**, 3812.

35. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 856; Phil. Mag., (6) **42**, 319, 1921.

36. Goldschmidt, Verteilungsgesetze, IX, 37, 41, 43 и другие.

37. Goldschmidt, Fortschr. Mineral., 1935, **19**, 213.

38. Goldschmidt, Peters, Nachr. Götting. Ges., 1931, 257—79; C. Z., 1932, **I**, 1356—57.

39. Ekman, Ofvers. Akad. Stockholm, 1868, **43**, 151; по Gmelins ссылка 1.

40. Nordenskiold, Öfvers. Akad. Stockholm, 1901, **58**, 505.

41. Черник, ЖРФХО, 1897, 29,, 291—302; Z. Krystallogr., **31**, 514—15; C. Z., 1899, II, 677.

42. Goldschmidt, Peters, Nachr, Götting. Ges., 1933, 371, 380; Goldschmidt, Ind. eng. Chem., 1935, **27**, 1100.

43. Thilo, Z. anorg. Chem., 1934, **218**, 201.

44. Белая, Боровик-Романова, по Борнеман-Старынкевич. ДАН СССР. 1941. **30**. N3, 227—31.
45. Morgan, Davis, Chem. und Ind. (London), 1937, **56**, 717—21; C. Z., 1937, II, 2971—72; Lopez de Azcona, Puig, Anales fis. quim. (Madrid), 1947. **43**, 48—50; C. A., 1947, **41**, N12, 3939g.
46. Cossa, Ber., 1878, 1837; 1879, 183; C. r. **87**, 377; Z. Krystallogr., **3**, 447, Gazz. chim. ital., **10**, 465; J. 1878, 245; 1879, 241; 1880, 293; Perroni, Gazz. chim. ital, 1880, **10**, 1114.
47. Bradley, Am. J. Sci., **1946**, 244, 215—39; C. A., 1946, **40**, N10, 2769⁴.
48. Lux, Z. anorg. Chem., **1938**, **240**, 21—30; C. Z., 1939, II, **610**.
49. Robinson, Am. Fertilizer, 1938, 89, N8, 5—8 и 24—26; C. Z., 1939, I, 2851; Engrais. C. Z., 1939, **II**, **4313**; Robinson, Whetstonen, Scribner, Science, 1938, **87**, 470, 2035; C. Z., 1938, II, 2131.
50. Борнеман-Старынкевич, Боровик, Боровской. ДАН СССР. **30**, N3. 227—31.
51 Боровик, Изв. АН, сер. физ., **1940**, **4**, 117—19.
52. Борнеман-Старынкевич, ДАН СССР, 1924; по ссылке 50.
53. Crookes, Phil. Trans., 1883, **174**, 891; Chem. N., 1883, **47**, 261.
54. Servigne, Tschakirian, C. r., 1939, **209**, 570—72; C. Z., 1940, I, 1855.
55. Дробков, ДАН СССР, 1937, 17 N5, 261—63; 1941, **32**, N9, 666—69.
56. Goldschmidt, Verteilungsgesetze, 1924, 3, N5, 7—8.
57. Goldschmidt, Ber., 1927, **60**, 1263; Verteilungsgesetze, 1926, 7, N2, 27, 34 и 35.
58. Zachariasen, Scr. Akad. Oslo, 1928, N4, 15 и 24, по Gmelins ссылка 1.
59. Goldschmidt, Naturwiss., 1925, **14**, 295.
60. Ферсман, Геохимия, 1934, **1**, 114.
61. Goldschmidt, J. Chem. Soc., 1937, 664; Verteilungsgesetze, 1937, **9**, 38.
62. Goldschmidt, Geol. Fören. Forh. Stockholm, 1934, 398.
63. Zambonini, Rivista Mineralog. Crystallogr. ital., 1916, **45**, 1; Z. Krystallogr., 1923, 58, 226.
64. Goldschmidt, Naturwiss., 1929, **18**, 999.
65. Machatschki, C. Mineral., A1928, 97; по Gmelins ссылка 1.
66. Zachariasen, Z. Krystallogr., 1930, **73**, 7.
67. Gaertner, N. Jahrb. Mineral., A Beilagebd., 1930, **61**, 1.
68. Branderberger, Z. Krystallogr., 1931, **76**, 322.
69. Goldschmidt, Fortschr. Mineralog., 1931, **15**, 115.
70. Machatschki, Naturwiss., 1938, **26**, 69, 88 и 89.
71. Tromel, Naturwiss. 1930, 18, 469.
72. Brögger, Z. Krystallogr. 1890, **16**, 202.
73. Goldschmidt, Nachr. Götting. Ges., 1930, 373.
74. Eberhard, Ber. Berl. Akad. 1908, 851; 1910, 404; Meyer, Winter, Z. anorg. Chem. 1910, **67**, 400; а также ссылка 38.
75. Björlykke, Norsk Geol. Tidsskr. 1935, 14, 258, 275 и 281—82; по ссылке 1.
76. Joly, Phil. Mag. 1910. (6) 20, 353.
77. Pringle, Chem. N., **54**, 167; J. 1886, 407.
78. Minani, Nachr. Götting. Ges. 1934, (2) 1, IV, 1935; по ссылке 1.
79. Crookes, Phil. Trans. 1883, **174**, 891; Chem. N **47**, 261, 1883; а также ссылка 46.
80. Bohm, Chem. Ind. 1906, 29, 6; Сводка об распространении следов и малых количеств в камнях и минералах.
81. Hadding, Z. anorg. Chem. 1922, **122**, 195—200; C. Z., 1923, I, 148—49.
82. Oddo, Z. anorg. Chem. 1923, **87**, 266.
83. Clarke, Washington, U. S. Geol. Surv. process. Pap. *N* 127, 1924, по Gmelins ссылка 1.
84. Goldschmidt, Hauptmann, Peters, Naturwiss. 1933, **21**, 363.

85. Боровской, Герасимовский, ДАН, 1945, **49**, *N* 5, 362—65.
86. Nordenskiöld, J. prakt. Chem. (2) **47**, 1; C. Z., 1893, I, 338, C. r. **103**, 795; Chem. *N*., **54**, 241; J., 1886, 57.
87. Rommelsberg, Ber. Berl. Akad., 1887, 549; J., 1887, 54.
88. Landergren, Jernkontorets, Ann. Chem. 1936, (2) **91**, 728.; по Gmelins ссылка 1.
89. Matveyeff, N. Jahr. Mineral., A Beilagebd. 1932, **65**, 233; *по* Gmelins ссылка 1.
90. J. Noddack, W. Noddack, Z. Phys. Chem., 1031, **A154**, 238.
91. Haberland, Köhler, Chem. d. Erde, 1940, **13**, 383—86; C. Z., 1940, II, 3305—06; C. A., 1941, **35**, 3928[8]; Hoffmann, Matschak, Zentralbla Mineral. Geol. Paläont., Abt. A, 1940, 78—80; C. Z., 1940, II, 2444—45.
92. Thomsen, Z. phys. Chem. 1898, **25**, 112, по Gmelins ссылка 1.
93. Tingo-Chao Chang, J. Shanghai, Sci. Inst., (N. S.) 1945, 2, 115—155, 223—30; C. A., 1947, **41**, N8, 2351efg.
94. Humphreys, Astrophys. J. 1906., 20, 266; 22, 159; Am. J. Sci. 1905., (4) **19**, 202.
95. Urbain, Ann, Chim. Phys., 1909, (8), **18**, 222—376; C. Z., 1910, I, 10—11.
96. Tanaka, J. opt. Soc. Am. 1924, **8**, 501; Wick, Phys. Rev. 1924, (2) **24**, 272; Yoshimura, Sci. Pop. Inst. Physic. Chem. Res. 1934, 23, 224—47; C. Z., 1934, I, 3175.
97. Jwase, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1933, 22, 233, 1934. 23, 153.
98. Przibram, Z. phys. 1936, **102**, 345, 347; Haberlandt, Przibram, Sitzungsber, Wien. Akad. 1934, **143**, IIa, 151; Haberlandt, Karlik, Przibram, Sitzungsber. Wier. Akad. 1935, **144**, IIa, 77; Yimori, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. 1933, **20**, 189.
99. Przibram, Sitzungsber. Wein. Akad. 1932, **141**, IIa, 283; 1935, **144**, IIa, 141; Haberland, Przibram, Sitzungsber. Ber. Wien. Akad. 1933, **142**. IIa, 235, Haberland, Sitzungsber. Ber. Wien., Akad., **141**, IIa, 441, 1933, **142**, IIa, 23—33; 1934, **143**, IIa, 591; 1935, **144**, IIa, 633; 1937, **146**, IIa, 1—10: C. Z., 1933, II, 184 ;1938, II, 361—62.
100. Haberland, Karlik, Przibram, Sitzugsber. Wien. Akad. 1935, **144**, IIa, 135—40; C. Z., 1936, I, 2898.
101. Przibram, Anz. Wien. Akad. 1936, **73**, 235; по Gmelins ссылка 1.
102. Przibram, Sitzungsber. Wien. Akad. 1937, **146**, IIa, 213; Ywasa, Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res., 1938, **34**, 487—503; 1940, **38**, 67—80; C. Z., 1938, II, 1730; 1941, I, 867.
103. Haberland, Köhler, Chem. d. Erde, 1940, **13**, 363—86, 212—30; C. Z., 1940, II, 3305—06; C. A., 1941, **35**, 3928[8]; Köhler, Z. Krystallogr., Mineral. Petrograph. 1940, Abt. B, 52, 273—75; C. Z., 1941, I, 69; C. A., 1943, **37**, N7, 1676[8].
104. Roll, Jale, Sci, Mag. 1944, **19**, N2, 10—11, 26, 32; C. A., 1945, **39**, N6, 1104.
105. Cossa, Gazz. Chim. ital. 1879, **9**, 125; по Gmelins ссылка 1.
106. Werry, J. Washington Acad. 1917, **7**, 143; по Gmelins ссылка 1.
107. Yoshimura, Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res. 1934, **23**, 224.
108. Headden, Am. J. Sci. 1924, (5) **8**, 509; по Gmelins ссылка 1.
109. Hata, Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res. 1933, **20**, 163; *по* Gmelins ссылка 1.
110. Yimori, Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res. 1933, **20**, 274; по Gmelins ссылка 1.
111. Zambonini, Rivistra Mineralog. Cristallogr. ital. 1916, 45, 1—185; Z. Krystallogr. 1923, **58**, 226, 272; C. Z., 1916, I, 653—55.
112. Carobbi, Rend. Accad. Sie. Fis. e. Mat. (Napoli), 1925, (3) 31, 83—95; C. Z., 1926, I, 1357.
113. Carobbi, Restaino, Gazz. chim. ital. 1926, **56**, 59—68; C. Z., 1926, I, 2899.
114. Scheerer y Brogger, Z. Krystallogr. Mineral. Petrogr. 1890, **16**, 70; по Gmelins ссылка 1.

115. Rose, Pogg. Ann. 1851, **84**, 306; J. prakt. Chem 1851, **53**, 150; de Luna, C. r. 1866, **63**, 220, Cossa, Atti Accad. dei Lincei 1878/1879, (3) **25**, 3; Zambonini, Z. Krystallogr. Mineral. Petrogr. 1905, **40**, 223; Tanakadate, Carobbi, Rend. Accad. Sci. Fis. e. Mat. (Napoli), 1929, (3) **35**, 116; C. Z., 1929, II, 3118; 1931, II, 2186.

116. Tyrrell, Nature, London, 1938, **141**, 354—55; C. Z., 1938, II, 1385; Haberland, Mineralog. u. petrogr. Mitt. 1948, [3] **1**, 134—49; C. A., 1949, **43**, N6, 2187h; Рябоконь, Геологичн. жур., 1956, **16**, N4; 53—60; РЖХим., 1957, N6, 54207.

117. Bellucci, Gorssi, Gazz. chim. ital. 1920. **49**, II, 232—46, 2031; C. Z. 1921. I, 126—27.

118. Flink, Medd. Gronland 1899, 24, 173; Z. Krystallogr. Mineral. Petrogr., 1901, **34**, 681.

119. Ферсман. Neues Jahresber. Mineral. A. Beilageld., 1927, **55**, 41.

120. Борнеман-Старынкевич, ДАН СССР, 1924; Z. Krystalogr. Mineral., Petrogr. 1925, **62**, 170.

121. Болдырев. Fortschr. Mineral. 1934. 18. 186.

122. Боровик, ДАН СССР, 1937, **14**, 351—52; C. Z., 1937, I. 1764—65.

123. Волкова, Мелентьев, ДАН, 1939, **25**, N2, 121—23.

124. Черник, Горный журнал, 1927, № 12, 740; N. Jahrb. Mineral. (ref). 1928. I. 358.

125. Боровик, Бурова, ДАН СССР, 1938, **20**, 369—70.

126. Köhler, Haberlandt, Chem. d. Erde. 1934/1935, **9**, 88.

127. Herner, Chem. N., **26**, 109, 285; C. Z., 1872, 241.

128. S. Pind de Rubies, Doetsch. Z. anorg. allg. Chem. 1934. **220**, 199—200; C. Z., I, 601; Lopez de Azcona, Jon. 1942, 2, 446—57; C. A., 1943, 37, N7, 1670[2].

129. Gerlond, Chem. N., 36, 377; J., 1878, 245.

130. Zambonini, Carobbi, Am. Mineralogist. 1927, **12**, I; Scacchi, Atti Accad. Napoli, 8, N10, 1879; N. Jahrb. Mineral., 1881, **I**, 197; по Gmelins ссылка 1.

131. Hillebrand, U. S. geol. Surv. 1893, Bl. N113, 40.; 1889, Bl. N78, 43. Z. anorg. Chem. 1893, **8**, 249; Am. J. Sci. 1890, (3) **40**, 384; 1891, 42, 390. Z. Krystalogr. Mineral. Petrogr. 1892, **20**, 479.

132. Hidden, Mackintosh, Am. J. Sci. 1889, (3) **38**, 477.

133. Davis, Am. J. Sci.1926, (5) **11**, 201.

134. Ненадкевич, Изв. АН. 1926, (6) **20**, 767.

135. Mountam y Holmes, Am. J. Sci. 1934, (5) **27**, 343.

136. Wells, Am. Mineralogist. 1930, **15**, 470.

137. Ellsworth, Am. Mineralogist. 1930, **15**, 455.

138. Marsh, Phil. Mag., (7) **7**, 1005—11; C. Z., 1929, II, 849.

139. Zambonini, Levi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. 1925, (6)**2**, 149—52; C. Z., 1926, I, 573.

140. Servegne C. r. 1940, **210**, 440—42; C. A., 1940, **34**, 3593[8].

141. Heberland, Chem. d. Erde. 1941, **14**, 107—30; C. Z., 1942, I. 854—55; C. A., 1942, **36**, N14, 4061[6].

142. Greenwood, Econ. Geol. 1943, **38**, 56—64; C. A., 1943, **37**, N6, 1349[7].

143. Marsh, J. Chem. Soc., 1943, 577—78; C. Z., 1944, II, 304—05. C. A., 1944, 38, N7, 1429[1].

144. De Rohden. C. r. **159**. 318—20; C. Z., 1915, I, 1082—83.

145. Carobbi, Atti R. dei Lincei, Roma, 1923, (5) **32**, 79; Gazz. chim. ital., 1924, **54**, 59.

146. Lukens, J. Am. Chem. Soc., **35**, 1470—72; C. Z., 1913, II, 1849.

147. Carobbi, Ann. chim. applic. 1928, **18**, 485; у Gmelins ссылка 1.

148. Orcel, Servegne, C. r. 1942, **214**, 833—35; C. A., 1944, **38**, N14, 3572[2].

149. Блохин, Ж. Тех. физики. 1937, **7**, 1924—27; C. Z., 1938, I, 1641.

150. Bedr-Chan, Z. anorg. Chem. 1925, **144**, 304; Prandtl, Meyer, Buttner, Z. anorg. Chem. 1937, **230**, 419.

151. Протопопов, Матер. Центральн. н.-исслед. геолог.-разведоч. ин-та, Геохимия, 1940, сб. 5, 30—54.

152. Vegard, Phil. Mag. 1917, (6) 33, 421; 1927, (7) 4, 511.
153. Zachariasen, Norsk Geol. Tidskr. 1930/1931, 11, 216; Machatschki, C. Mineral. A1930, 360; по Gmelins ссылка 1.
154. Baxandall, Montly Notices Roy. astronom. Soc. 1913, 74, 32.
155. Muthmann, Schutzel, Ber. 1899, 32, 2653.
156. Landergren, Jernkontorets Ann. 1936, (2) 91, 728.
157. Apjon, Phil. Mag. 1841, (3) 19, 594; Bergmann, Niederrhein. Ges. Naturm. Bonn. 1854, 12, 1; Websky, Z. geol. Ges. 1868, 20, 257. Freise, Z. Prakt. Geol. 1937, 45, 100; Ellsworth, Canada Geol. Surv. econom. Geol. Series. 1932, N11, 208.
158. Benedicks, Bull. Geol. Inst. Upsala, 7, 271—77; Krystallogr, 43. 640—41; C. Z., 1907, II, 1109.
159. Hauser, Ber., 40, 3118—19; C. Z., 1907, II, 939.
160. Shepard, Am. J. Sci. 1839, 35, 137; Pogg. Ann. 1840, 50, 182; Yimori, Yoshimura, Sci. Pop. Inst. Tokyo, 1937, 31, 225.
161. Thugut, N. Jaresber. Min. 1911, 1, 13; Brouns, Uhlig, N. Jaresber. Min. Beilagebd, 1913, 35, 723.
162. Yimori, Yashimura, Sci. Pap. Inst. Tokyo, 1929, 10, 186—87, 224—28; Fortsch. Mineralog. 1934, 18, 242.
163. Morgante, Periodico mineral. (Roma), 1943, 14, 13—33; Mineralog. Abstracts. 1946, 9, 216.
164. Strohecker, J. prakt. Chem., (2) 33, 132, Ber., 1886, 1099; Chem. N. 54. 7; J., 1886, 407.
165. Ahrns, S. Africa J. Sci. 1945, 41, 152—60; C. A., 1945, 39, N21, 4821.
166. Замятчинский, Акад. В. И. Вернадскому. 1936, II, 713—21.
167. Боровик, ДАН СССР, 1941, 31, 24—25; C. Z., 1942, I, 2858.
168. Minquzzi, Rend. soc. mineral. ital. 1946, 3, 15 стр., C. A., 1948, 42. N 11, 3705fg.
169. Oftedal, Norsk Geol. Tids. 1943, 23, 202—13; C. A., 1946, 40, N10, 2770[2].
170. Galletelli, Atti R. Accad. ital., Rend. 1941, (7) 2, 87—92, 395—98; C. Z., 1942, I, 1239, 2376; C. A., 1943, 37, N14, 4035[3].
171. Romeyn, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 3899—3900; C. Z.,1933, II, 3556; Stoll, Econ. Geol. 1945, 40, 136—41; C. A., 1945, 39, N13, 2718; Phypson, Chem N., 73, 145; C. Z., 1896, I, 1052; Rankama, Bull. Comm. Geol. Finlande, 1946. N137, 39 стр., C. A., 1946, 40, N20, 6028. Токарев, Уч. Зап. Перм. гос. ун-та. 1936, т. II, вып. 2, 53—59; Михайлов, Уч. Зап. Свердл. гос. ун-та, 1937, вып. 1, 275—85.
172. Sahama, Bull. Comm. Geol. Finlande. 1945, N135, 5—86; C. A., 1946, 40, N20, 6029[2]; Tilley, Mitehell, Nockolds, Wager, Observatory, 1947, 17. 98—104; C. A., 1947, 41, N19, 6176d; Donati, Annali chim. Appl., 1926, 16, 475—87; C. Z., 1927, I, 991; Freise, Z. prakt. Geolog. 1937, 45, 94—101; C. Z., 1937, II, 2506; Bray, Bull. geol. Soc. Am., 1942, 53, 765—814; C. A.,1942, 36, № 22, 6964
173. Казакова, ДАН СССР, 1946, 54, 623—24.
174. Kanatani, Murakami, Ogawa, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 1943, 22, 775—80; C. A., 1948, 42, N1, 80hi—81a.
175. Прокопенко, Тадж. — Памир. Экспед., 1935 г., Изд. АН, 1937. 915—26.
176. Земель ЖПХ, 1936, 9, № 11, 1969—71; Сов. золотопр., 1935, № 7.
177. Земель, ЖПХ, 1936, 9, № 11, 1972—84.
178. Tyrrell, Nature, London, 1938, 141, 354—55; C. Z., 1938, II, 1385.
179. Стефанович, Изв. Крымск. астрофиз. обсерват., 1957, 17, 191—98; РЖХим., 1958, № 18, 53234.
180. Schumacher, Helv. chim. acta, 1956, 39, N 2, 531—37; РЖХим. 1956, N22, 71437.
181. Voigt, Umschau, 1957, 57, N2, 37—39; РЖХим., 1957, N22, 71369.
182. Sandorf, Pubs. Astron. Pacific, 1947, 95, 333—34; C. A., 1948, 42, N5. 1502b; Herbig, Astrophys. J., 1949, 110, 143—55; C. A., 1950, 44, N 4, 1328d; Richardson, Astrophys. J., 1950, 111, 572—74; C. A., 1950, 44, N20, 9246c; Barbiere, C. r., 1950, 230, 1836—38; Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 1947. 2 204—11; C. A., 1949, 43, N18, 6916a.

183. Babcock, Pub. Astron. Pacific, 1949, **61**, 226—27; C. A., 1950, **44**, N2, 427c.
184. Joy, Pub. Astron. Soc. Pacific, 1948, **60**, 268—69; C. A., 1948, **42**, N 22, 8637g; Tcheng Mao-Lin, C. R., 1949, **229**, 1301—03, C. A., 1950, **44**, N9, 3789e.
185. Walther, Astrophys. J., 1949, **110**, 67—72; C. A., 1949, **43**, N22, 8882a.
186. Keenan, Astrophys. J., 1948, **107**, 420—21; C. A., 1948, **42**, N 18, 6652
187. Fracastoro, Montly Notices Roy. Astron. Soc., 1949, **109**, 586—93; C. A., 1950, 44, N14, 6260b.
188. Garstang, Pub. Astron. Soc. Pacific, 1952, **64**, 227; C. A., 1953, **47**, N3, 964h.
189. Deutsch, Pub. Astron. Soc. Pacific, 1952, **64**, 315—17; C. A., 1953, **47**, N6, 2593b.
190. Bidelman, Astrophys. J., 1935, **117**, N 3, 377—79; РЖХим., 1954, N12, 30197.
191. Lorez de Azcona, Puig, Bol. inst. geol. minero espana, 1947, **60**, 3—9; C. A., 1948, **42**, N10, 3551f; Mukherjee, Nature, 1949, **163**, 402; C. A., 1949, **43**, N5, 1941d; Headlee, Hunter, Ind. Eng. Chem., 1933, **47**, N10. 5094—1949. **43**, N5, 1941d; Headlee, Hunter, Ind., Eng. Chem, 1953, **45**, 548—51; C. A., 1953, **47**, N10, 5094—95a; Kuhl, Ziolkowski, Przegl. Gornizy, 1954, **10**, N5, 180; РЖХим., 1955, N4, 5497; Горный, Укр. хим. журн., 1957, **23**, вып. 6, 792—98; Dewl, Annell, РЖХим., 1957, N24, 76921.
192. Нугманов, Изв. АН Уз. ССР, сер. геолог., 1957, N4, 57—64; РЖХим., 1958, N17, 57087.
193. Pohl, Z. anal. Chem., 1953, **139**, N6, 423—29; РЖХим., 1955, N9, 16546.
194. Brit, J. Exptl. Phathol., 1953, **34**, N2, 138—45; РЖХим. 1954, N16, 37959.
195. Pelisek, Gasop. mineral. a geol., 1956, **1**, N1, 31—34; РЖХим., 1957, N3, 7827; Butler, J. Soil Sci., 1954, **5**, N1, 156—66; РЖХим., 1955, N17, 37103; Cleffy, Am. J. Adi., 1947, **245**, N1, 35; Rogers и другие, Fla. Agr. Exp. Sta. Techn. Bul., 1939, **341**, 17—21.
196. Amphlett, World Crops., 1957, 9, N3, 112—15; РЖХим., 1958, N5, 14998.
197. Fennoglio, Rigault, Atti Accad. naz. Linc. Rend. Cl. Sci. fis. mat. e natur., 1957, **22**, N4, 420—29; РЖХим., 1958, N7, 20922.
198. Przibram, Nature, **163**, 989; Acta Phys. Austriaca, 1949, **3**, 126—29; C. A., 1949. **43**, N20, 7816i—17a; Nature, 1953, **172**, 860—61; РЖХим., 1954, N17, 39220; Endeavour, 1954, **13**, N49, 37—41; РЖХим., 1954, N17, 39221; Treitl, Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl., 1953. Abt. IIa, **162**, N8—10. 423—34; РЖХим., 1955, N8, 13498; Arnaboldi, Atti soc. ital. sci. nat. museo civico storia nat. Milano, 1944, **83**, 42—64; C. A., 1949, **43**, N13, 4878i.
199. Фесфилов, Зап. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 4, 569—71; РЖХим., 1957, № 12, 40454; Степанов, Фесфилов. ДАН СССР, 1956, **108**, № 4, 615—18; РЖХим., 1957, № 5, 14530.
200. Mukherjee, Indian J. Phys., 1948, 221—28; C. A., 1948, **42**, N 22, 8642f; Mukherjee, Sakar, Science and Cultura, 1947, **13**, 209; C. A., 1949, **43**, N12, 4576d.
201. Mukherjee, Indian J. Phys., 1948, **22**, 305—10; C .A., 1949, **43**, N7, 2516d; Science and Culture (Indian) 1948, N14, 82—83; C. A., 1949, **13**, N3, 947c.
202. Виноградов Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, М., 1957.
203. Robinson, Soil Sci., 1943, **56**, N1, 1.
204. Остроумов, ДАН СССР, 1953, **91**, № 5, 1175—78; РЖХим. 1954, № 6, 19739.
205. Miyake, Sugiura, Rec. Oceanogr. Works. Japan., 1955, 2, N2, 108—12; РЖХим., 1957, N15, 46289.
206. Григорьев, Доломанова, Зап. Всес. Минерал. о-ва, 1957, 86, № 5, 607—21; РЖХим., 1958, № 13, 42878.
207. Vickery, Austral. J. Sci., 1953, **16**, N3, **112**; РЖХим., 1956, N16, 50525; Lawrence, See, Mc Bride, Hofer, Econ. Geol., 1957, **52**, N2, 140—48; РЖХим., 1958, N19, 64089.
208. Баскаков, Исламов, ДАН СССР, 1956, № 6, 7—9; РЖХим., 1957.

№ 7, 22720; Лебедев, Степанов, Тр. минер. музея АН СССР, 1955, вып. 7, 158—61; РЖХим., 1956, № 19, 61299.

209. Liebenberg, Trans. and Proc. Geol. Soc. Africa, 1955, 58, 101—227. 229—54; РЖХим., 1957, N 2, 4143.

210. Кузнецов, Геохимия, 1956, № 8, 65—77; РЖХим., 1958, № 13, 44337; Misumy, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Soc., 1957, N5, 717—18; РЖХим., 1958, N4, 10880; Мясгутов, Изв. АН Каз. ССР, сер. геол. 1956, вып. 25, 107—12; РЖХим., 1957, N11, 37433.

211. Слепнев, Геохимия, 1957, № 5, 408—16; РЖХим., 1958, № 7, 20963.

212. Гинзбург, Горжевский, Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, 3, № 18, 184—88; РЖХим., 1958, № 23, 77081.

213. Mc Laughlin, Clay. Minerals Bull., 1957, 3, N 18, 184—88; РЖХим., 1958, N23, 77081.

214. Арсеньев, Нечаева, ДАН СССР, 1956, **108**, № 6, 1109—12; РЖХим., 1957, № 3, 7851.

215. Amstutz, Geochim. and Cosmochim. acta, 1953, N 4, 157—68; РЖХим., 1956, N9, 25451; Mathias, Geochim. and Cosmochim. acta, 1957, **12**, N1—2 29—46; РЖХим., 1958, N8, 24543.

216. Никифоров, Изв. Геолог. ин-та Българ. АН 1956, 4, 233—50; РЖХим., 1957, № 3, 7840.

217. Забавникова, Геохимия, 1957, № 3, 226—32; РЖХим., 1958, № 20, 67158.

218. Доминский, Либрович, ДАН СССР, 1957, **117**, № 4, 658—60; РЖХим., 1958, № 12, 39268.

219. Vickery, Austral. J. Chem., 1955, **8**, N1, 145—48; РЖХим., 1957, N22, 71425.

220. Fenoglio, Rigault, Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis. mat. e natur., 1955, **18**, N 3, 260—65; РЖХим., 1956, N 12, 35678.

221. Vickery, Austral. J. Chem., 1953, **6**, N4, 443—44; РЖХим., 1955, N10, 18593.

222. Superceanu, Rev. mineral., 1956, 7, N 4, 170—82; N 5, 230—41; N 6, 296—302; РЖХим., 1957, N 7, 22686; Haberland, Köhler, C. A., 1950, **44**, N 15, 6773c; Lautwein, Freiberg, Forschungshefte, 1951, N8, 8—19; C. A., 1953, 47, N8, 3765f.

223. Борисенко, Тр. ин-та минерал. геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, 1957, вып. I, 14—22; РЖХим., 1958, № 18, 60464.

224. Калинин, Изв. АН СССР, сер. геол. и геогр. н., 1955, **28**, 39—46; РЖХим., 1956, № 4, 9618

225. Акопин, Изв. АН СССР, сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 1, 3—25; РЖХим., 1958, № 11, 35752.

226. Ivekovic, Bull. internat. Acad. Yougosl. Sci. et beaux-arts., 1954, N 12, 93—97; РЖХим., 1956, N 12, 35680.

227. Ringwood, Geochim et Cosmochim. acta, 1955, 7, N 3/4, 189—200; N 5/6, 242—54; РЖХим., 1956, N 14, 42967.

228. Patterson, Sweine, Geochim. et Cosmochim. acta, 1955, **8**, N 4, 173—81; РЖХим., 1956, N 14, 42988.

229. Stanek, Casop. Maravskeho museo Brne. Vedy prirod., 1957, **42**, 33—38; РЖХим., 1958, N 17, 57056; Brotzen, Geol. Fören. i Stockholm Forh., 1952, **74**, 173—84.

230. Larsen, Waring, Am. Mineralogist, 1953, 38, N11—12, 1118—25; РЖХим. 1956, N16, 50542.

231. Dennen, Shields, Am. Mineralogist, 1956, **41**, N7—8, 655—57; РЖХим., 1957. N7, 22674; Pacal, Przegl. geol., 1957, **5**, N5, 237; РЖХим., 1958, N3, 7470.

232. Patterson, Proc. Roy. Irish. Acad., 1953, **B55**, N8, 171—88; РЖХим., 1954 ,N2, 12604; Geochim. et Cosmochim. acta, 1952, **2**, 283—99; C. A., 1953, **47**, N3, 1012h; Ahrens, U. S. Geol. Survey Bull., 1951, N980, 53—57; C. A., 1952, **46**, N22, 11009c; Yamasaki, Iida, Ykoi, J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 1956, **3**, N1, 56—64; РЖХим., 1957, N1, 733; Wager, Mitchell, Geochim.

et Cosmochim. acta, 1953, 3, N5, 217—23; РЖХим., 1954, N4, 16172; Mohr, Mineral. Mag., 1956, **31**, N235, 319—27; РЖХим., 1957, N18, 44329; Барабанов, ДАН СССР, 1957, N14, 876—79; РЖХим., 1958, N2, 4173; Горошников, Геолог. журн., 1956, 16, N3, 83—86; РЖХим., 1957, N10, 34218; Vickers, Geol. Survey Bull., 1956, N1042, 25—44; РЖХим., 1957, N12, 40920; Герасимовский, Геохимия, 1956, N5, 61—74; РЖХим., 1957, N14, 47730; Лучицкий, ДАН СССР, 1947, **55**, 49—52; C. A., 1951, **45**, N21, 9430; Show, Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, N12, 1151—66, 1167—82; РЖХим., 1956, N20, 64753; Francis, Geol. Mag., 1955, **2**, N6, 433—47; РЖХим., 1958, N8, 24579; Сагпаев, Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, N3, 3—14; РЖХим., 1958, N11, 35731; Коган, Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР, сб. М. ГГТИ, 1957, 231—34; РЖХим., 1958, N20, 67148; Hutten. Am. Mineralogist, 1957, **42**, N5—6, 342—53; РЖХим., 1958, N7, 20984; Fawley, James. Econ. Geol. 1955, **50**, N6, 585; РЖХим., 1957, N22, 71403.

233. Соболева, Пудовкина, Минералы урана. ГГТИ, М. 1957; Wolker. Osterwald, Econ. Geol., 1956, 51, N3, 213—22; РЖХим., 1957, N8, 26555; Emerson, Wright, Am. Mineralogist, 1957, 42, N3—4, 222—39; РЖХим., 1958, N8, 24594; Крылов, Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, **7**, 200—08; РЖХим., 1957, N23, 74209; Kuroda, J. Chem. Phys., 1956, **25**, N6, 1295—96; РЖХим., 1957, N16, 54182; Umamaheswararao. Krishnaswamy, J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15**, N9, 401—02; РЖХим., 1957, N7, 22339; Rogrugues, Branco, Rev. Escola minas, 1957, **21**, N1, 18—21; РЖХим., 1958, N12, 39227; Permingeat, C. A., 1953, 47, N10, 48099; Parga-Pondal, Perez-Mateos, C. A., 1953, **47**, N10, 4806g; Van Wembeke, РЖХим., 1957, N8, 26528; Жирова, Зыков, Тугаринов, Геохимия, 1957, N7, 592—99; РЖХим., 1958, N12, 39244.

234. Бобровник, Вопросы минер. осадоч. образований, 1954, кн. 1, 49—57.

235. Козлов, Геохимия, 1957, № 1, 46—56; РЖХим., 1957, № 24, 76879.

236. Butler, Geochim. et. Cosmochim., acta, 1957, **12**, N3, 190—94.

237. Герасимовский, Туранская, Геохимия, 1957, № 4, 334—36; РЖХим., 1958, № 6, 17392.

238. Семенов, Геохимия, 1957. № 7, 626—37; РЖХим., 1958, № 14, 46260.

239. Murata, Rose, Carron, Glass. Geochim et Cosmochim. acta, 1957, **11**, N3, 141—61; РЖХим., 1957, N24, 76867.

240. Neysa, Pey, Am. Mineralogist, 1954, **39**, N1, 2.

241. Вайнштейн, Туранская, Геохимия, 1956, № 2, 36—56; РЖХим., 1958, № 7, 20964.

242. Вайнштейн, Тугаринов, Туранская, ДАН СССР, 1956, **106**, № 4, 691—92; Геохимия, 1956, № 2, 36—56; РЖХим., 1957, № 9, 30354; 1958, № 7, 20964.

243. Murata, Rose, Carron, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, 4, N5, 292—300; РЖХим., 1955, N13, 26040.

244. Peatrie, Rogers, Spectrochim. Acta, 1957, 9, N4, 307—22; РЖХим., 1958, N7, 21165.

245. Поликарпова, Атом. энергия, 1956, № 3, 132—34; РЖХим., 1957, № 1, 710; Кузьменко, Казакова, ДАН СССР, 1955, 100, № 6, 1159—60; РЖХим., 1956, № 4, 9635; Семенов, Бурова, ДАН СССР, 1955, 101, № 6, 1113—16; РЖХим., 1956, № 4, 9638.

246. Minami, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, N. F., 1935; см. также [202].

247. Виноградов, Геохимия, 1956, 1, № 1, 1; Закономерности распредел. хим. элементов в земной коре, Изд. МГУ, 1955.

248. Ноддольдс, Митчелл, Сб. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, 1952, 294—366.

249. Rankama, Sahama, Geochimistry, Chicago, 1952.

250. Герасимовский, Сб. Редкоземельные элементы, Изд. АН, М. 1958.

251. Гольдшмидт, Петерс, Сб. статей по геохимии ред. эл. М.—Л. 1938, 53—72.

252. Sahama, Vähätalo, Veikko, C. r. de la Soc. Geol. Finlande, 1941, **14**, 50.

253. Pinson, Ahrens, Franck, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, 4, 251.
254. Wager, Mitchell, Geochim. et Cosmochim. acta, 1951, 1, N3, 129; Min. Mag., 1943, **26**, N180, 283—96.
255. Kvalheim, Stock, Spectrochimica Acta, 1939, 1, 221.
256. Nockolds, Mitchell, Trans. Royal. Soc. ofedinburgh., 1944—48, Session, **61**, 11; см. также [248].
257. Nockolds, Allen, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, **4**, N3, 105—43.
258. Wagner, Mitchell, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, **3**, N5, 217—24.
259. Fairbairn, Ahrens, Gorfinkle, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, **3**, N1, 34—47.
260. Show, Bull. Am. Geol. Soc., 1954, **65**, N12, 1151—83.
261. Young, Bull. Am. Geol, Soc., 1954, **65**, N2, 2 и 1329.
262. Tongeren, On the occurence of rarer elements in the Netherlands East Indies, Amsterdam, 1938.
263. Ahrens, Geochim et Cosmochim, acta, 1954, 6; 121; U. S. Geol. Surv. Bull., 1951, 980, 53—57.
264. Butler, Geochim. et Cosmochim. acta, 1953, 4, N4, 157—79; 1954, **6**, N5, 6, 268—82.
265. Hotz, Bull. Geol. Soc. Am., 1953, **64**, 675.
266. Гольдшмидт, Сб. статей по геохимии редких элементов, ГОНТИ, М.—Л., 1938, 41—53.
267. Гольдшмидт, Сб. статей по геохимии редких элементов, ГОНТИ, М.—Л., 1938, 7—38.
268. Семенов, Барицкий, Геохимия, 1958, № 4, 314 — 33.
269. Семенов, Геохимия, 1958, № 5, 452—61.
270. Борисенко, Лизунов, Геохимия, 1958, № 3, 222—27 и № 6, 582—85.
271. Борисенко, Сб. Вопросы минерал. геохим. генезиса редкомет. месторождений, 1958, № 2, 130—33.
272. Leutwein, Freiberger Forschungsh., 1951, H. 8.
273. Коленов, Геохимия, 1958, № 2, 130—33.
274. Гаврилова, Туранская, Геохимия. 1958, № 2, 124—29.
275. Менделеев, сочинения, т. 1, ОНТИ, Ленинград, 1937.
276. Вайнштейн, Сидоренко, Тугаринов, Туранская, Геохимия, 1958, № 3, 245—47.
277. Сахама, Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1952, 228—94; см. также 172.
278. Вагер, Митчел, Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1952, 169—82; см. также 254.
279. Брей, Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1952, 110—53; Bray, Bull. Geol. Soc. America, 1942, **53**, N5, 765—814.
280. Джафф, Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, сб. статей, Изд. ИЛ. М., 1952, 85—105; Jaffe, Am. Min., 1951, **36**; N1—2, 133—55.
281. Левин, Козловская, Старкова, Метеоритика, 1956, вып. 14, 38—53.
282. Вернадский, Изв. Акад. Наук, 1908, 1273—74.
283. Академик А. Е. Ферсман, избранные труды, т. V, изд. АН СССР, М., 1959, 125—126, 197—198, 267—275.
284. Вернадский, ДАН СССР, **А**, **79**, N2, 35—38.

ГЛАВА VII

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МОНАЦИТОВОГО ПЕСКА

Монацит $(Ce)PO_4$ — один из наиболее важных в промышленном отношении минералов р. з. элементов. Он встречается главным образом в виде россыпей монацитового песка. В состав монацитового песка кроме кремнезема и монацита входят: ильменит, рутил, роговая обманка, гранат, циркон и многие другие минералы.

Монацит представляет собой мелкие зерна от желтого до красно-коричневого и даже черного цвета, уд. вес 5—5,2. Содержание окислов р. з. элементов в монаците достигает 60%. Кроме того, он содержит от 1 до 20% двуокиси тория. Поэтому одновременно служит исходным сырьем в производстве тория.

Монацит очень устойчив: разлагается полностью концентрированной серной кислотой при температуре свыше 200°С довольно медленно, и при сплавлении со щелочами или концентрированными растворами щелочей.

Так как монацит входит в состав монацитового песка, который содержит и другие минералы, то добыча его включает механическое и гидравлическое обогащение, которое достаточно эффективно благодаря значительному удельному весу минерала. Слабомагнитные свойства монацита позволяют с успехом использовать методы магнитной сепарации для окончательного обогащения минерала при получении концентратов с высоким его содержанием.

Прежде всего рассмотрим характер операций, применяемых при получении монацитового концентрата из россыпей монацитового песка, затем разберем технологические приемы разложения монацитовых концентратов и, наконец, получение соединений тория и р. з. элементов из растворов, содержащих фосфорную кислоту.

Получение монацитового концентрата

По описанию Пятнова [1], получение монацитового концентрата производится следующим образом. Прежде всего в разрабатываемой россыпи снимается слой пустой породы, который идет в отвал. Пески транспортируют к промывной установке, где они выгружаются в бункеры у шлюзов. Через люк бункера они поступают на грохот первого шлюза. Чтобы увеличить сползание песка вниз бункеров, в них подается вода, смачивающая пески.

Расход воды соответствует приблизительно 10—12 $м^3$ на промывку 1 $м^3$ песка.

На грохоте первого шлюза с диаметром отверстий 3 *см* отделяется крупная галька, а мелочь попадает на дно шлюза и уносится водой вниз. Затем вода с породой попадает на грохот второго шлюза с диаметром отверстий в 1 *см*, где происходит отделение более мелкой гальки. Со второго шлюза промываемая порода поступает последовательно на третий, четвертый и пятый шлюзы, между которыми грохота не устанавливаются.

В каждом шлюзе имеются плинтусы высотой 10 *см*, расположенные через 0,6 *м* друг от друга. Чтобы избежать слеживания и уплотнения песков, оседаемых между плинтусами, при промывке осуществляется непрерывное перебуторование материала.

Размеры шлюзов: длина первого шлюза 3 *м*, ширина 0,7 *м* и угол наклона 6°; длина второго шлюза 3 *м*, ширина 0,7 *м*, угол наклона 4°; длина третьего шлюза 5 *м*, ширина 0,8 *м*, угол наклона 5°; длина четвертого шлюза 5 *м*, ширина 0,9 *м*, угол наклона 5° и длина пятого шлюза 5 *м*, ширина 0,9 *м*, угол наклона 6°.

Последний шлюз заканчивается деревянным желобом — подшлюзником, по которому идет снос легкой фракции в отвал. Подшлюзник подает смытую породу в уловитель, состоящий из трех шлюзов с плинтусами.

Размеры этих шлюзов: длина 3—5 *м*, ширина 0,7—0.8 *м* и угол наклона 4—5°.

Через уловитель проходит весь легкий материал, сносимый с шлюзов водой (более мелкие фракции монацита). Часть смытого монацита остается на уловителе.

Грубый монацитовый концентрат, получаемый на шлюзах, содержит большое количество легкой фракции и для дальнейшего отделения ее поступает на доводочный вашгерд. Вашгерд представляет собой широкий мелкий ящик 2 *м* длиной и 1,2 *м* шириной. Его угол наклона 9°. В головной части вашгерда имеется перегородка, через которую широкой струей поступает в вашгерд вода. Ширина этой струи воды равна ширине вашгерда. В головной части вашгерда помещается снятый со шлюзов концентрат, который сносится струей воды вниз, обслуживающий же вашгерд промывальщик все время подгребает его гребками вверх. Такая обработка концентрата приводит к удалению легких частиц и

песка в хвосты, тогда как на вашгерде остается монацитовый концентрат, который может содержать до 40—50% монацита при небольшом количестве других тяжелых шлиховых минералов. Если в монаците содержатся в значительном количестве другие тяжелые минералы — ильменит, гранат и прочие, доводка на вашгерде не обеспечивает их отделения.

Полученный концентрат далее высушивается и поступает на сильный электромагнитный сепаратор, где получается 85—90%-ный монацитовый концентрат.

Небольшая часть монацита попадает в другие электромагнитные фракции и в неэлектромагнитный остаток. Поэтому электромагнитные фракции с небольшим содержанием монацита поступают на вторую переочистку на электромагнитном сепараторе, а неэлектромагнитная часть поступает для промывки и отделения монацита в лотке. Полученный на лотке монацит добавляется к основному концентрату.

Схема электромагнитного сепаратора представлена на рис. 15.

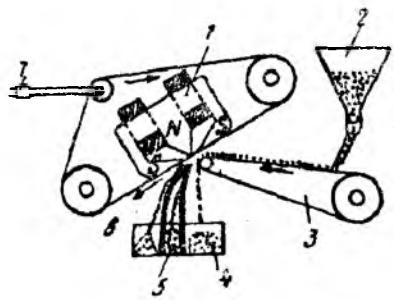


Рис. 15. Схема электромагнитного сепаратора:

1. Электромагнит. 2. Бункер. 3 и 6 Транспортеры. 4. Немагнитная фракция. 5. Магнитная фракция. 7. Оттяжка двигающего магнитные фракции транспортера.

Сухой промежуточный концентрат из бункера поступает на ленточный транспортер, который передвигает его к электромагниту. В конце ленточного транспортера промежуточный концентрат попадает в электромагнитное поле. Электромагнитные и слабоэлектромагнитные частицы притягиваются магнитом и передвигаются другим транспортером, а немагнитные частицы ссыпаются в хвосты.

Монацит концентрируется в средней магнитной фракции, которая может быть пущена на переочистку с целью получения богатого монацитом концентрата. Возможна переочистка и крайних фракций, если они содержат еще некоторое количество монацита.

Переработка монацитового концентрата

Монацитовый концентрат прежде всего подвергается разложению. С этой целью концентрат измельчается в шаровой мельнице до 100 *меш*, но не более, так как частицы, не удерживаемые ситом в 200 *меш*, реагируют неполно [2]. Подготовленный концентрат вносят в нагретую до 200—240°С концентрированную серную кислоту, взятую в таком же или двойном по весу количестве от веса монацита. Процесс разложения ведется в чугунных котлах с электрическим и газовым обогревом. Разложение протекает довольно легко и может быть закончено через 3—4 часа, когда масса будет белой и тестообразной или кашицеобразной. Охлажденную после разложения массу переносят в освинцованный, эмалированный или гуммированный реактор, в который залита холодная (ледяная) вода. Количество воды должно быть примерно в 20 раз больше, чем объем разложенной массы. Для ускорения процесса выщелачивания, как и при разложении концентрата, масса в реакторе тщательно перемешивается, причем поддерживается температура не выше 14°С путем прибавки льда.

При указанном разбавлении в раствор переходят сульфаты тория и р. з. элементов. В нерастворимом состоянии остаются кремневая кислота, часть монацита, часть ильменита, метатитановая кислота, рутил, циркон и другие минералы. Раствор отделяют от осадка фильтрованием, и его дальнейшая обработка состоит в сильном разбавлении, в нейтрализации избыточного количества серной кислоты аммиаком. При этом выпадает фосфат тория с большей или меньшей в зависимости от нейтрализации или разбавления примесью р. з. элементов. Р. з. элементы, фосфаты которых более растворимы, чем фосфат тория, остаются в растворе и отделяются фильтрацией или центрифугированием от фосфата тория. Для освобождения фосфата тория от увлекаемых р. з. элементов повторяют осаждение дважды или трижды, после чего торий осаждается после растворения фосфата в соляной кислоте из слабосолянокислого раствора щавелевой кислотой.

Выделение р. з. элементов из сернокислых растворов может быть проведено различными методами. Первоначально для этого использовалась щавелевая кислота, насыщенный раствор которой прибавляют к сернокислому раствору сульфатов р. з. элементов. Осадку оксалатов дают отстояться, фильтруют и промывают.

В последние годы все шире и шире начинают использовать для выделения р. з. элементов из раствора разложенного монацита после удаления фосфата тория осаждение в виде двойных сульфатов [2, 3]. Для этого раствор нейтрализуют едким натром и отфильтровывают осевшие двойные сульфаты.

Для получения окислов р. з. элементов разлагают двойные сульфаты едким натром [85], причем в раствор переходит сульфат

натрия, а гидроокиси р. з. элементов остаются в осадке. Гидроокиси могут быть использованы для получения любой соли р. з. элементов.

Кроме указанных двух способов выделения р. з. элементов из раствора, содержащего фосфорную кислоту, существуют и другие методы, известные главным образом по патентной литературе. Согласно патентной литературе, сульфаты, свободные от фосфорной кислоты, могут быть выделены при нагревании насыщенных на холоду растворов [4] и обработкой растворов спиртами и кетонами [5] и рядом других методов [6].

В работе 1949—1951 годов нами проведено сравнительное исследование выделения сульфатов р. з. элементов, свободных от фосфорной кислоты, осаждением двойных сульфатов из маточных растворов разложенного серной кислотой концентрата монацита, нагреванием растворов, насыщенных при охлаждении льдом, и обработкой этиловым спиртом. В результате сопоставления этих трех вариантов удалось показать, что осадки сульфатов, полученные кипячением сульфатных растворов, наиболее богаты по содержанию окислов р. з. элементов. К недостаткам этого варианта относится прежде всего отсутствие полноты выделения сульфатов р. з. элементов из раствора при единичной операции. Однако этот недостаток не отражается в конечном итоге на выходе сульфатов, так как получаемый раствор используется для следующего растворения новой порции разложенного концентрата.

Существенным затруднением при осуществлении этого варианта в промышленных условиях является появление при кипячении явления инкрустации сульфатов на греющих поверхностях аппаратуры, которое, как нам удалось показать в работе того же периода, можно избежать подбором концентрации серной кислоты в растворе.

Вариант осаждения спиртом имеет преимущества перед остальными вариантами в том, что при осуществлении его происходит почти полное осаждение сульфатов при однократной операции. Вариант выделения в виде двойных сульфатов удобен тем, что конечным продуктом являются гидроокиси или окислы р. з. элементов, которые могут быть переведены в нужные соединения при растворении в соответствующей кислоте. Неполное осаждение всех сульфатов р. з. элементов и наличие в осадке балласта — сульфата натрия — относится к основным его недостаткам. При выделении по этому варианту, как правило, тяжелые р. з. элементы теряются.

Наиболее загрязненными фосфорной кислотой оказались осадки при осаждении р. з. элементов в виде двойных сульфатов ($\sim 1{,}5\%$ P_2O_5) и менее всего — осадки сульфатов р. з. элементов, выделенных кипячением раствора ($\sim 0{,}3\%$ P_2O_5).

Если сернокислотный метод разложения монацита уже широко используется, щелочные методы переработки монацита сплавле-

нием с едким натрием [8] или с содой [9] и обработкой раствором едкого натрия [10] с отделением фосфора в виде среднего фосфата натрия начинают привлекать к себе внимание в последнем десятилетии [11]. Они нашли промышленное применение в США, Индии и Бразилии [11, 12].

По технологической схеме, принятой в США, тонко измельченный (95,5%—325 *меш*) монацитовый концентрат разлагают 45%-ным раствором едкого натрия (около 150% от веса концентрата) при 130—140°, осадок гидроокиси растворяют в соляной кислоте, частичной нейтрализацией раствора осаждают торий и из фильтратов дополнительной нейтрализацией выделяют гидроокиси р. з. элементов. Маточные щелока, содержащие средний фосфат натрия, упаривают, и кристаллы фосфата отделяют, а раствор остаточного едкого натрия используют для следующих операций.

Меерсоном с сотрудниками [11] с целью интенсификации процесса, а также отказа от предварительного тонкого измельчения монацитового концентрата и уменьшения расхода едкого натрия был использован метод разложения в обогреваемой шаровой мельнице, которая использовалась ими для переработки вольфрамовых концентратов [6]. Как показали опыты, сокращение расхода едкого натрия до 75—80% от веса концентрата может быть достигнуто при использовании двухстадийной обработки, которая заключается в следующих операциях. В первой стадии проводят разложение монацитового концентрата в течение четырех часов при расходе 75% едкого натрия от веса сырья. Осадок гидроокиси растворяют в соляной кислоте, нерастворимые остатки от нескольких загрузок концентрата объединяют и подвергают повторной обработке во второй стадии раствором едкого натрия с расходом его в количестве 150% от веса остатков. Разложение при этом проходит практически полностью. Щелок от вторичного разложения может быть использован для следующего первичного разложения концентрата. Щелочные растворы могут быть также упарены для кристаллизации среднего фосфата натрия, а раствор едкого натрия возвращен в операцию разложения.

Из методов сухой обработки монацита предложены методы термического разложения в присутствии добавок. По предложению Александрова, монацит может хлорироваться в присутствии восстановителя при добавке хлористого калия. Дальнейшая переработка продукта хлорирования продолжается по какому-либо подходящему способу [7]. Предложен также способ, состоящий в том, что монацит смешивается с коксом, известью и полевым шпатом и смесь накаливается в электрической печи до прекращения возгонки фосфора. Массу затем охлаждают водой; причем выделяется ацетилен за счет взаимодействия карбида кальция с водой. Масса становится порошкообразной и легко разлагается соляной кислотой, причем р. з. элементы переходят в раствор [13, 14].

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АПАТИТА И НЕФЕЛИНА

Наличие р. з. элементов в природных фосфатах (см. стр. 114—117) побудило Вольфковича совместно с его учениками (Логинова, Белопольский и др.) в Институте удобрений и инсектофунгисидов им. Самойлова разработать метод выделения концентратов р. з. в ходе получения фосфорных удобрений.

Так как апатиты в производстве фосфорных удобрений могут быть разложены серной, соляной или азотной кислотой, то в соответствии с этим предложено несколько схем переработки. Кратко остановимся на двух способах переработки: при сернокислотном разложении и разложении азотной кислотой. Второму способу, как более важному и прогрессивному, уделим несколько большее внимание.

Получение концентрата р. з. элементов при сернокислотном разложении апатитов

Для разложения 2 *кг-мол.* апатита $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2$ берут 10 *кг-мол.* H_2SO_4 и полученную жидкую фазу (раствор фосфорной кислоты) отделяют от фосфогипса и неразложенного остатка. На 2,64 *т* апатитового концентрата затрачивается 2,41 *т* H_2SO_4.

Разложение осуществляется в системе из нескольких смесителей—экстракторов, соединенных перетоками и расположенных каскадно (ступенчато). Экстракторы—чаны с лопастными мешалками. В первый чан непрерывно вводится измельченный апатит или фосфоритная мука, серная кислота (от 75 до 95 %) и раствор разбавления (циркулирующая H_3PO_4). Таким образом пульпа проходит последовательно из одного чана в другой и, растворяясь, образует раствор фосфорной кислоты и осадок гипса. Продолжительность контакта реагентов составляет 3—5 часов. Отношение *ж:т* в пульпе от 2:1 до 3:1. Температура раствора в экстракторах за счет экзотермичности процесса достигает 70—90°С.

Отделение раствора фосфорной кислоты от фосфогипса производится на барабанных вакуум-фильтрах или центрифугах.

При разложении апатита серной кислотой, по данным Вольфковича и Логиновой [15, 16], 20—40% р. з. элементов переходит в раствор; остальные 60—80% их остаются в фосфогипсе, изоморфно замещая кальций (в виде фосфатов или фторидов).

Содержание р. з. элементов в фосфорной кислоте (10—12% P_2O_5) достигает 0,03—0,14%. Указанными исследователями изучены условия выделения их при преципитировании этой кислоты известковым молоком или $CaCO_3$ после предварительного обесфторивания в виде кремнефторида натрия при добавке хлористого натрия.

Нейтрализацию фосфорной кислоты проводят таким образом, чтобы нейтрализовать первый ион водорода фосфорной кислоты на 70—90%. При таких условиях нейтрализации в осадок в виде

фосфатов переходит от 50 до 75% р. з. элементов, содержащихся в кислоте. Полнота выделения р. з. элементов в осадок фосфатов зависит, как следует из рис. 16, от концентрации фосфорной кислоты [16]. Осаждающиеся фосфаты р. з. элементов отделяют фильтрованием от маточного раствора и промывают декантацией. Сухой остаток, получаемый при этом, содержит от 6 до 15% окислов р. з. элементов и является полупродуктом для переработки во фториды р. з. элементов.

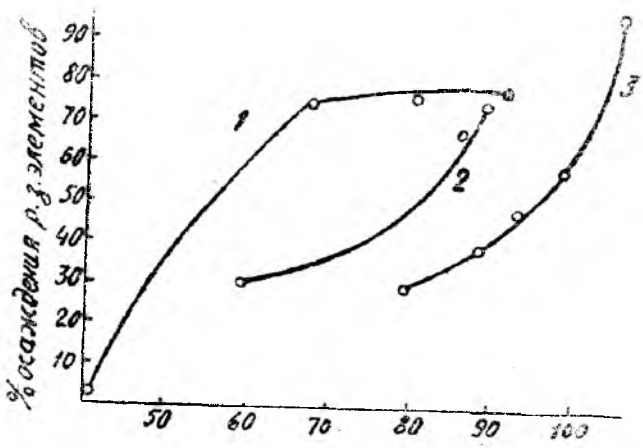


Рис. 16. Кривые растворимости фосфатов р. з. элементов

1 —При концентрации P_2O_5 16—21%; *2* —При концентрации P_2O_5 10,5—12%; *3* —При концентрации P_2O_5 6,5—9%.

Для получения фторидов осадок растворяют в соляной кислоте и при последующем осаждении аммиаком, содой или едким натром получают концентрат, содержащий 25% окислов р. з. элементов. Этот концентрат растворяют в соляной кислоте и осаждают фториды плавиковой кислотой.

Усреднение фосфорной кислоты аммиаком дает лучшие результаты по сравнению с усреднением известью и карбонатом кальция: степень осаждения достигает 80—85% и содержание окислов р. з. элементов в осадке достигает 20—24%. Возможно выделение р. з. элементов в осадок на 100%, но концентрация их в осадке снижается до 3—5%.

При усреднении фосфорной кислоты содой получаются осадки с содержанием 24% окислов р. з. элементов при степени осаждения 75—80%.

Выделение р. з. элементов из фосфогипса может быть осуществлено по реакции:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3.$$

При этом р. з. элементы переходят в виде карбонатов в осадок,

из которого могут быть переведены в раствор растворением в азотной кислоте при одновременном получении нитрата кальция. Выделение их из раствора может быть проведено осаждением аммиаком.

Получение концентрата р. з. элементов при азотнокислом разложении апатита

Разложение апатита азотной кислотой является наиболее рациональным, так как при этом образуются продукты, которые могут быть полностью использованы в виде концентрированных удобрений [17]. Ввиду большой практической ценности по вопросу разложения апатита азотной кислотой указанными авторами с рядом других сотрудников научного института удобрений и инсектофунгисидов проводилось всестороннее исследование, в результате которого предложена производственная схема, представленная на рис. 17.

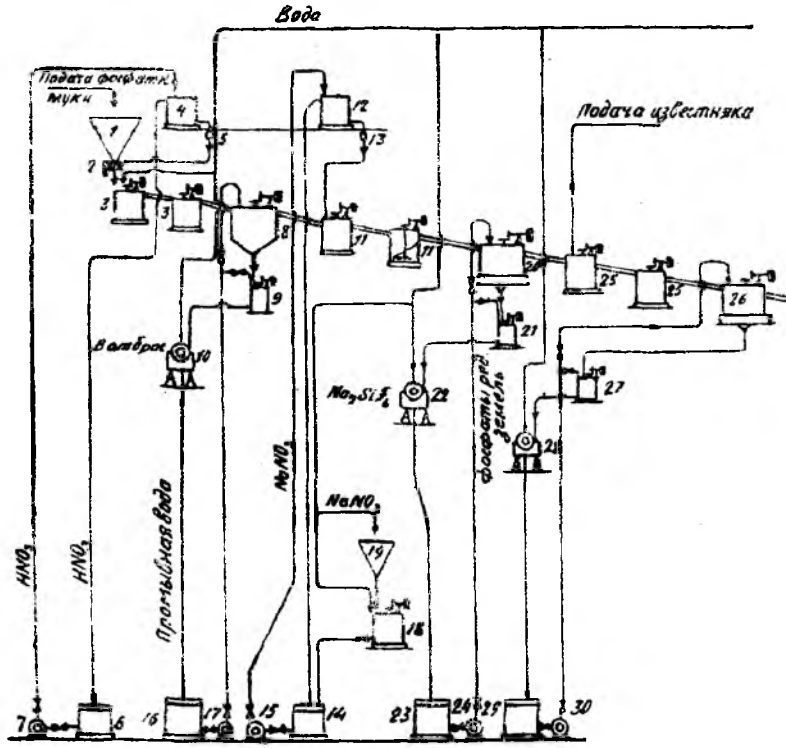


Рис. 17. Производственная схема переработки апатита с выделением фосфатов р. з. элементов.

Апатит из бункера *1* с помощью питателя *2* дозируется в реактор для разложения *3*, изготовленный из спецстали марки ЭЯ-1Т. Параллельно в реактор *3* поступает 50%-ная азотная кислота из напорного бака *4* через дозер *5*. Азотная кислота в напорном баке *4* пополняется непрерывно из хранилища *6* посредством насоса *7*.

Нерастворимый остаток разложенного апатита отделяется декантацией в декантере *8*, сгущенная пульпа поступает в бачок *9* для промежуточного взмученного нерастворимого остатка и идет на вакуум-фильтр *10*, где отфильтровывают и промывают водой шлам, который отбрасывается. Промывная вода фильтра *10* собирается в бак *16* и возвращается насосом *17* в декантер *8*.

Из маточного раствора (от нерастворимого остатка) в реакторах *11* осуществляется выделение фтора в виде кремнефторида натрия при добавке нитрата натрия. Нитрат натрия из бункера *19* поступает в бак-растворитель *18*, в котором получают раствор нитрата натрия. Этот раствор самотеком стекает в буферный бак *14* и насосом *15* перекачивается в напорный бак *12*, из которого самотеком через дозер *13* идет на смешение в реактор *11*.

Осадок кремнефторида натрия, образующийся в реакторах *11*, отделяется от раствора декантацией в декантере *20*. Сгущенный в декантере осадок Na_2SiF_6 взмучивается в баке *21* и поступает на вакуум-фильтр *22*, где он полностью отделяется от маточной жидкости и промывается водой. Маточный раствор и промывные воды фильтра *22* собираются в сборник *23*, откуда насосом *24* снова возвращаются в декантер *20*.

Для выделения фосфатов р. з. элементов фильтрат от кремнефторида натрия в реакторах *25* обрабатывается суспензией известняка в таком количестве, чтобы нейтрализовать первый водородный ион фосфорной кислоты на 40—45% при температуре 50—60°С. Осадок фосфатов р. з. элементов отделяется от раствора декантацией в декантере *26* и сгущенная пульпа, предварительно взмученная в баке *27*, попадает на барабанный вакуум-фильтр *28*, где осадок промывается водой. Маточный раствор и промывные воды фильтра *28* собираются в сборнике *29* и насосом *30* возвращаются в декантер *26*. Раствор из декантера *26* идет на преципитирование.

Фосфаты редких земель начинают выпадать при нейтрализации первого иона водорода на 15—20%. С повышением степени нейтрализации до 50—60% выделяется 70—80% всех р. з. элементов, находящихся в растворе.

Количественная сторона всех описанных выше операций может быть наглядно представлена на основе баланса процесса разложения апатита азотной кислотой с выделением фтора и р. з. элементов схемой (рис. 18), заимствованной у Вольфковича, Белопольского и Логиновой [18].

При получении «азофоска» до разработки описанной схемы Вольфковичем, Логиновой и Поляк [19] была предложена следующая схема переработки апатита (рис. 18).

Как видно из схемы (рис. 18), флотируемый апатит разлагается 58%-ной азотной кислотой. В процессе разложения для осаждения Na_2SiF_6 вводится 17% раствор нитрата натрия. Неразложившийся остаток в смеси с Na_2SiF_6 отделяется от раствора декантацией, отмывается водой. Маточный раствор усредняется ам-

аммиаком до pH 2 или 2,5 для осаждения р. з. элементов. Осадок фосфатов р. з. элементов, являющийся концентратом, отделяется от раствора декантацией и идет на получение фторидов р. з. элементов. Получающийся гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ обработкой 40% раствором $(NH_4)_2CO_3$ превращается в $CaCO_3$.

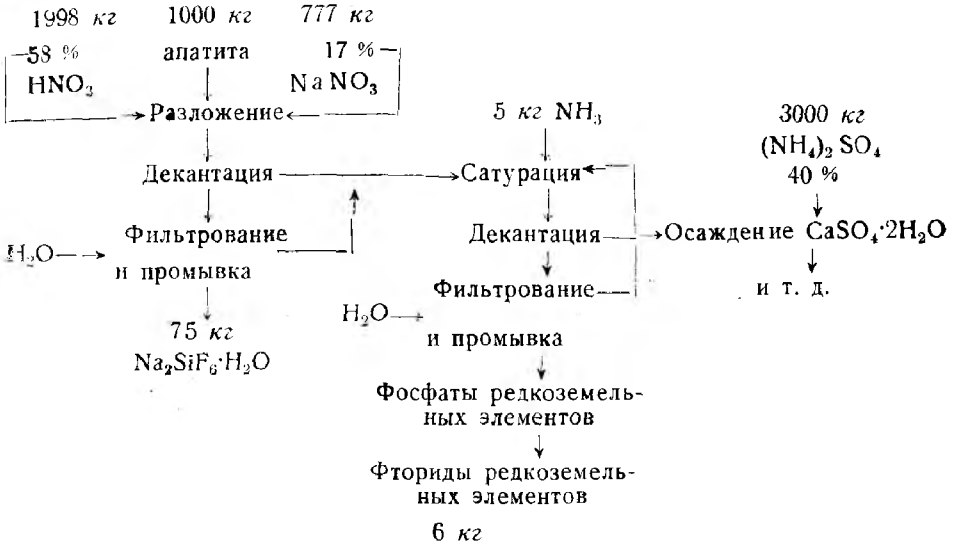


Рис. 18 Схема получения „азофоска" методом азотнокислой переработки апатита.

Схема азотнокислой переработки апатита, разработанная в лабораторных масштабах в Ломоносовском институте Академии наук СССР, с получением фторидов р. з. элементов, азотнокислого кальция и фосфата аммония представлена на рис. 19.

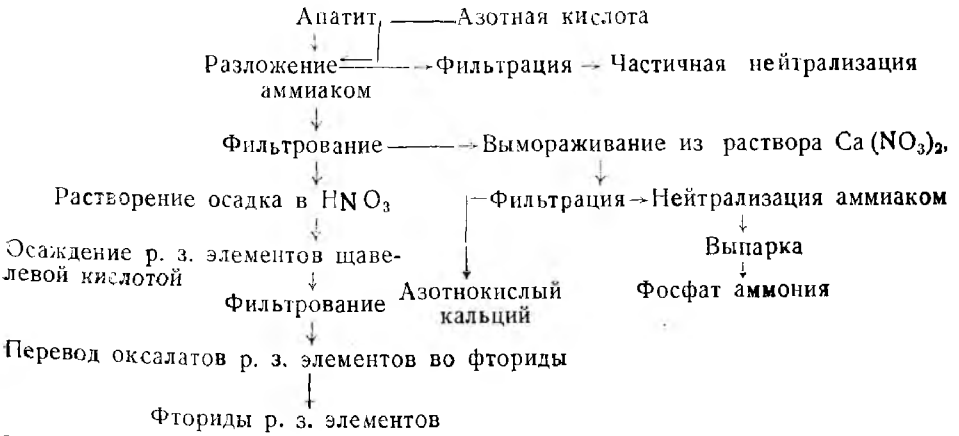


Рис. 19. Схема производства азотнокислой переработки апатитов Ломоносовского института Академии наук СССР [20].

Обе последние схемы не проверены в полузаводских масштабах и не имеют принципиального отличия от первой. В последней схеме выделение р. з. элементов усложнено за счет выделения оксалатов. Этот момент безусловно увеличивает стоимость конечного продукта — фторидов р. з. элементов.

По данным последних лет [21], наибольшее количество р. з. элементов переходит в раствор при разложении апатита 20%-ной азотной кислотой при стехиометрическом соотношении. Раствор, полученный при этих условиях, подвергают обесфториванию и затем нейтрализируют газообразным аммиаком в смеси с воздухом (1:1). На содержание р. з. элементов в осадке при этом оказывает существенное влияние величина pH. В осадке, полученном при pH 2, содержится 5,1% и при pH 0,4—37,25% суммы р. з. элементов. Выход осадка и концентрация р. з. элементов в осадке обратно пропорциональны друг другу. Осаждение при pH 1,2 оптимально и приводит к получению осадков, которые растворяют в соляной кислоте и из раствора выделяют оксалаты. Прокаленные при 900—1000°С оксалаты дают окислы состава (%):

CeO_2	$(La, Pr, Nd)_2O_3$	CaO	Fe_2O_3	SiO_2
56,14	36,26	4,2	1,1	1,2

Растворение этого осадка в соляной кислоте и осаждение аммиаком приводит к получению суммы окислов р. з. элементов, содержащих 99,8% TR_2O_3.

Для получения р. з. элементов из апатита Постников [22] предлагает разложение проводить фосфорной кислотой. Остаток после разложения он использует для выделения р. з. элементов обычными способами.

Получение р. з. элементов из хибинского апатита может быть выполнено по разработанному в Чехословакии методу, который описан в 1957 году [23]. Апатитовый концентрат разлагают при 50° азотной кислотой (уд. вес 1,49) при расходе 1 *л* азотной кислоты на 1 *кг* концентрата. Раствор отделяют от неразложившегося остатка фуговкой и кипятят его с нитратом натрия для осаждения кремнефторида натрия. Осадок кремнефторида отфуговывают и в маточном растворе осаждают р. з. элементы нейтрализацией газообразным аммиаком, смесь которого с воздухом барботирует через раствор до pH 2,5. После двадцатичасового стояния осадок промывают декантацией, центрифугируют, промывают горячей водой и сушат при 110°С.

Полученный осадок фосфатов растворяют в концентрированной соляной кислоте и осаждают р. з. элементы при pH 2—2,5 в виде оксалатов. Оксалаты прокаливают при 900° и получают окислы р. з. элементов.

Для выделения р. з. элементов Френкель [24] предлагает разлагать нефелины азотной кислотой при 90—95°. После охлажде-

ния он сухую массу смешивает с 30%-ным NaOH, разбавляет десятикратным количеством воды. Раствор отделяет фильтрованием и промытый остаток использует для выделения р. з. элементов обычным способом.

ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЛОВЧОРРИТА

Ловчоррит — фтористый метатитаносиликат сложного состава, легко разлагается кислотами. Распространен в Хибинских тундрах. Содержание окислов р. з. элементов достигает 13—18% и двуокиси тория около 0,5% (см. стр. 50—52).

Наличие крупного месторождения ловчоррита в Хибинских тундрах поставило перед нашими учеными задачу о разработке методов его переработки с целью получения концентратов ловчоррита и их переработки на фториды р. з. элементов. Последняя задача была успешно разрешена Заозерским и Процеровым [25], которыми предложено несколько вариантов кислотного разложения ловчоррита и схема выделения р. з. элементов из разложенного ловчоррита.

Обогащение ловчоррита

Так как среднее содержание р. з. элементов в ловчорритсодержащей горной породе составляет около 1%, руда подвергается предварительному обогащению. Основными составляющими руды являются минералы: полевой шпат, эгирин, апатит, нефелин и ловчоррит.

Руда после предварительного дробления на дробилке Блека и Саймонса (см. рис. 20) [20, 31] измельчается до величины зерна в 1 *мм*, подвергается грохочению и мокрой магнитной сепарации. Магнитная фракция, состоящая из минералов с магнитными свойствами (главным образом эгирина), идет на пересепарацию и в отвал. Получаемая при магнитной сепарации немагнитная фракция подвергается сгущению, классификации и апатитовой флотации.

В результате апатитовой флотации образуется апатитовая фракция, которая идет в отвал, и ловчорритовая фракция, подвергаемая дальнейшей флотации. При этом получается обогащенный ловчорритом концентрат и хвосты. Ловчорритовый концентрат после трех перечисток содержит 5—5,5% р. з. элементов и используется для промышленной переработки на фториды р. з. элементов.

Переработка ловчорритового концентрата

Сернокислотное разложение ловчорритового концентрата производится Заозерским и Процеровым по следующей схеме [25].

При нейтрализации растворов разложенного серной кислотой ловчоррита до pH 2,5—3,0 в основном выделяется в осадок титановая кислота, при pH 4, когда метилоранж принимает золо

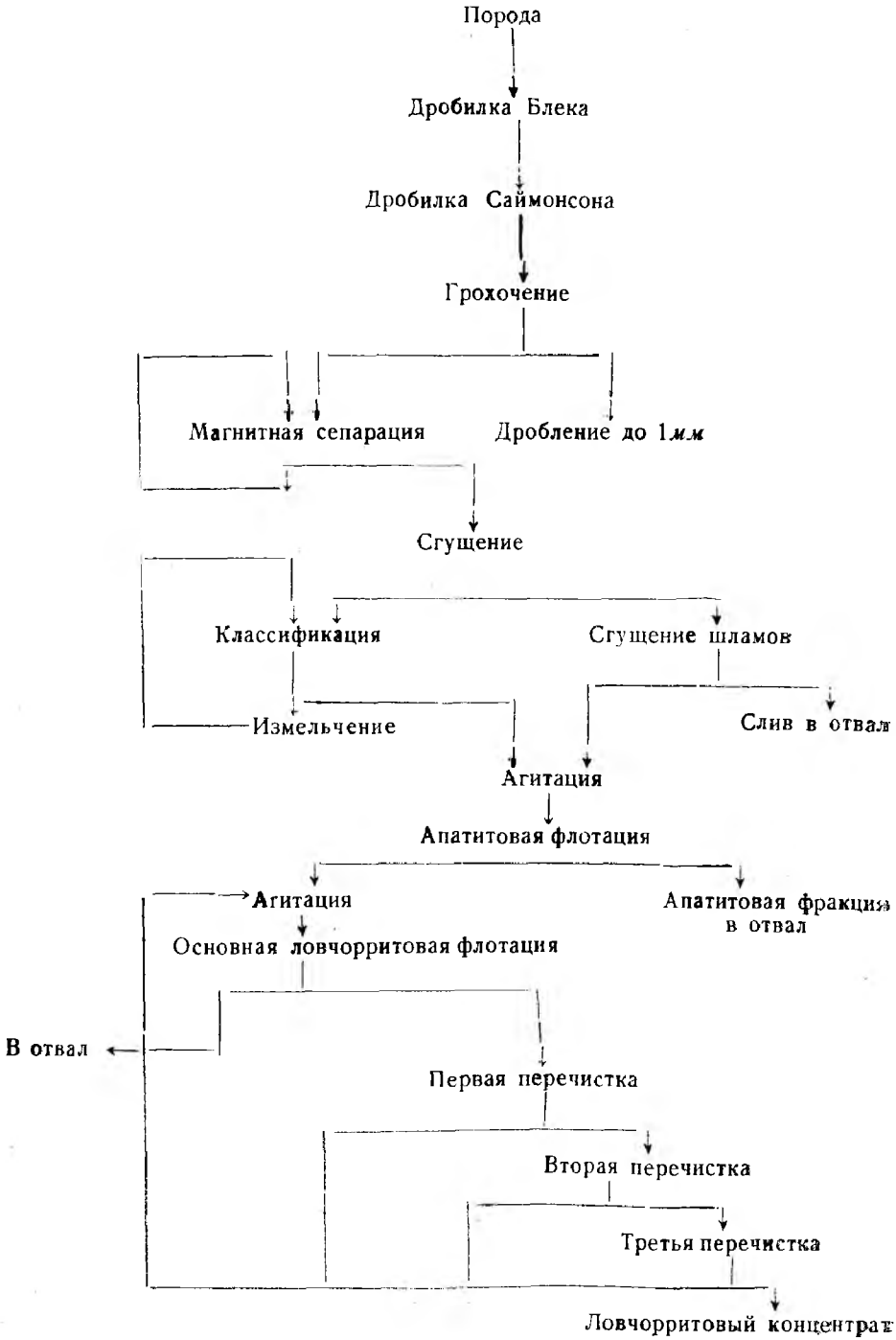
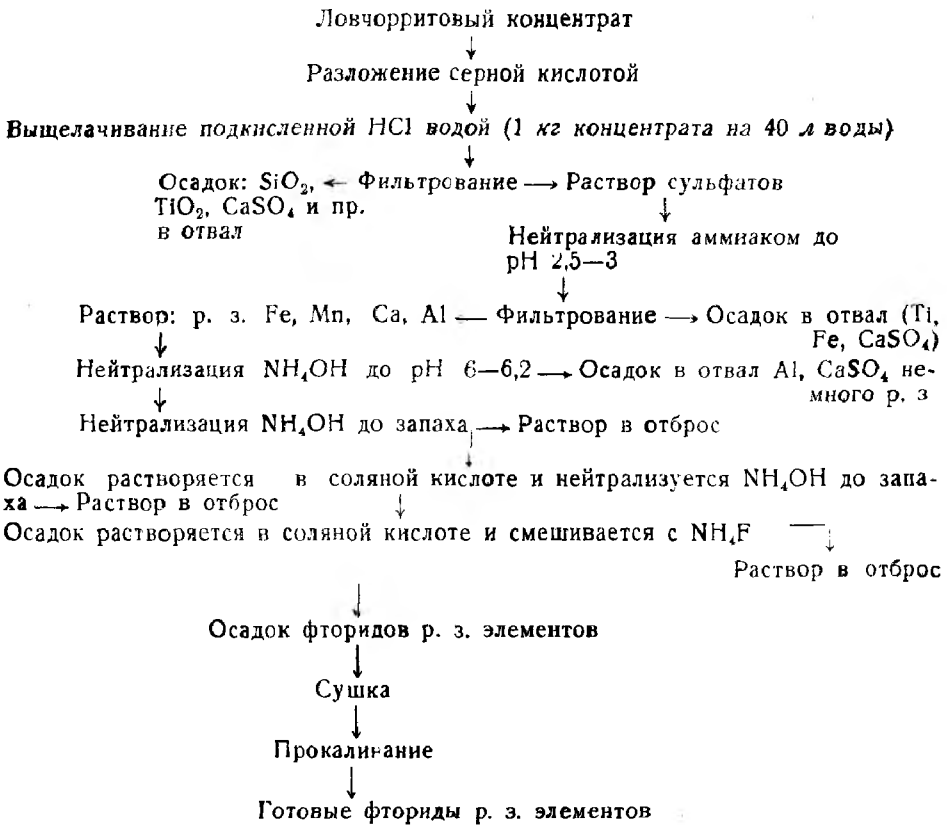


Рис. 20. Схема обогащения ловчоррита

тистый оттенок, осаждается гидроокись Fe^{3+}, при приобретении метилротом желтой окраски (pH 6—6,2) происходит осаждение гидроокиси Al^{3+} и при pH 6,5 и более начинают выпадать р. з. элементы.



По Гохштейну и Бурксер [26, 30], ловчоррит разлагают концентрированной серной кислотой (d 1,81—1,82) при 280—300°С и экстрагируют двадцатикратным от исходного вещества количеством разбавленной соляной кислоты. Раствор под давлением пара в 4 атмосферы при нагревании подвергают гидролизу для удаления титана. Отделяют метатитановую кислоту фильтрованием, нейтрализуют до слабокислой реакции аммиаком и осаждают щавелевой кислотой. Оксалаты р. з. элементов промывают сначала соляной кислотой и водой, разлагают серной кислотой (d 1,39) при 180° и продукт разложения растворяют в воде. Полученные сульфаты далее перерабатываются во фториды с использованием фторида кальция.

Солянокислое разложение ловчорритового концентрата [25] производится технической соляной кислотой, разбавленной водой (1:1,33).

Выпадение гидроокисей из солянокислой вытяжки ловчоррита может быть охарактеризовано следующими данными:

pH 3 — в растворе следы титана;

pH 4,25 — в растворе нет титана и железа;

pH 4,78 — в осадке появляется алюминий;

pH 6,40 — в растворе нет алюминия;

pH 6,60 — из раствора начинают выпадать р. з. элементы.

Условия выпадения фосфатов:

pH 1,6—1,7—начинают выпадать фосфаты р. з. элементов;

pH 1,9—конец выпадения фосфатов р. з. элементов;

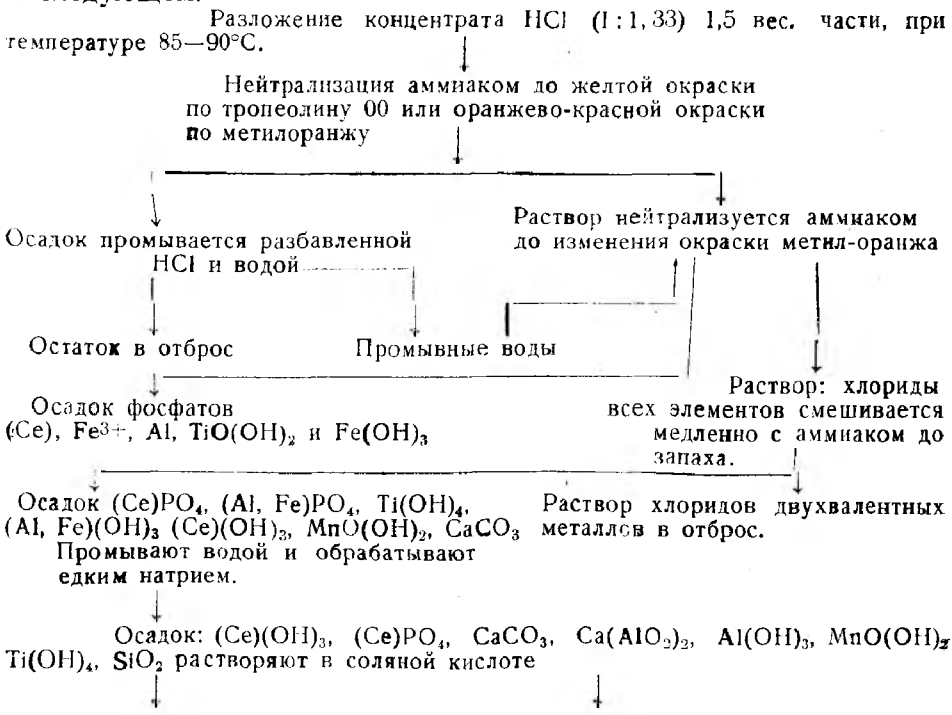
pH 2,8—начинает выпадать фосфат алюминия;

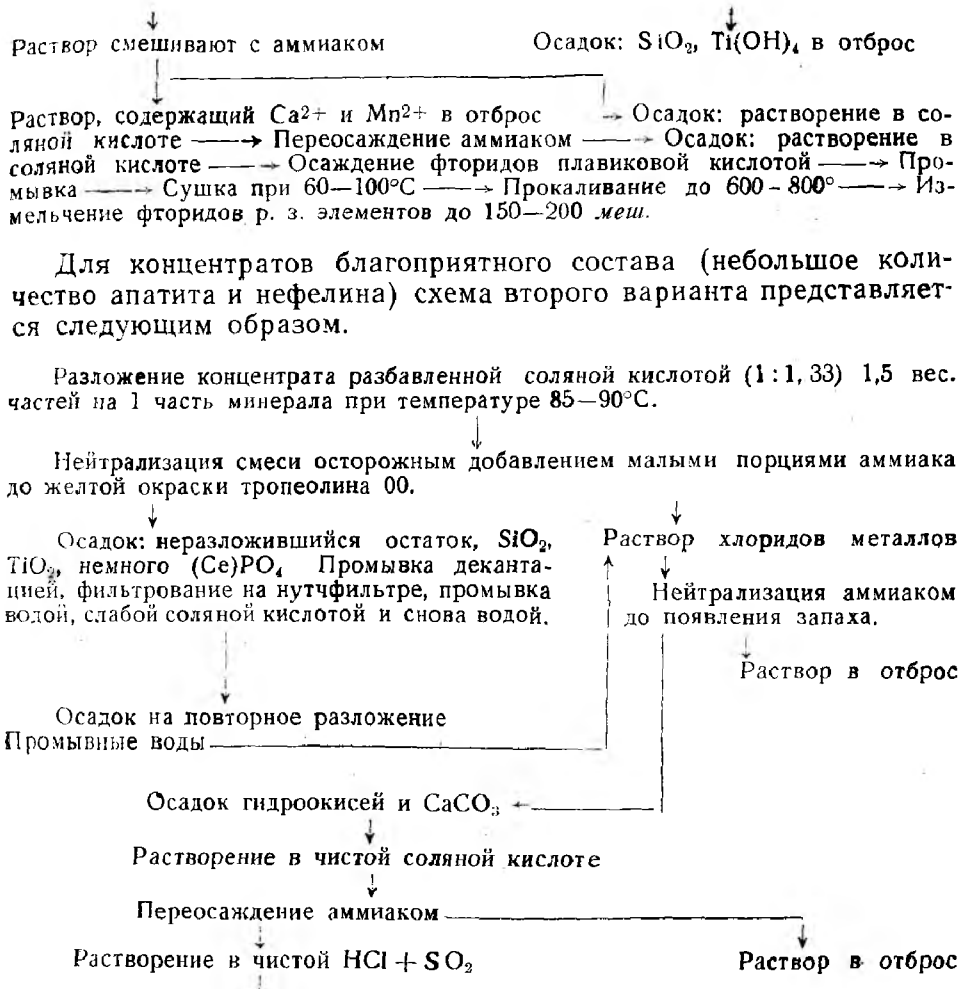
pH 5,9—начинает выпадать фосфат кальция.

Таким образом, при изменении pH раствора фосфаты р. з. элементов выпадают несколько раньше, чем метатитановая кислота, тогда как гидроокиси их осаждаются в последнюю очередь. Это несколько осложняет переработку ловчорритового концентрата при наличии в нем апатита и нефелина и снижает в некоторой мере выход р. з. элементов. Производственная схема переработки ловчорритового концентрата зависит от его качества.

Заозерским и Процеровым [25] предложено два варианта аммиачного способа получения фторидов р. з. элементов из ловчоррита.

Для концентрата неблагоприятного состава с большим содержанием нефелина и апатита схема первого варианта заключается в следующем.





Для концентратов благоприятного состава (небольшое количество апатита и нефелина) схема второго варианта представляется следующим образом.

Выход фторидов по этому способу составляет 72%. Состав их отвечал всем требованиям, предъявляемым к ним: не более 1% Ca, с менее 0,5% Al_2O_3 и Fe_2O_3 и еще менее SiO_2.

Выделение р. з. элементов из ловчоррита, по Гохштейну [27, 30], может быть осуществлено следующим образом. Разложение минерала производится в чугунных чашах технической серной кислотой при 140° из расчета 1,5 части кислоты на 1 часть минерала. За счет выделяющейся энергии взаимодействия минералов с серной кислотой температура массы повышается до 200°С. Когда повышение температуры массы приостановится, продолжают ее нагревание при непрерывном перемешивании в течение 2-х часов при 300°С.

Полученную таким образом массу выщелачивают соляной кислотой двадцатикратным количеством относительно веса разлага-

емого ловчоррита. Нерастворимый остаток отделяют от раствора декантацией. Восстановив Fe^{3+} в Fe^{2+} в растворе током сернистого газа в течение 10 мин., прибавляют такое количество аммиака, чтобы кислотность стала 0,3—0,5 *N*. К приготовленному таким образом раствору небольшими порциями добавляют бисульфит магния до появления осадка, и выделяющийся SO_2 удаляют продуванием воздуха в течение 2—4 часов. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в азотной кислоте, получая растворы нитратов р. з. элементов.

Приготовление растворов бисульфата магния осуществляется из окиси магния при пропускании через ее суспензию сернистого газа так, чтобы раствор не содержал большого избытка SO_2.

Выход р. з. элементов этим методом составляет, считая на окислы, 88—90%.

Буркер и Александров [28] предлагают производить разложение ловчоррита (возможно также монацита и ортита) хлорированием. Для этого тонкорастертый минерал смешивают с углем и нагревают до 700—800°С в токе хлора. Выход р. з. элементов и тория в виде хлоридов составляет 83,3%.

Для отделения от кальция, по Александрову [29], сплав хлорированного ловчоррита помещают в трубчатую электропечь и при температуре печи 500—600°С пропускают водяной пар. В результате получаются хлорокиси р. з. элементов. Конец реакции устанавливается по отсутствию в конденсате соляной кислоты. Образующийся после обработки водяным паром светло-коричневый остаток нерастворим в воде, но легко разлагается водой при температуре кипения. Поэтому остаток переносят в кипящую воду и кипятят в продолжение 1 часа. Хлорокиси переходят при этом в желтые гидраты (в основном цериГидроокись). Их отфильтровывают, промывают горячей водой до исчезновения хлора в промывной жидкости.

Используя эту методику, можно довести отделение кальция от р. з. элементов до 89%. Вполне возможно, что это предложение Александрова найдет применение в промышленном масштабе.

ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЛОПАРИТА

Лопарит является сложным минералом титано-ниобиевого комплекса, содержащим р. з. элементы в количестве до 31%.

С точки зрения промышленного использования лопарит можно рассматривать как комплексную руду, содержащую титан, ниобий (тантал) и р. з. элементы. Минерал, таким образом, может быть сырьем при получении ниобия, тантала, титана и легких р. з. элементов. Обогащение лопарита в добываемой руде протекает довольно легко, и получение его концентратов не представляет особой трудности. Так как запасы лопарита в Ловозерских тундрах достаточно велики, лопаритовые руды представляют значительный промышленный интерес. Однако промышленная переработка лопаритового сырья представляет значительную трудность.

Обогащение лопаритовой руды

Исследования механического обогащения лопаритовых руд проведены в 1935 году [20]. В результате этих исследований была выработана наиболее целесообразная следующая схема, включающая в основном операции концентрации на столах с последующей магнитной сепарацией.

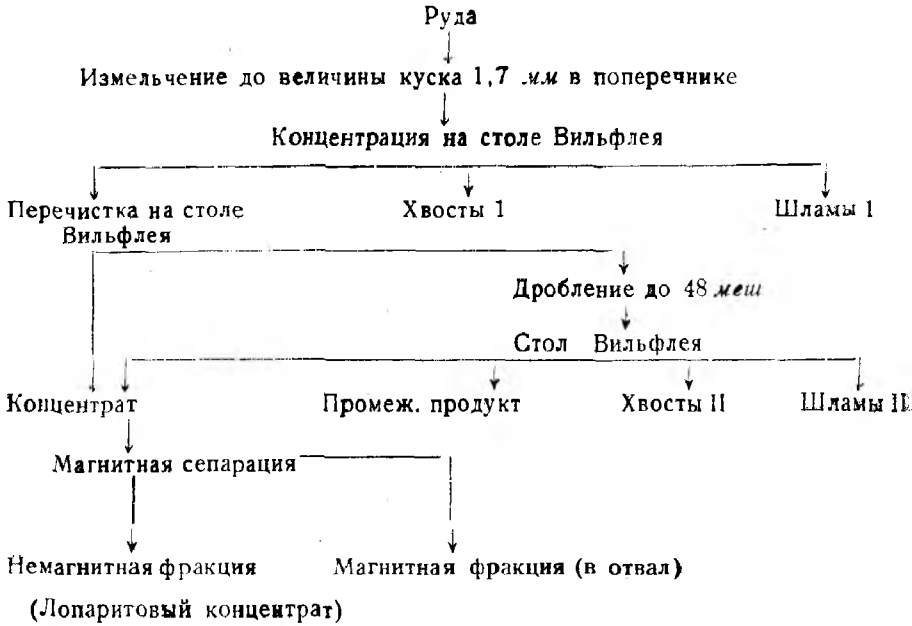


Рис. 21. Схема обогащения лопарита.

Переработка лопаритового концентрата

Кислотное разложение лопаритового концентрата едва ли найдет промышленное применение. Уже ранние исследования [20] по сернокислотному разложению и разложению $KHSO_4$ показали, что особую трудность при этом имеет операция отделения ниобия и тантала от титана.

Опыты по хлорированию химически чистых окислов Nb и Ta в смеси с двуокисью титана, проведенные в 1935 году Гиредметом, дали хорошие результаты и доказали возможность отделения ниобия от титана. Вслед за этим Государственным институтом прикладной химии и Гиредметом было поставлено исследование по хлорированию лопаритового концентрата.

В результате исследований двух указанных институтов было выяснено, что при пропускании хлора над смесью лопаритового концентрата и угля при 600—700° образуется четыреххлористый титан, хлориды ниобия и тантала, хлориды р. з. элементов, кото-

рые имеют разные температуры возгонки и поэтому могут быть подвергнуты довольно легко разделению.

Экспериментально было установлено, что большой реакционной способностью обладают смеси, состоящие из лопаритового концентрата с углем и серной кислотой. Поэтому для проведения хлорирования формуют брикеты, которые загружают в печь для коксования и получают пористую, легко проницаемую для газа массу.

Схема переработки лопаритового концентрата методом хлорирования представлена на рис. 22 [20].

Хлорирование брикетов проводят в шахтной печи, хлориды ниобия, тантала, титана и кремния отгоняют, а в остатке остаются хлориды р. з. элементов, кальция, натрия и непрореагировавший остаток. При фракционной разгонке получаются чистые хлориды Ta, Nb, Ti.

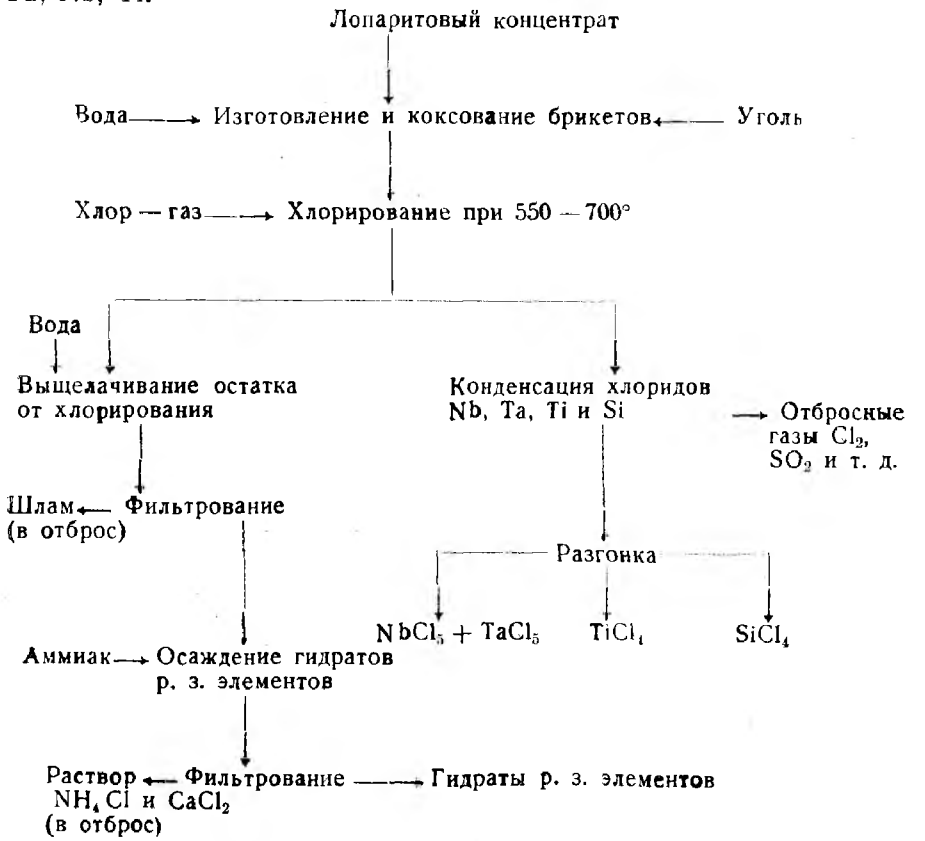


Рис. 22. Схема переработки лопаритового концентрата хлорным методом.

Хлорированная масса выщелачивается водой. Р. з. элементы из раствора выделяют аммиаком в виде гидратов окислов, которые отфильтровывают, промывают и переводят во фториды путем обработки плавиковой кислотой. Неразложившийся концентрат возвращается в цикл хлорирования.

ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МАРИУПОЛИТА

Солянокислый раствор разложенного соляной кислотой мариуполита испаряют досуха, сухой остаток растворяют, отфильтровывают кремневую кислоту и превращают хлориды в сульфаты, прибавив серную кислоту. Раствор медленно нагревают до появления паров серной кислоты. Пастообразную массу охлаждают и растворяют в холодной воде. Прозрачный раствор смешивают с раствором едкого натрия так, чтобы перевести весь алюминий в раствор. Осадок гидроокисей р. з. элементов, несколько загрязненных железом, растворяют в соляной кислоте, разбавляют водой, осаждают аммиаком и вновь растворяют в азотной кислоте, избыток которой удаляют испарением.

После разбавления водой слабокислый раствор нитратов нагревают, вливают медленно в концентрированный горячий раствор щавелевой кислоты и осадок оксалатов отделяют от маточной жидкости фильтрованием. Продолжительность всех операций составляет два-три дня [32].

ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МРАМОРА

Содержание р. з. элементов в мраморе чаще всего менее 0,1%. Поэтому их выделение представляет значительную трудность.

По патентной литературе [33] для выделения р. з. элементов мрамор нагревают до 1000°С и выщелачивают окись кальция большим количеством воды. Операцию повторяют несколько раз, причем р. з. элементы остаются в нерастворенной части.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ ИЗ СМЕСИ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Методы выделения церия из смеси р. з. элементов в большинстве случаев известны только по патентной литературе. Чаще всего в этом случае прибегают к использованию гидролиза растворов сульфатов или нитратов, содержащих четырехвалентный церий [34—43], или растворяют смеси гидроокисей р. з. элементов, содержащих церий в четырехвалентном состоянии, в заведомо недостаточном для полного растворения количестве азотной или серной кислоты [34].

Следует иметь в виду, что при отделении церий должен находиться в четырехвалентном состоянии. Для этого прибегают либо к электроокислению [33, 36, 38, 40], либо растворяют гидроокиси в азотной, хлорной или серной кислоте. Указания об условиях проведения электроокисления и окисления церогидроокиси воздухом в патентной литературе отсутствуют. Электроокисление по общим литературным данным, что подтверждается и нашими опытами, лучше всего протекает при низких плотностях тока, т. е. при плотности тока около 0,01 $а/см^2$.

Получение цериевых концентратов может быть осуществлено растворением смеси гидроокисей р. з. элементов в сильно разбав-

ленной азотной или серной кислоте. При действии разбавленной азотной или серной кислоты происходит превращение церигидроокиси в основную соль, которая нерастворима в этих кислотах.

Таким образом может быть получен 70%-ный концентрат основного сульфата. Для получения технического продукта основного церисульфата 70%-ный концентрат растворяют в 50%-ной серной кислоте и после разбавления водой подвергают гидролизу [34].

При использовании метода гидролиза раствор, содержащий сульфаты или нитраты р. з. элементов и четырехвалентного церия, полученного электроокислением или путем растворения гидроокисей в кислотах, в нагретом состоянии разбавляют горячей водой или нейтрализуют аммиаком до определенного pH [78]. Осадку основной церисоли позволяют осесть и фильтрованием отделяют маточный раствор. Осадок основной соли промывают раствором хлористого натрия или 1—2%-ной соляной кислотой.

Следует отметить, что осуществление этого метода не всегда протекает гладко, так как основные церисоли склонны к образованию коллоидных растворов. Гелеобразный характер основных церисолей приводит к значительной адсорбции им остальных р. з. элементов, и тем самым снижается степень чистоты осадка. Осадок зачастую плохо фильтруется и пептизируется при промывке. Последнее обстоятельство вынуждает применять в качестве промывных жидкостей растворы электролитов значительной концентрации [78].

Александров и Бик [44] для технического отделения р. з. элементов от тория и четырехвалетного церия, а затем для последующего отделения от трехвалентного церия, предложили кипятить раствор нитратов в присутствии мрамора. Образующийся при этом осадок они растворяют в азотной кислоте и обрабатывают восстановительным агентом. Полученный раствор снова кипятят с мрамором. Отфильтровывают осадок основного нитрата тория, а из раствора выделяют церий обычными известными методами (осаждением аммиаком, щавелевой кислотой и т. д.).

Получение концентратов и отдельных р. з. элементов в чистом виде в полузаводском масштабе предложено осуществлять следующим образом. Азотнокислый раствор нитратов легких р. з. элементов, состоящих в основном из La, Nd, Pr, 5% Ce и нескольких процентов самария и иттриевых земель, нейтрализуют аммиаком до pH 4. Образующийся осадок примеси (железа и алюминия) отделяют фильтрованием от маточного раствора и, поддерживая pH 5,5, добавляют небольшими порциями раствор персульфата для осаждения четырехвалентного церия. Осадок гидрата двуокиси церия отфильтровывают и из маточного раствора выделяют основным осаждением отдельные фракции.

Операция выделения отдельных фракций производится в аппаратах из керамики емкостью по 300 *л*, через которые пропускают смесь воздуха и газообразного аммиака. Каждая фракция отбирается при определенном pH раствора; например, четыре

фракции при pH между 7,7 и 8,6 и последняя при прибавлении концентрированного раствора аммиака. По описанному способу из 86 *кг* смеси окислов получено 10 *кг* CeO_2, 5 *кг* окислов, обогащенных самарием и тяжелыми р. з. элементами, 48 *кг* окиси дидима (Nd+Pr), 5 *кг* (95—97%-ной) окиси лантана 7 *кг* (97—98%-ной окиси лантана и 7 *кг* (99,5%-ной) окиси лантана [43,79].

В последнее время проведено несколько исследований [79—83] по получению соединений церия и концентратов лантана, дидима и тяжелых редкоземельных элементов. Для промышленных целей представляет большой интерес, например, окисление гидроокиси церия кислородом воздуха при 120°С, которое протекает при этом более чем на 99% [83]. Николаевым, Сорокиной и Масленниковой [84] показано, что операция окисления должна производиться в сушильных аппаратах, выполненных из шамота, фарфора, стекла или из нержавеющей стали, поверхность которой должна быть покрыта стеклянным полотном. По их данным, операцию сушки следует проводить при 120—130° в течение 6 часов. Гидроокиси, которые подвергаются сушке, должны быть получены через двойные сульфаты с последующей гидратацией 12%-ным едким натрием [85].

В отличие от работы [83], в которой растворение окисленных гидроокисей р. з. элементов проводилось в 66%-ной азотной кислоте (85% от теории), содержание раствора по р. з. элементам доводилось до 50 *г/л*, и церигидроокись (или основной церинитрат) осаждалась при 80° и pH 2,8 (6*N* NH_4OH). Николаев, Сорокина и Масленникова рекомендуют осаждение проводить из растворов 100—110 *г/л* по содержанию р. з. элементов нейтрализацией аммиаком до pH 0,8—0,9. Для того, чтобы перевести весь церий в четырехвалентное состояние, они проводят окисление персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра при pH 2,5—3,5 и температуре 90—95°. Осадок церигидроокиси отделяют от маточного раствора центрифугированием.

По Николаеву, Сорокиной и Масленниковой [84], а также нашим неопубликованным данным, операцию выделения концентратов лантана, дидима и тяжелых р. з. элементов по Тромбе [43, 45] можно проводить путем регуляции pH раствора изменением температуры в интервале 60—90° при пропускании смеси воздуха с аммиаком. Проведя осаждение при различных температурах определенной концентрации аммиачно-воздушной смесью, можно получить определенного состава концентраты, которые далее могут быть использованы для дальнейшего разделения.

**
*

Следует отметить, что в промышленность по получению чистых соединений отдельных р. з. элементов в последние годы широко внедряются методы ионообмена с применением органических смол. Использование этого метода, а также способы выделения соединений скандия нами будут рассмотрены в следующих главах при описании методов разделения р. з. элементов.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ МИШМЕТАЛЛА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕРИЯ

Получение мишметалла и металлического церия с небольшими примесями других р. з. металлов ведется в промышленном масштабе в связи со значительным практическим применением их для получения пирофорных сплавов, в качестве раскислителя и т. д. [46, 47, 55]. Сырьем для производства служат хлориды р. з. элементов, получаемые из монацитового песка и содержащие наряду с церием лантан, празеодим, неодим и самарий в количествах, соответствующих их содержанию в монацитовом песке. Хлориды поступают в продажу в железных барабанах и представляют плотную, окрашенную в коричневый, иногда розовый цвет массу, которая крайне гигроскопична. В некоторых случаях для получения хлоридов используются углекислые соли, которые переводятся в хлорид действием соляной кислоты.

Перед электролизом хлорид должен быть полностью обезвожен. Процесс обезвоживания весьма сложен, так как хлориды р. з. металлов при выпаривании частично разлагаются с образованием оксихлоридов. Наличие оксихлоридов в расплавленном электролите ведет к многочисленным затруднениям при электролизе: оксихлориды не разлагаются под действием тока, что понижает выход металла, и вместо металлических корольков получается черная масса. Эта масса представляет собой крупинки металла в виде тончайших блёсков (или в крайнем случае величиной с горошину), включенных в шлак. Такой металл не пригоден для дальнейшей переработки. Образование оксихлоридов в производственных условиях предотвращается добавлением NH_4Cl[48] или $CaCl_2$[49].

В производственных условиях нашли применение два способа кальцинирования, основанные на применении указанных добавок. Первый способ состоит в кальцинировании хлоридов при помощи добавки хлористого аммония. Этим путем позднее различные исследователи пошли для получения безводных галоидных соединений (см. стр. 196, т. I).

В производственных условиях он осуществляется таким образом. Смесь хлористого аммония и хлористого церия в отношении 1,5:1 выпаривается до затвердевания в плоских железных котлах. Продукт еще в горячем состоянии выбивается из котлов и возможно быстрей размалывается на мельнице. Порошок помещается в плотнозакрывающийся котел с железными мешалками и освобождается от хлористого аммония возгонкой. Необходимо при этом избегать быстрой возгонки, так как иначе процесс сублимации будет сопровождаться большими потерями хлоридов р. з. элементов. В то же время длительное нагревание может привести также к образованию оксихлоридов. Когда сублимация хлористого аммония приближается к концу, процесс прерывают и собирают чрезвычайно гигроскопичный светло-серый порошок в герметически закрывающиеся барабаны.

Обезвоживание хлоридов может быть выполнено отнятием воды безводным хлористым кальцием. Добавка хлористого кальция производится по расчету, отношение $2CeCl_3:CaCl_2$ должно быть предельным.

Кальцинирование производится в больших плоских железных котлах при одновременной загрузке 200—300 *кг* смеси. Котлы снабжены зонтами для удаления неизбежно выделяющихся паров соляной кислоты. Нагревание осуществляется на голом огне. Вначале процесс ведется медленно и к концу обезвоживания температура на короткое время сильно повышается. Необходимо избегать перегрева сплава, так как в этом случае может идти образование оксихлоридов. Хлориды кальция и р. з. элементов прочно спекаются и удаляются из котла выколачиванием. При этом масса рассыпается на куски величиной с грецкий орех и помещается в горячем виде в герметически закрывающиеся барабаны.

Оба указанных метода обезвоживания имеют недостатки, и преимущества одного перед другим сводятся на нет.

Для получения безводной смеси хлорида церия с хлоридом калия может быть выделен из водного раствора стехиометрической смеси двойной хлорид $CeCl_3.2KCl.xH_2O$, из которого удаляется большая часть кристаллизационной воды при 135° и он полностью обезвоживается при 145° [50].

Для выделения безводных хлоридов р. з. элементов предлагается насыщать их водные растворы газообразным хлористым водородом [51].

В последнее десятилетие предприняты попытки к получению хлоридов р. з. элементов непосредственно из исходного рудного материала. Так, предложено хлорирование монацита, смешанного с углем, при 700°. Процесс при этом протекает по схеме

$$LnPO_4+(3-x)\,C+3Cl_2 \longrightarrow LnCl_3+POCl_3+xCO_2+(3-2x)\,CO,$$

где Ln — р. з. элемент, x — между 0 и 1,5, выход составляет 90%. Для реакции установлены термодинамические и кинетические характеристики [52].

При опробовании этого метода на траванкорском монаците выход хлоридов р. з. элементов составлял около 98,5%, а по торию 84%. Опыты проводились при 710—750°, скорости потока газообразного хлора до 1,5 *г/мин.* при избытке хлора 30% от теоретического. Для опытов было взято 250 *г* монацитового песка, измельченного до 100 *меш*, и древесный уголь (100 *меш*) в соотношении 5:1. Смесь тщательно перемешивалась при добавлении меласса и превращалась в пастообразную массу, из которой изготовлялись прессованием брикеты объемом 2,7—8,2 $см^3$. Полученные брикеты спекались при 300—400°, подвергались хлорированию в электропечи.

Прохлорированную массу экстрагировали 0,1 *N* HCl и раствор отделяли от осадка [53].

Хлорируются довольно легко многие руды р. з. элементов и осо-

бенно бастнезит в присутствии углерода с одновременной присадкой хлористого натрия при 800—1200° [54, 55].

Электролиз может производиться непрерывно или периодически, что, как правило, определяется применяемым способом кальцинирования. Хлориды, обезвоженные с помощью хлористого аммония, подвергаются электролизу непрерывным способом, применение же смеси хлоридов р. з. элементов и кальция требует периодического электролиза. На первый взгляд кажется, что непрерывный способ электролиза имеет преимущества по сравнению с периодическим способом. На самом же деле он страдает рядом существенных недостатков, к которым в первую очередь следует отнести значительное образование оксихлоридов в момент плавки, вследствие чего выход металла достигает только 70%. При расплавлении смеси хлоридов р. з. металлов и кальция образования оксихлоридов не наблюдается, и выход металла при электролизе составляет в среднем 90%. К преимуществам периодического процесса электролиза смеси хлоридов р. з. элементов и кальция необходимо отнести также значительно меньшее напряжение разложения в этом случае, в сравнении с напряжением разложения при переработке чистых хлоридов р. з. элементов.

При непрерывных процессах электролиза в настоящее время употребляются ванны круглой формы, подобные применяемым в алюминиевой промышленности ваннам. Выделяющийся мишметалл вычерпывается железной ложкой и отливается в виде тонких пластинок.

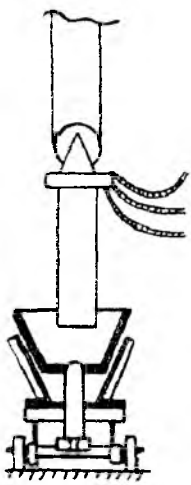


Рис. 23. Передвижная ванна для электролиза

При периодическом процессе применяются передвижные печи, которые в ходе производства заменяют одна другую (рис. 23). Печь состоит из рамы, сделанной из швеллерного железа, смонтированной на двухосной тележке. Рама покрыта деревянным настилом из досок, поверх которого для защиты от брызг жидкого расплава положен слой асбестового картона. Как деревянный настил, так и асбестовый слой служат для изоляции ванны от земли. На асбестовом картоне помещается станина из углового железа, служащая подставкой для железной ванны, футерованной шамотом, в которой ведется электролиз. Ванна имеет форму усеченного конуса. Катод — железный стержень круглого сечения — помещается в центре ванны и изолируется от дна асбестовым шнуром и шамотовой мукой. Футеровка ванны шамотом имеет один существенный недостаток, который заключается в том, что кремневая кислота из футеровки частично восстанавливается мишметаллом, что приводит к переходу р. з. элементов в виде окислов в шлак и способствует загрязнению металла кремнием. Высокое содержание кремния делает мишметалл хрупким

и вредит его пирофорным свойствам. Содержание 2% Si считается предельным. По данным Зуханенка [57], минимальный переход кремния в металл (0,63%) имеет место при употреблении футеровки, сделанной из смеси 66% шамота и 33% глины. Механическая прочность такой футеровки вполне достаточна, преимуществом же футеровки является ее дешевизна.

В качестве анодов применяются исключительно угольные или графитовые электроды. Электропроводность таких электродов очень хороша. Круглые электроды бывают 1200—1400 *мм* длины и 200 *мм* диаметром. В качестве катодов употребляются круглые железные стержни приблизительно 100 *мм* в диаметре.

Эти катоды подвергаются во время процесса значительному сгоранию, и мишметалл, выделяющийся на катоде, частично растворяет электрод, давая с железом сплав. Мишметалл растворяет с катода максимально 8% Fe, а обычно менее, т. е. 4—6%. Количество растворенного железа зависит от температуры ванны. Углерод анодов частично также растворяется в мишметалле.

В одной ванне, описанной выше, при десятичасовой продолжительности электролиза получается 10—15 *кг* мишметалла. Каждая ванна берет примерно 1300 *а*. Ванны включаются последовательно. Напряжение во время процесса составляет в среднем 12 *в*. В начале электролиза напряжение поднимается до 25 *в*.

Перед проведением электролиза вагонетки с ваннами подкатываются по рельсам в свое отделение. Железные катоды присоединяются к подводящим ток медным лентам и угольные аноды опускаются или поднимаются с помощью полиспастов. Оправа анода присоединяется к шине через гибкий медный провод. Напряжение в каждой ванне контролируется с помощью вольтметра.

На каждую тележку, применяемую для электролиза, рекомендуется иметь три футерованных шамотом железных ванны. Футерованные ванны должны быть медленно высушены в течение нескольких дней при умеренной температуре в специальных сушилках. Готовая к употреблению ванна монтируется вместе с железным катодом на вагонеточной раме. Хлор, образующийся на аноде, должен непрерывно удаляться. Поэтому каждая электролитная ванна должна быть снабжена вытяжным устройством.

Проведение процесса электролиза сопровождается некоторыми особенностями, от которых зависит выход металла, поэтому следует остановиться в нескольких словах на самом процессе электролиза.

Прежде всего следует указать, как уже упомянуто, что металлы цериевой группы зачастую выделяются в мелкораздробленном состоянии и образуют в расплаве металлическую суспензию. Основным приемом борьбы с этим явлением служит выдерживание определенной температуры, однако полностью устранить его не удается. Мелкораздробленный металл вихревыми потоками, возникающими при электролизе расплавленных сред,

переносится на поверхность ванны, где подвергается окислению кислородом воздуха. Образующаяся окись не растворяется и электролитически не разлагается. Зачастую имеет место так называемый «конвекционный электролиз», который заключается в том, что коллоидно-дисперсный металл попадает к аноду, соединяется там с выделяющимся хлором и переходит, таким образом, снова в хлорид. Процесс «конвекционного электролиза» зависит главным образом от плотности тока на аноде. Чем выше плотность тока на аноде, тем выше концентрация хлора и тем сильнее обусловленный ею «конвекционный электролиз». Поэтому обычно применяют меньшую анодную плотность тока по сравнению с катодной. Обычно анодная плотность тока составляет 3—4 *а/см²*, в то время как катодная 15—17 *а/см²*. Эта катодная плотность в процессе электролиза падает примерно до 5 *а/см²*, благодаря увеличению поверхности катода за счет королька мишметалла, образующегося на катоде. За счет этой плотности тока температура электролиза может поддерживаться приблизительно около 800° и к концу процесса может быть повышена примерно до 900—950°.

При ведении периодического процесса электролиза употребляют две различные смеси солей. Первая смесь из равных частей хлоридов р. з. металлов и кальция употребляется при пуске ванны. Вторая смесь содержит 4 части хлоридов р. з. элементов и 1 часть хлорида кальция. Она служит для последующих добавок во время электролиза.

Для пуска ванны между анодом и катодом вставляют тонкую палочку из угля, которая накаливается при прохождении через нее тока. Загрузка примерно в 200 *кг* при соприкосновении с ней быстро расплавляется и принимает кашицеобразную консистенцию. Вслед за этим начинают сам электролиз, для чего опускается анод и удаляется раскаленная угольная палочка. Электролиз начинается, сопровождаясь пенообразованием. Первоначальное напряжение в 25 *в* по прошествии короткого времени падает до 12 *в* и держится до тех пор, пока в ванне находится достаточное количество р. з. хлоридов. Увеличение напряжения служит, таким образом, показателем, указывающим на необходимость добавки дальнейшего количества (2 *кг*) второй смеси хлоридов.

К концу процесса ванна становится очень жидкой. Ее температуру повышают поднятием анода. Как только напряжение поднимается до 15 *в* и опробование у катода покажет, что металл находится в расплавленном состоянии, ток размыкают и ванне дают охладиться. Когда ванна остынет (обычно за 2 часа) ее приподнимают с вагонетки и вываливают содержимое. При нормальном ходе процесса электролиза получается королек в 12—14 *кг* мишметалла, т. е. с выходом 90%. Отделение королька мишметалла от хлорида кальция и оксихлоридов и окислов р. з. элементов не представляет затруднений. Как на ненормаль-

ное явление при электролизе следует указать на выделение мишметалла в твердом состоянии. Это явление происходит, как показали исследования, при низкой температуре около катода и указывает на необходимость использовать ток большей силы.

Интересно заметить, что содержащиеся в хлориде р. з. элементы переходят в мишметалл не в том отношении, в котором они содержатся в исходном материале. Опыты, предпринятые в этом направлении, показывают, что шлаки, получаемые при электролизе, действительно обогащены лантаном, празеодимом и неодимом по сравнению с церием [56]. Шлаки эти зачастую представляют собой кристаллические образования розово-фиолетовой окраски, на воздухе быстро выветриваются и превращаются в мелкий порошок.

Анализ этих шлаков дает среднее содержание (%) [57].

Железа	2,20
Хлористого кальция	68,67
Хлоридов легких р. з. металлов	1,37
Оксихлоридов легких р. з. металлов	13,46
Легких р. з. металлов	11,13
Окисей легких р. з. металлов	1,67
Остальное SiO_2, Al_2O_3 и т.д.	

Соотношение отдельных легких р. з. металлов в шлаке:

Металлы	Находилось в исходном материале на 100 ч. металла, %	При расчете на 100 ч. металла в шлаке содержалось, %
Церий	43,30	11,27
Лантан	20,62	33,04
Дидим	36,08	55,69

Такая концентрация лантана и дидима в шлаке по сравнению с церием показывает, что образование оксихлоридов и металлического тумана при электролизе происходит преимущественно за счет лантана и дидима.

Технический мишметалл имеет приблизительно следующий состав (%) [57]:

	Способ получения	
	Хлоркальциевый	Нашатырный
Легких р. з. металлов	93,13	94,15
железа	6,39	5,47
Кремния	1,30	0,29
Углерода	0,08	0,09

При соблюдении особых мер предосторожности может быть снижено содержание железа до 0,5% и кремния до 0,1—0,3%.

Получающийся при этом стандартный мишметалл содержит (%) 45—50 Ce, 22—25 La, 15—17 Nd, 8—10Pr, Sm, Tb Yb и других [58]. Этот сплав может быть широко использован при металлургических плавках.

Он проявляет явные пирофорные свойства и поэтому употребляется в значительных количествах для производства пирофорных сплавов.

О природе пирофорных свойств сплавов легких р. з. металлов продолжительное время существовали противоречивые мнения. Одни объясняли это явление способностью к быстрому образованию тонкого слоя закиси церия и нитрида церия на поверхности цериевых сплавов и утверждали, что эти соединения сами по себе являются носителями пирофорных свойств [59]. Другие, опровергая это положение, считали, что пирофорные свойства мишметалла есть следствие низкой температуры воспламенения церия или другого р. з. элемента [55]. Исследование чистых р. з. металлов и их сплавов показало, что только сплавы обладают пирофорными свойствами. Это очень легко объясняется малой твердостью чистых металлов по сравнению с их сплавами. Действительно, вследствие малой твердости чистых металлов при царапании, ударе или другом каком-либо механическом воздействии от них отделяются сравнительно большие частички и развиваемая при этом теплота трения недостаточна для их воспламенения. От сплавов же, которые значительно тверже, под влиянием механических воздействий отрываются маленькие частички, для воспламенения которых теплота, развивающаяся при трении, вполне достаточна.

Технически пирофорные сплавы должны отвечать следующим требованиям: 1) достаточная твердость и хрупкость во избежание слишком быстрого изнашивания; 2) не слишком высокая сила, прилагаемая для получения искры; 3) возможность механической обработки; 4) достаточная устойчивость на воздухе и 5) образование горячего плотного снопа искр при трении.

Получению сплавов, отвечающих указанным требованиям, посвящено большое количество опубликованных работ и патентов [59—68]. Наиболее часто применяются сплавы с железом, которое может заменяться никелем, кобальтом и марганцем, хотя применяется и ряд других сплавов.

С экономической точки зрения в настоящее время заслуживают внимания следующие сплавы:

1) Ауэр-металл, содержащий 70—90% легких р. з. металлов и 30—10% железа [61].

2) Кунгейм-металл — сплав 80—90% легких р. з. металлов с 20—10% магния вместе с небольшим количеством Al, Fe, Si.

3) Цунд-металл — сплав 70% легких р. з. металлов, 25% железа, 3% цинка и 2% магния [69].

Кроме того, для изготовления камней для зажигалок предлагаются сплавы церия с цинком, кальцием [71, 70] и кремнием [72]. В 1945 году взят патент на изготовление сплава, состоящего

из 300 ч. Ce, La, Di, которые расплавляются под слоем соли и сплавляются с 75—100 ч. Fe, 5 ч. Cu, 2—4 ч. Ag, 1 ч. Ni и 1 ч. Cr. Этот сплав дает очень горячие искры, стоек на износ и обладает твердостью, приближающейся к твердости стали, применяемой в камешках зажигалок. При добавлении к этому сплаву 2% Mg устойчивость к разрушению еще более повышается и увеличивается яркость испускаемых искр [73].

Мишметалл или ферроцерий, идущие для приготовления пирофорных сплавов, обычно получаются загрязненными, поэтому перед отливом из них товарного продукта они подвергаются переплавке и сплавлению. Для осуществления этих операций требуется 1000—1100°, и лучше всего они могут быть произведены в электрической печи. Легкая окисляемость материала требует предохранения расплава от действия воздуха, что достигается проведением операции под слоем расплавленного хлористого бария, который предварительно кальцинируется в железных котлах. Переплавку мишметалла, ферроцерия или другого сплава ведут в графитовых тиглях вместимостью около 1 *кг*, которые помещаются в электропечи специальной конструкции. Во избежание науглероживания переплавляемого металла графитовые тигли футеруются глиной.

Сама операция сплавления или переплавки производится следующим образом: сначала в тигле нагревается хлористый барий, пока он не превратился в жидкий расплав, в который затем загружается мишметалл или ферроцерий и другие сплавы. Для получения из мишметалла ферроцерия, после того как мишметалл расплавится, добавляется железо в виде гвоздей или мягкой проволоки. Если прибавляется магний, то его добавление производят непосредственно перед концом плавки. Растворимость железа в мишметалле зависит от температуры. Чем выше температура, тем больше железа переходит в сплав. Переход железа в сплав, кроме того, зависит от применяемой для защиты при плавлении соли. Так, при ведении процесса плавления под хлористым калием или натрием и под смесью обоих хлоридов имеет место значительное уменьшение перехода железа в сплав [57].

При литье получающихся жидких сплавов применяют три следующих способа: 1) отливка в чушки, 2) отливка в изложницы, 3) отливка в трубки. Первые два способа в настоящее время оставлены или применяются очень редко из-за ряда отрицательных сторон. Основным недостатком этих способов является сильное колебание скорости охлаждения, что ведет к получению нестандартных более мелких или более крупных отливок.

При отливках в трубочки по третьему способу, вошедшему в практику недавно, избегаются эти недостатки. Для отливки употребляются как цилиндрические, так и четырехгранные трубочки, соединяемые в связку. Для получения кремешков нормального круглого сечения употребляются трубочки диаметром 2,6 *мм*, изготовленные из тонкой жести и свернутые в нахлестку. Около

200 таких трубочек длиной в 15—20 *см* вставляются в железные зажимы и нагреваются перед отливкой до красного каления. Отливку ведут при помощи шамотного тигля, в дне которого имеется круглое отверстие, закрываемое шамотной или асбестовой пробкой, к которой прикреплена проволока. Схема установки для отливки показана на рис. 24. Тигель перед отливкой разогревается, и сама отливка производится следующим образом: сплав выливают в тигель, дают шлаку и металлу разделиться и затем вытаскивают пробку из дна тигля. Ферроцерий выливается из тигля и заполняет сначала трубки, а вытекающий шлак располагается сверху, образуя защитный покров от действия воздуха. Зажимы с трубочками лучше всего ставить на железную плиту, посыпанную мелким песком или глиной. Необходимо обращать внимание на то, чтобы трубочки перед отливкой были нагреты до требуемой температуры, так как при низкой температуре они могут быть не полностью заполнены литьем вследствие преждевременного застывания; при сильном перегреве может иметь место прилипание отливаемого металла к трубочкам.

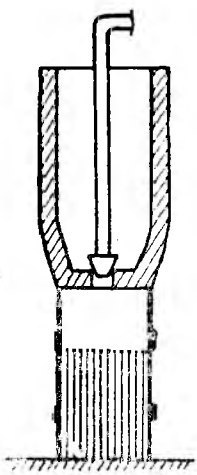


Рис. 24. Приспособление для отливки в трубки.

После остывания зажимы с трубочек снимаются, шлаковая головка отбивается и зажатый пучок трубок разбирается. Металлические отходы используются при последующей переплавке сплава. Трубочки открываются разрывом нахлестанного шва, и небракованные палочки разрезаются на камешки длиной 5—7 *мм*. Бракованными считаются палочки, содержащие шлак или значительное количество пузырей. Перед разрезанием неровности отливки сглаживаются на фрезерных станочках.

Методика литья кремешков для зажигалок несколько может быть усовершенствована за счет применения специальных стальных форм [74].

Готовая продукция подвергается испытаниям путем обмывания кремней слабым раствором соляной кислоты; если при этом обнаруживается пористость или поверхность, покрытая слоем окиси, то такой материал бракуется. После испытания с соляной кислотой кремни промываются чистой водой, высушиваются и покрываются слоем олифы.

Состав литейного шлака и сплавов железа с церием, употребляемый для изготовления зажигательных камней на различных заводах, приводится в табл. 23.

Качество пирофорных сплавов с железом зависит, как уже выше упомянуто, от химического состава и физического состояния сплавов. Высокое содержание кремния ухудшает пирофорные свойства сплавов с железом.

Немалую роль играет термическая обработка сплава. Лучши-

Таблица 23

Состав сплавов железа с церием и литейного шлака

Материал	Цериевых металлов %	Других составных частей [%]			
		Fe	Si	Mg	$BaCl_2$
Сплав	76,10	23,63	0,27	следы	—
Сплав	72,50	26,88	следы	0,62	—
Сплав	75,17	24,22	0,56	следы	—
Сплав	70,75	24,41	0,28	1,74	—
Литейный шлак	5,12	2,17	—	—	24,34

ми пирофорными качествами обладают сплавы, подвергшиеся специальной закалке [75] с целью повышения хрупкости. Закаливание сплава можно не делать, если добавить к нему магния, который повышает хрупкость.

Очень хрупкий сплав, как и слишком мягкий, не желательны. Процесс отливки должен проводиться таким образом, чтобы пирофорный сплав был необходимой средней хрупкости. Содержание железа может колебаться в пределах 15—45% без нарушения пирофорности сплава [76, 77].

Литература

1. Пятнов, Монацит, Металлургиздат. 1947, 42—45.
2. Сонгина, Редкие металлы, Металлургиздат, 1951. 185—86;
3. Powel, Matthey, Англ. пат. 510198 от 18/2, 1938; C. Z., 1940, 1, 926.
4. Америк. пат., 2005120 от 3/2, 1932; Англ. пат., 189698 от 9/2, 1922; Soddy. Англ. пат. 572411, от 8/10, 1945; C. A., 1949, 42, N2, 731e; Pilkington, Wylie, J. Soc. Chem. Ind. (London), 1947, 66. 387—94; C. A., 1948, 42, N9, 2884hi; J. Appl. Chem. (London). 1952, 2, 265—73; 1954, 4, N10, 568—80; C. A. 1952, 46, N19, 8998hi; РЖХим., 1956, N17, 54169; R. Dutta, N. Dutta, J. Scient. and Industr. Res., 1953, B12, N10, 488—90; РЖХим.. 1956, N3, 7311.
5. Чехослов. пат., 52196, от 10/9, 1935; C. Z., 1937, I, 2426.
6. Немец. пат., D. R. P. 340457, Kl. 12m, от 8/9, 1921; C. Z., 1921, IV, 995.
7. Александров, автор. свид. 57668, от 31/8, 1940; C. Z., 1941, 1, 1718, C. A., 1944, 38, N19, 5372[2].
8. Buddens и другие, немец. пат. D. R. P. 9506, 1896.
9. Helmolt, Remse, Немец. пат., D. R. P. 315371, 1918—1919.
10. Böhm, Chem. Ind., 1906, 20, 450.
11. Меерсон, Каплан, Успенская, Атом. энергия, 1957, 3, 259—60; РЖХим., 1958, N7, 21962.
12. Каплан, Успенская, Орлов, Садовникова, Исследования в области геологии, химии и металлургии, Доклады Сов. делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 105.
13. Башилов, Введение в технологию ред. элементов, ГХТИ, М.—Л., 1932.
14. Немец. пат. D. R. P. 355485, Kl. 12m, от 14/12, 1920; выданный 27/6, 1922.
15. Вольфкович, Логинова, ДАН СССР, 1939, 25, 123—25.
16. Вольфкович, Логинова, ЖПХ, 1939, 26, N12, 32—35.

17. Вольфкович, Логинова, Научн. ин-т удобрений и инсектофунгицидов им. Самойлова, 1919—1939, 46—48.
18. Вольфкович, Белопольский, Логинова, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1940, 705—25.
19. Вольфкович, Логинова, Поляк, Изв. АН СССР, сер. хим.., 1938, N1, 101—09; ЖХП, 1937, N10 и 1938, N1.
20. По Владовец, Каган, Минер. Хибин. и Ловозер. тундр, Изд. АН СССР, М.—Л., 1937, 471—72; 508—12.
21. Man, Rev. chim., 1957, 8, N9, 571—73; РЖХим., 1958, N20, 68060.
22. Постников, Автор. свид., 51767, 3/12, 1936; выданное 30/9, 1937.
23. Ruprych, Chem. Technik, 1957, 9, N6, 353—54.
24. Френкель, Автор. свид. 50202, от 26/9, 1935, 31/8, 1936; C. Z., 1938, II, 572.
25. Заозерский, Процеров, Ред. метал., 1934, 3, № 3, 33—40; 1937, 6, № 5—6, 32—36; Автор. свид. 41511 от 3/7. 1934, выданное 28/2, 1935; Заозерский, Процеров, Тер-Шмаонов, Груздев, Попов, Тр. Тимир. с.-х. академии, вып. хим., 1936 г.
26. Гохштейн, Бурксер, Автор. свид. 42991, от 12/3, 1934, выданное 31/5, 1935.
27. Гохштейн, Ред. метал., 1938, 7, № 1, 40—41; C. Z., 1936, I, 4484.
28. Бурксер, Александров, Ред. метал., 1933, 2, № 4, 14—19.
29. Александров, Ред. метал., 1934, 3, № 4, 52—53.
30. Бурксер, Хиб. ред. элем. и пирротины, сб. 5, 1933, 100—107.
31. Смирнов, Хиб. ред. элем. и пирротины, сб. 5, 1933, 84—95.
32. Morozewicz, Anzeiger Akad. Wiss. Krakou, 1909, 207—13; C. Z., 1941, I, 562.
33. Sieferle, Немец. пат., D. R. P. 697110, Kl. 1a, от 22/2, 1938; C. Z., 1941, I, 562.
34. Немец. пат., D. R. P. 365349, Kl. 12m. от 29/1, 1919, выданный 13/12, 1922; C. Z., 1923, II, 460.
35. Франц. пат., 594783, от 15/1, 1925, выданный 18/9, 1925; C. Z., 1926, I, 759.
36. Австр. пат., 102942, от 27/12, 1924, выданный 25/3, 1926; C. Z., 1926, I, 3570.
37. Немец. пат. D. R. P. 433454, Kl. 12m, от 19/1, 1924; выданный 2/8, 1939; C. Z., 1926, II, 2215.
38. Франц. пат., 844805 от 13/4, 1938, выданный 2/8, 1939; C. Z., 1940, I, 926; C. A., 1940, 34, 8189[8].
39. Америк. пат., 2166702 от 3/2, 1936, выданный 18/7, 1939; C. Z., 1940, 1, 1548.
40. Бельг. пат., 436280, от 4/9, 1939, выданный 3/5, 1940; C. Z., 1941, II, 93.
41. Немец. пат., D. R. P. 725798, Kl. 12m от 11/12, 1936, выданный 30/9, 1942; C. Z., 1943, 1 317.
42. Франц. пат., 797858, от 8/2, 1935, выданный 5/5, 1936; C. Z., 1936, II, 1593.
43. Бельг. пат., 433407 от 23/3, 1939, выданный 9/10, 1939; C. Z., 1940, 1, 614—15.
44. Александров, Авт. свид., 55894, 31/10, 1939; C. A., 1940, 34, 3030[3].
45. Trombe, Gaume-Mahn, J. rech. Centre nat. rech. scient. 1956, N35, 113—18; РЖХим., 1957, N9, 30285.
46. Geay, Rev. chimie Ind., 1925, 34, 302—05; C. Z., 1926, 1, 1262.
47. Willig, Keil, Z. Metalkunde, 1943, 35, 169—74; C. A., 1944, 38, N7, 1457[3].
48. Bunsen, Pogg. Ann., 1875, 155, 634.
49. Borchers, Stocken, C. Z., 1906, II, 991.
50. Takeshi, Lojima, J. Electrochem. Soc. Japan., 1953, 21, 119—23.
51. Ruthner, Австр. пат., 176205, 25/9, 1953; C. A., 1953, 47, N22, 1274i; Австр. пат., 175239, 25/6, 1953; C. A., 1953, 47, N16, 7992b.
52. Hartley, Wylie. J. Soc. Chem. Ind. (London), 1950, 69, 1—7.
53. Sarma, Gupta, J. Scient and Industr. Res. 1953, B12, N9, 414—16.
54. Пат. Герм. Федер. Респ., 891251, 28/9, 1953; C. Z., 1954, 125, N27, 6098; РЖХим., 1955, N5, 2937.
55. Kellermann, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen, 1912.
56. Borchers, Elektrometallurgie, Aufl. 3 1903.

57. Руководство по технической электрохимии, под редакц. Энгельгарда т. III, 378—79, 381, 1936; Eger, Handbuch der Technische Elektrochemie, в. III, Aufl.2, 1955.
58. Ahrens, Mod. Metals, 1945, 1, 20--21; C. A., 1945, 39, N21, 4822[4].
59. Hirsch, Trans. Am. Electrochem, Soc., 37, 359—62; C. Z., 1921, IV, 645.
60. Simmersbach, Chem. Ztg., 45, 577—79; C. Z., 1921, III, 398.
61. Weiss, Z. Elektrochem., 14, 549—51; C. Z., 1908, III, 1240—41.
62. Немец. пат. 238127, Kl. 78f, от 19/7, 1908; C. Z., 1911, II, 1046.
63. Франц. пат., 608402, от 16/12, 1925; C. Z., 1927, I, 647.
64. Франц. пат. 641940, от 14/6, 1927; C. Z., 1928, II, 2748.
65. O'Connel, Chem. Eng. Mining Rev., 1945, 37, 315--24; C. A., 1945, 39, N20, 4575[4].
66. Kremann, Schading, Kropsch, Monatsh. Chem., 1917, 38, 91—111; C. Z., 1917, II, 364.
67. Немец. пат., 742042, Kl. 40b. Okt. 1943; C. A., 1946, 40, N2, 314[5].
68. Англ. пат., 562776, 14/7, 1944; C. A., 1946, 40, N2, 283.
69. Folsch, Chem. Ztg., 1935, 59, 1036—38; C. Z., 1936, I, 2431.
70. Moldenhauer, Chem. Ztg., 38, 147; C. Z., 1914, I, 1122—23.
71. Австр. пат., 92372, от 6/11, 1919.
72. Немец. пат., 254512, Kl. 78f, от 30/9, 1908; C. Z., 1913, I, 364.
73. Америк. пат. 2389198, от 20/10, 1945; C. A., 1946, 40, N4, 828[4].
74. Америк. пат., 2396636; C. A., 1946, 40, N11, 3093[3]; 567308, от 7/2, 1945; C. A., 1947, 41, N6, 1595c.
75. Немецк. пат., 260843, Kl. 78f, от 20/12, 1911; C. Z., 1913, II, 328.
76. Vogel, J. de chim., physique, 1916, 14, 449—61; C. Z., 1917, I, 1063.
77. Foster, Pig. Iron Rough Notes, 1945, 100, 11—15; 1946, 101, 26—33; 1946 102, 13—16; C. A., 1947, 41, N12, 3726h.
78. Серебренников, К химии редкоземельных элементов, кандидат диссертация, Томский ун-т, февраль, 1941.
79. Trombe, C. r., 1947, 225, 1156.
80. Urem, Wylie, J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 433.
81. Николаев, Элентух, 1950, № 1.
82. Vickery, J. Chem. Soc., 1949, 2506.
83. Pilcmston, Wylie, J. Soc. Chem. Ind. 1947, 66, 387; J. Appl. Chem., 1952, 2, 265.
84. Николаев, Сорокина, Масленникова, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 68—75.
85. Scheele, Ber., 1899, 32, 409.

Книга 3. *МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ*

ГЛАВА VIII

ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

В материале, изложенном в первом томе, нами отмечено, что соседние элементы ряда лантанидов близки друг к другу в химическом отношении. Поэтому трудно подыскать такой способ, который позволил бы разделить большие количества этих элементов с помощью одной операции. Это обусловливается постепенным изменением радиусов ионов при переходе от одного элемента этой группы к другому, что приводит к постепенному изменению их основности и изоморфизму кристаллизующихся из растворов солей.

Перечисленные факторы можно считать главной причиной трудности разделения двух соседних р. з. элементов при использовании методов, которые связаны с выделением твердой фазы из раствора. Разделение этими методами удаленных друг от друга р. з. элементов, например лантана от эрбия, не представляет, пожалуй, большей трудности, чем отделение Ca от Sr, Rb от Cs или Ta от Nb и Ti. Более или менее легко отделяются от всех других лантанидов церий, самарий, европий и иттербий: церий легко переходит в четырехвалентное состояние, что используется при его выделении, а три последних элемента могут быть выделены из фракций, содержащих близкие с ними члены ряда, в виде двухвалентных сернокислых солей при восстановлении на ртутном катоде или амальгамами щелочных и щелочноземельных металлов. Скандий легко отделяется от лантанидов, и выделение его чистых соединений из смеси лантанидов не представляет затруднений. Иттрий ведет себя аналогично тяжелым р. з. элементам и выделяется из их смеси последовательным рядом операций.

Следует, однако, указать, что в настоящее время разработаны методы разделения р. з. элементов, в которых проявление изоморфизма отсутствует. К такого типа методам относятся прежде всего ионообменные и экстракционные методы, разработка которых получила очень большие масштабы как в СССР, так и за рубежом.

В настоящей главе разбираются отдельные операции, используемые при разделении р. з. элементов, методы же выделения соединений отдельных р. з. элементов в чистом виде будут рассмотрены в следующей главе.

Из отдельных операций разделения р. з. элементов рассмотрим дробную кристаллизацию, осаждение и растворение, термическое разложение и дистилляцию, электролиз растворов, перенос ионов, ионный обмен, окислительно-восстановительные, экстракционные и электромагнитные методы.

ДРОБНАЯ (ФРАКЦИОННАЯ) КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Метод разделения р. з. элементов дробной (фракционной) кристаллизацией имеет более чем столетнюю историю использования. Большинство р. з. элементов до последнего времени разделялось этим методом. Он основан на использовании разницы растворимости солей р. з. элементов. Чем больше разница в растворимости солей, тем эффективнее идет разделение. От соединений, которые употребляются при фракционной кристаллизации, требуется, во-первых, чтобы растворимость их изменялась постепенно при переходе от одного р. з. элемента к другому, во-вторых, чтобы они были устойчивы и, следовательно, выдерживали бы большое число кристаллизаций. Более эффективно фракционная кристаллизация осуществляется при использовании солей, имеющих большой температурный коэффициент растворимости. Далее, существенную роль играет растворимость соли: чем она больше, тем более удобно осуществление фракционной кристаллизации. Метод фракционной кристаллизации в зависимости от типов применяемых соединений имеет большое количество вариантов, число которых продолжает пополняться до самого последнего времени. Для фракционной кристаллизации нашли применение простые и двойные сульфаты, нитраты, фосфаты, хроматы, иодаты, этилсульфаты, диметилфосфаты, пикраты, *m*-нитробензолсульфонаты и другие соединения.

Большую роль при разделении р. з. элементов на три группы играют двойные сульфаты с калием или натрием. Разделение это основано на том, что шесть элементов цериевой группы—La, Ce, Pr, Nd, Sm и Pm—дают трудно растворимые в избытке сульфата калия или натрия двойные соли типа $Me_2(SO_4)_3K_2SO_4.xH_2O$, слабо растворимые двойные соли дают Eu, Gd и Tb и легко растворимые — Y, Dy, Ho, Er, Tu, Yb и Cp. Этот метод был применен для разделения иттриевых и цериевых земель еще в 1804 году [1, 2] и не потерял значения до наших дней.

Для разделения легких р. з. элементов широкое распространение нашла дробная кристаллизация двойных нитратов в различных ее вариантах, броматный же метод до появления ионообменного метода считался наиболее эффективным для разделения тяжелых р. з. элементов.

Техника выполнения фракционной кристаллизации не сложна, но требует особой тщательности и терпения, так как связана в большинстве случаев с выполнением нескольких сотен или даже тысяч однотипных операций, на что требуется большая затрата

времени—месяцы и годы ежедневной работы. Обычно получается целый ряд фракций, для дальнейшей перекристаллизации которых применяются в большинстве случаев подходящие маточные щелока и лишь для крайних фракций (кристаллов) чистый растворитель—вода.

Практически при фракционной кристаллизации используется один из следующих вариантов.

Первый вариант. Процедура фракционной кристаллизации солей р. з. элементов по этому варианту разделяется на две стадии.

Первая стадия. Исходную смесь солей (А) растворяют в горячем растворителе и раствор выпаривают так, чтобы выкристаллизовалась половина первоначальной смеси. Смесь кристаллов и маточного раствора оставляют на ночь и маточный раствор (Б) декантируют в новую чашку и снова выпаривают так, чтобы при испарении растворителя выкристаллизовалась $^1/_3$ оставшейся соли. Первые кристаллы (В) растворяют в горячем растворителе так, чтобы при охлаждении выкристаллизовалось $^2/_3$ смеси. Обе чашки оставляют стоять на ночь. Жидкость (Г) от выпаривания (Б) сливают с кристаллов (Д) и снова выпаривают. Жидкость (Е) от перекристаллизации (В) сливают к кристаллам (Д), все нагревают, пока не растворится, и, если нужно, прибавляют еще растворителя, а затем проводят кристаллизацию. Кристаллы (Ж) от (Е) снова растворяют в растворителе и перекристаллизовывают по предыдущему. Продолжают кристаллизацию таким образом до получения примерно 20 фракций. Первые кристаллы каждой серии перекристаллизовывают из свежего раствора, маточные растворы каждой головной фракции употребляют на растворение следующей головной фракции, а окончательный маточный раствор постепенно выпаривают.

Для наглядности на рис. 25 приведена общая схема фракционной кристаллизации первой стадии, первого варианта. В соответствии со схемой кристаллизация продолжается до получения определенного числа (не более 20) фракций. Кристаллы движутся в схеме по направлению сплошных линий, маточные растворы—пунктирных. Цифры на углах точек обозначают вес полученной соли в частях первоначальной смеси. Цифры на стрелках показывают, в какой пропорции каждую фракцию следует разделить на кристаллы и маточный раствор.

Вторая стадия. В этой стадии сохраняется постоянным число фракций, нумерованных от 1 до 20. Их нагревают, пока не растворятся все кристаллы, и выпаривают настолько, чтобы при охлаждении выделялось около $^3/_4$ кристаллов. Маточный раствор фракции 20 переливают в чашку 21, жидкость из 19 чашки—на кристаллы 20-й, из чашки 18—на кристаллы 19 и т. д. до жидкости с кристаллов 1, которую переливают на кристаллы 2. К кристаллам в чашке 1 прибавляют свежий растворитель и все фракции от

2 до 20 нагревают до растворения кристаллов и снова кристаллизуют.

Процесс кристаллизации повторяют: жидкость из 20 чашки (маточный раствор) переливают в 21, из чашки 19—к кристаллам 20 и т. д. Кристаллы 1 чашки растворяют в свежем растворителе и все повторяют снова.

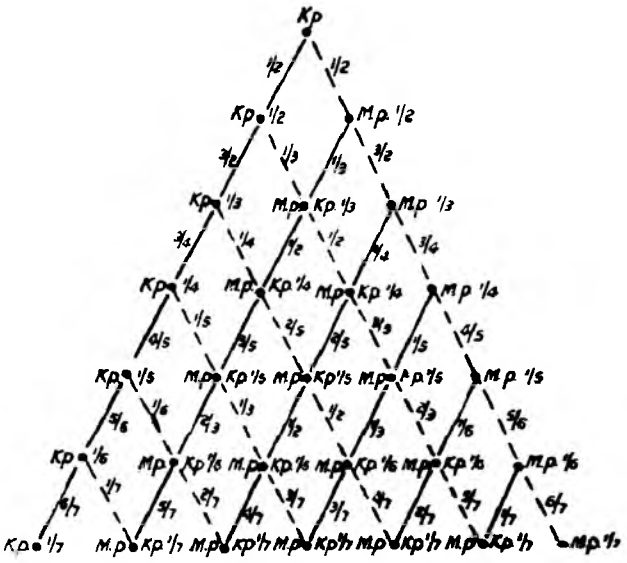


Рис. 25. Схема фракционной кристаллизации.

Через некоторое время в чашке 1 соли становится мало, она перестает кристаллизоваться, тогда ее в виде раствора прибавляют в чашку 2, которая с этого момента образует «головную фракцию». Каждую «головную» и «хвостовую» фракции по мере достижения чистоты соли удаляют и, таким образом, при удалении чистых солей с обоих концов по схеме кристаллизации после некоторого времени фракций становится все меньше и меньше.

Этот вариант фракционной кристаллизации не всегда удается осуществить, так как выделение строго определенной части растворенного вещества в виде кристаллов требует тщательного учета испаряющегося растворителя и знания точной растворимости разделяемых солей, что иногда невозможно.

Второй вариант практически более легко осуществим в вариации фракционной кристаллизации двойных нитратов аммония и р. з. элементов, впервые предложенной Д. И. Менделеевым [3] и видоизмененной позже [4] за счет растворения двойной аммонийной соли в умеренно разбавленной азотной кислоте.

В принципе этот метод заключается в следующем. Двойные аммонийные соли растворяют в умеренно разбавленной азотной кислоте, выпаривают до начала образования кристаллической кор-

ки или, когда взятая стеклянной палочкой проба с каплей жидкости при охлаждении не застывает, оставляют на несколько часов отстояться и затем сливают маточный раствор с кристаллов. Подобным же образом получающиеся маточные растворы выпаривают до кристаллизации еще пять раз, следовательно, получают 6 фракций серии I и конечный маточный раствор. Каждая фракция этой серии обозначается римской цифрой I и индексом—арабской цифрой, соответствующей номеру фракции (например, I_2, I_5 и т. д.).

Вторая серия фракционирования получается следующим образом: фракция I_1 перекристаллизовывается при растворении в воде и получаются кристаллы II_1 и маточный раствор. Последний берется для перекристаллизации фракции I_2, для чего его смешивают с фракцией I_2, нагревают до полного растворения и оставляют кристаллизоваться при охлаждении. В результате получаются кристаллы фракции II_2 и маточный раствор, применяемый для перекристаллизации фракции I_3 и т. д.

Каждую из получившихся таким образом смесей в свою очередь разделяют на выделяющиеся кристаллы и маточный раствор, которые затем соединяют так, что маточный раствор от более растворимой фракции каждый раз сливают на кристаллы более легко растворимой фракции. Число фракций при этом возрастает в каждой серии, так как начальные фракции каждый

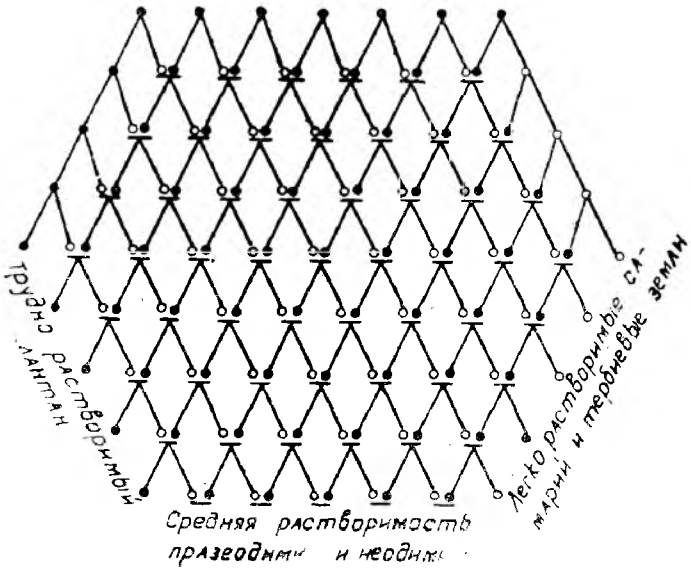


Рис. 26. Схема фракционной кристаллизации магний—двойных нитратов.

раз уже не встречаются с таким маточным раствором, с которым их можно было бы соединить. Их обычно подвергают разложению на новую фракцию кристаллов и маточный раствор. Таким

образом, накапливается довольно большое число фракций, которое сокращается при дальнейшей обработке систематическим выключением конечных членов: наиболее трудно растворимые части и последние маточные растворы, содержащие наиболее легко растворимые составные части, не подвергают дальнейшему разложению. Число фракций сокращается, и в конце обработки остаются только фракции, содержащие составные части со средней растворимостью.

Фракционная кристаллизация р. з. элементов от лантана до тербия по этому методу ведется по схеме, представленной на рис. 26.

Черный круг в схеме обозначает кристаллы, знак о — растворы, а черта снизу этих знаков указывает на их соединение. Наиболее легко растворимые составные части выделены здесь в виде маточных растворов, наиболее трудно растворимые — в виде кристаллов, а имеющие среднюю растворимость образуют фракции, содержащие наряду с маточными растворами и кристаллы.

Более подробная схема фракционной кристаллизации в виде двойных магнийнитратов приводится на рис. 30, где кристаллизация доведена до получения 103 серий при выделении фракций Sm, Nd, Pr, La.

Теоретические основы методов разделения редкоземельных элементов дробной (фракционной) кристаллизацией и осаждением

Принятые в данном разделе обозначения:

X — количество соли соосаждающегося вещества в твердой фазе—кристаллах,
$Q_{т.}$ — вес твердой фазы,
$Q_{ж.}$ — вес жидкой фазы,
$X_{р.}$ или $(1-X)$ — количество оставшейся в растворе соли соосаждаемого вещества,
$\delta_{т.}$ — удельный вес твердой фазы,
$\delta_{р.}$ — удельный вес раствора,
$K_{N.}$ — константа распределения — постоянная Нернста,
y — количество соли основного вещества в твердой фазе—кристаллах,
$y_{р.}$ — количество оставшейся в растворе соли основного вещества,
D — эмпирическая константа распределения,
$D_{равн.}$ — эмпирическая равновесная константа распределения,
K — теоретическая константа равновесия,
a — активность,
z — валентность катионов,
μ — химический потенциал,
M — молекулярный процент,

m — моляльность (число *г-моль* в 1000 *г* воды),
γ — коэффициент активности,
z — произведение растворимости,
1 или А — микрокомпонент, примесь, первое вещество,
2 или В — основное вещество, второе вещество
3 — дополнительное третье вещество,
к. — катион, индекс,
ан. — анион, индекс,
р. или ж. — раствор (жидкая фаза, индекс),
т. — твердая фаза, индекс,
н — насыщенное состояние, индекс,
о — состояние стандартного раствора, индекс,
N — молярная доля,
$У$ — процентное содержание катионов,
$x_{\text{нач.}}$ — начальная концентрация микрокомпонента в растворе,
$y_{\text{нач.}}$ — начальная концентрация основного вещества в растворе,
λ — постоянная распределения в выражении логарифмической зависимости,
$\lambda_{\text{равн.}}$ — равновесная постоянная распределения в выражении логарифмической зависимости,
$C_{\text{р}}$ — концентрация растворенных веществ в массе основной жидкой фазы,
$C_{\text{аб.}}$ — концентрация абсорбированных веществ в поверхностной пленке жидкой фазы,
$C_{\text{пов.}}$ — концентрация в поверхностном слое кристалла,
$C_{\text{кр.}}$ — концентрация в массе кристалла (кристаллической фазе),
$C_{\text{р·пр.}}$ — концентрация примеси в растворе.
$C_{\text{аб·пр.}}$ — концентрация примеси в поверхностной жидкой пленке,
$z_{\text{и.}}$ — число ионов, получающихся при электролитической диссоциации одной молекулы,
$z_{\text{к.}}$ — число катионов, образующихся при электролитическом распаде молекулы,
α — степень кристаллизации,
$K_{\text{р.}}$ — константа распределения примеси между жидким поверхностным слоем и основной массой жидкой фазы,
$K_{\text{ск.}}$ — отношение констант скорости кристаллизации основного вещества и примеси,
R — коэффициент использования сырья,
$\gamma_{\text{ср.}}$ — средний коэффициент активности микрокомпонента примеси в маточном растворе,
$\gamma_{\text{н.}}$ — средний коэффициент активности микрокомпонента в насыщенном растворе микрокомпонентов.

О распределении изоморфных веществ между жидкой и твердой фазой при кристаллизации (состояние вопроса)

Большинство соединений р. з. элементов, имеющих одинаковый химический состав, изоморфны или по меньшей мере изодиморфны. При кристаллизации из водных растворов они зачастую образуют истинные твердые растворы замещения (смешанные кристаллы). Образование смешанных кристаллов должно особенно усиливаться с увеличением размеров молекул простых соединений, кристаллизующихся из раствора, и ослабляться при наличии процессов комплексообразования, вызывающих разницу состава молекул твердой и жидкой фазы. Влияние комплексообразования тем более, чем больше величина константы стабильности комплексного соединения и чем больше разница между величинами констант стабильности комплексных соединений отдельных р. з. элементов.

Изучение явления изоморфизма и изодиморфизма соединений р. з. элементов проводилось многими учеными, начиная с середины 19-го столетия и до наших дней. Оно выполнялось, главным образом, с целью выяснения валентности р. з. элементов, так как изоморфизм соединений в некоторой мере считался указанием на равенство валентности элементов.

Для практики разделения р. з. элементов важны количественные закономерности изоморфного смешения солей. Однако этот вопрос до настоящего времени не получил достаточного освещения.

Исследование распределения изоморфных компонентов в разных системах проводилось многими учеными особенно после теоретических работ Вант-Гоффа и Розебума. Экспериментальные исследования в этом направлении (в конце XIX и начале XX столетия) ставились главным образом в области значительных концентраций двух компонентов в одной из фаз. Поэтому они не позволили найти общего закона смешения компонентов в твердой фазе. Только в 1924 году и в последующие годы появляются фундаментальные исследования по равновесному распределению радиоактивных микрокомпонентов и примесей при кристаллизации многих неорганических солей из водных растворов [440—444, 451].

Так, Хлопиным [445] установлена частная закономерность в виде уравнения

$$\frac{C_{\text{тв.}}}{C_{\text{раст.}}} = K, \qquad (1)$$

трактуемая как закон Бертло-Нернста. Это уравнение в форме, удобной для выражения экспериментальных данных, выведено им для кристаллизации смесей радия на носителе [446]

$$\frac{X\delta_{\text{т.}}}{Q_{\text{т.}}} = K_N \frac{(1-X)\,\delta_{\text{р.}}}{Q_{\text{ж.}}}. \qquad (2)$$

Закономерность Хлопина действительна, когда валентности распределяющихся катионов равны и отношение коэффициентов активности распределяющихся ионов в твердой и жидкой фазах постоянно. Она установлена при распределении микрокомпонента между изоморфным макрокомпонентом и его раствором при отсутствии других солей.

Частной закономерностью является также употребляемая радиохимиками эмпирическая формула распределения Гендерсона и Кречека [447]

$$\frac{x}{y} = D\,\frac{1-x}{1-y}\,. \qquad (3)$$

Константа в ней связана с постоянной Нернста выражением:

$$D = \frac{K_N C_1}{\delta_{т.}}\,, \qquad (4)$$

где $C_1 = \dfrac{(1-m)\,\delta_{р.}}{Q_{ж.}}$, т. е. содержание в растворе основного компонента соли *г/мл*. Если C остается постоянной, то D не должна изменяться.

Таким образом, согласно закономерности Хлопина система основное вещество — микрокомпонент — вода характеризуется определенной физико-химической константой, являющейся коэффициентом равновесного распределения микрокомпонента $D_{равн.}$. По Горштейну [443], $D_{равн}$ соответствует отношению «относительных» концентраций основного компонента в твердой фазе и маточном растворе, если понимать под «относительной» концентрацией основного компонента его концентрацию по отношению к примеси в той же фазе, т. е. $D_{равн.}$ (A, B) $= Y_A/Y_B : X_A/X_B$.

Таким образом величина $D_{равн.}$ соответствует отношению концентрации микрокомпонента в твердой фазе к его концентрации в солевой части маточного раствора при равновесии между обеими фазами. Эта величина получила у разных авторов различные наименования: коэффициент кристаллизации примеси (Хлопин), коэффициент изоморфного смешения (Чирков) и другие.

В тех случаях, когда величина $D_{равн.} > 1$, кристаллы основного вещества обогащаются микрокомпонентом, а когда величина $D_{равн.} < 1$, происходит освобождение твердой фазы от загрязнений — примеси. В случае $D_{равн.} = 1$ состав вещества при кристаллизации не меняется.

Более общий закон распределения изоморфных ионов описывается уравнением Никольского [448], которое выведено им для случая обмена изоморфных ионов на алюмосиликатах

$$\frac{a_{1р.}^{1/Z_1}}{a_{2р.}^{1/Z_2}} = K\,\frac{a_{1т.}^{1/Z_1}}{a_{2т.}^{1/Z_2}}\,. \qquad (5)$$

Уравнение Никольского применимо для частного случая нерастворимых твердых фаз, когда в процессе распределения между твердой и жидкой фазами принимают участие только катионы. Шишкиным [449] показано, что оно может быть использовано при наличии растворимых твердых фаз и должно рассматриваться как общий закон распределения изоморфных катионов между жидким раствором и изоморфной смесью двух солей с общим анионом.

В качестве исходного пункта при выводе уравнения (5) было принято положение, что алгебраические суммы химических потенциалов ионов, способных к перемещению из одной фазы в другую, в обеих фазах равны, т. е. оно основано на термодинамических положениях, характерных для равновесных систем.

Первая попытка вывести общее уравнение, выражающее зависимость константы распределения электролита между твердой (кристаллической) и жидкой фазами от концентрации электролита в обеих фазах и свойств чистых компонентов, была сделана Ратнером [450], исходя из представлений о химическом потенциале и теории активностей. Ратнер подошел к установлению этой зависимости при разборе вопроса распределения микрокомпонента между твердой фазой смешанных кристаллов и раствором следующим образом.

В состоянии равновесия химический потенциал распределяющегося вещества в обеих фазах одинаков. Предположим, что в твердой фазе имеет место разбавленный раствор по отношению микрокомпонента или примеси. В этом случае химические потенциалы раствора и кристаллов (твердой фазы) могут быть связаны следующими уравнениями

$$\mu_{р.} = \mu^0_{р.} + RT \ln a = \mu_{т.} \qquad (6)$$

и

$$\mu_{т} = \mu^0_{т.} + RT \ln \mu_{т.}^{Z_к.} \quad . \qquad (7)$$

Если вычесть из уравнения (7) уравнение (6) и подставить a в форме произведения $a_{к.}^{Z_{к.}} \cdot a_{ан.}^{Z_{ан.}}$, то получим

$$\ln \left[\frac{M_{к.}^{Z_к.}}{a_{к.}^{Z_к.} \cdot a_{ан.}^{Z_{ан.}}} \right] = \frac{\mu^0_{р.} - \mu^0_{т.}}{RT} \quad . \qquad (8)$$

При наличии насыщенного водного раствора микрокомпонента уравнение (6) может быть написано

$$\mu_{н.р.} = \mu^0_{р.} + RT \ln a_{н.р.} = \mu_{т.} \qquad (9)$$

Подставляя значение $\mu^0_{р.}$ в уравнение (9) из уравнения (8) и переходя от логарифмов к числам, имеем $\frac{M_{т.}^{Z_к.}}{a_{к.}^{Z_к.} \cdot a_{ан.}^{Z_{ан.}}} = \frac{1}{a_{н.}} e^{\frac{\mu_{т.} - \mu^0_{т.}}{RT}}$

Величина первой части этого уравнения не зависит от состава жидкой фазы и является выражением константы распределения

электролита. Для случая, когда присутствующая твердая фаза является солью, изоморфной с примесью или микрокомпонентом и имеет с ними общий анион, помножив обе части уравнения (10) на активность макрокомпонента $a_{2н}=a_{2к.}^{Z_к.} \cdot a_{2ан.}^{Z_{ан.}}$, которая одинакова в растворах, находящихся в равновесии с твердой фазой, и сократив $a_{ан.}^{Z_{ан.}}$ и $a_{ан.}^{Z_{ан.}}$, относящиеся к общему иону в одном и том же растворе, получим

$$\frac{M_{т.}^{Z_к.} \cdot a_{2к.}^{Z_к.}}{a_{к.}^{Z_к.}} = \frac{a_{2н.}}{a_{н.}} e^{\frac{\mu_{н.т.}-\mu_{т.}^0}{RT}}. \qquad (11)$$

Введя в уравнение (11) моляльности вместо активностей ионов и выразив активности солей через произведения растворимости и коэффициенты активностей, напишем его в виде двух уравнений

$$\frac{M_{т.}^{Z_к.} \cdot m_{2к.}^{Z_к.} \cdot \gamma_{2к.}^{Z_к.}}{m_{к.}^{Z_к.} \cdot \gamma_{к.}^{Z_к.}} = D_{равн.} \qquad (12)$$

и

$$\frac{L_{2н.} \cdot \gamma_{2н.}}{L_{н.} \cdot \gamma_{н.}} e^{\frac{\mu_{н.т.}-\mu_{т.}^0}{RT}} = D_{равн.} \qquad (13)$$

Величину $D_{равн.}$ Ратнер назвал истинной (идеальной) константой фракционирования. $D_{равн.}$ будет равна D и является постоянной величиной, когда отношение коэффициентов активностей ионов будет величиной постоянной.

Преобразуя уравнение (13), Горштейн [443] придает ему вид

$$L_{равн.}^{Z_к.} = \frac{\gamma_{н.}^{Z_н.}}{\gamma_{н.}^{Z_н.}} \cdot \frac{L_{2н}}{L_{н.}} \cdot \frac{1}{\gamma_{т.}^{Z_к.}}. \qquad (14)$$

Разработанная Ратнером теория позволяет учитывать ряд факторов, влияющих на величину $L_{равн.}$. Эта величина является, прежде всего, функцией температуры, зависит от характера и состава растворителя, введения комплексообразователя, изменения pH раствора и особенно от изменения валентности микрокомпонента примеси.

Обе последние формулы (13) и (14) не могут быть использованы для точной теоретической оценки хода фракционирования р. з. элементов методом фракционной кристаллизации и осаждения. При употреблении формулы (13) с этой целью приходится ограничиться только членом $L_{2н}/L_{н.} \cdot \gamma_{2н}/\gamma_{н.}$ т. е. коэффициентами

активности насыщенных растворов обоих компонентов и их растворимостью. Множитель $e^{\frac{\mu_{в.т.}-\mu^{0}_{т.}}{RT}}$ не может быть учтен. Величина его становится значительной только в случае наличия сильных деформационных эффектов и при большой разнице между поляризационными свойствами компонентов.

Таким образом, он имеет второстепенную роль и, вероятно, при теоретической оценке фракционирования р. з. элементов не играет сколько-нибудь существенного значения. Формула (13) не может быть использована и потому, что для р. з. элементов неизвестны коэффициенты активности для насыщенных растворов, а для ряда солей — их растворимости в формулах (7, 13). Препятствием к употреблению формулы (13), кроме всего указанного, является отсутствие в литературе коэффициентов активности р. з. элементов в твердых фазах. Изучение растворимости различных соединений р. з. элементов и определение их активностей изменит это положение, тогда станет вполне возможным использование формулы (14).

Уравнение (12) для оценки истинной константы распределения р. з. элементов между твердой фазой и раствором вполне пригодно, тем более, что отношение $\gamma^{Z_{к.}}_{2к.}/\gamma^{Z_{к.}}_{1к.}$ в этом случае должно быть близким к единице или по крайней мере должно оставаться тем более постоянным, чем менее растворим основной компонент (р. з. элемент) и чем ближе свойства ионов обоих р. з. элементов.

Сделав разбор попыток термодинамического обоснования процесса распределения ионов между твердой и жидкой фазами, возвратимся к основному уравнению (5) и, приняв некоторые допущения, приведем его к виду, более удобному для практических целей.

Прежде всего заранее можно принять, что коэффициенты активности, особенно двух соседних по порядковому номеру р. з. ионов в твердой фазе от замещения одного иона другим, изменяются незначительно. В жидкой фазе коэффициенты активности этих же ионов при условиях кристаллизации остаются приблизительно постоянными. При этих допущениях активности катионов в уравнении (5) могут быть заменены на их молярные доли, и оно примет вид

$$\frac{N^{1/Z_{1к.}}_{1к.р.}}{N^{1/Z_{2к.}}_{2к.р.}} = K\frac{N^{1/Z_{1к.}}_{1к.т.}}{N^{1/Z_{2к.}}_{2к.т.}}. \qquad (15)$$

Так как в смешанных кристаллах соединений р. з. элементов валентность ионов одинакова, то уравнение (15) для них может быть представлено как

$$\frac{N_{1к.р.}}{N_{2к.р.}} = K\frac{N_{1к.т.}}{N_{2к.т.}} \qquad (16)$$

и это приводит к уравнениям

$$\frac{m_{1\text{к.р.}}}{m_{2\text{к.р.}}} = K\frac{m_{1\text{к.т.}}}{m_{2\text{к.т.}}} \tag{17}$$

и

$$\frac{G_{1\text{к.р.}}}{G_{2\text{к.р.}}} = K\frac{G_{1\text{к.т.}}}{G_{2\text{к.т.}}} \,. \tag{18}$$

При постоянстве процентного содержания основного второго иона в жидкой фазе имеем

$$G_{1\text{к.р.}} = K\frac{G_{1\text{к.т.}}}{G_{2\text{к.т.}}} \,. \tag{18а}$$

т. е. отношение процентного содержания ионов в твердой фазе пропорционально содержанию примеси в растворе [447].

Исходя из того, что отношение выделившихся количеств бария и радия при их кристаллизации пропорционально отношению концентраций этих двух компонентов в момент осаждения, Дернер и Хоскин [452] показали наличие логарифмической зависимости распределения микрокомпонента, которая выражается следующим образом:

$$\ln\frac{x_{\text{нач.}}}{x_{\text{нач.}}-x} = \lambda\ln\frac{y_{\text{нач.}}}{y_{\text{нач.}}-y} \,. \tag{19}$$

В общем случае при $\lambda > 1$ примесь концентрируется в кристаллах. Концентрация ее будет максимальной в начале кристаллизации, последующие слои становятся беднее примесью. Таким образом, кристаллы приобретают слоистую структуру по содержанию примеси.

По мнению Хана [441], логарифмическая зависимость подтверждается экспериментально тогда, когда пересыщение очень мало, бесконечно мало и когда скорость кристаллизации можно регулировать по желанию экспериментатора. Обычно это достигается медленным испарением насыщенного раствора. При этом образуются гетерогенные смешанные кристаллы. Если допустить, что в твердой фазе полностью отсутствует диффузия и к каждому слою кристаллов может быть применено уравнение

$$\frac{dx}{dy} = \lambda\frac{x_{\text{р.}}}{y_{\text{р.}}} \,, \tag{20}$$

где dx — количество перешедшего в элементарный слой микрокомпонента, dy — количество основного компонента, образующего этот слой.

Вслед за отложением элементарного слоя кристалла происходит рост последующего элементарного слоя, каждый раз между от-

лагающимся слоем и раствором устанавливается равновесие путем ионного обмена. Вновь появившийся элементарный слой предохраняет под ним расположенный слой от взаимодействия его с раствором.

В таком случае для описания процесса распределения микрокомпонента между всем объемом кристалла и раствором в конце кристаллизации может быть применено выражение, полученное интегрированием уравнения (20), т. е.

$$\int \frac{dx}{x_{\text{р.}}} = \lambda \int \frac{dy}{y_{\text{р.}}}; \quad \ln x_{\text{р}} = \lambda \ln y_{\text{р.}} + C. \tag{21}$$

В начале процесса кристаллизации при времени, равном 0, когда $y_{р.} = y_{\text{нач.}}$ и $x_{р.} = x_{\text{нач.}}$, постоянная С будет

$$C = \ln x_{\text{нач.}} - \ln y_{\text{нач.}}$$

При замене в уравнении (21) С получается уравнение, однотипное с уравнением (19) относительно жидкой фазы

$$\ln x_{\text{р.}} - \ln x_{\text{нач.}} = \lambda (\ln y_{\text{р.}} - \ln y_{\text{нач.}})$$

или

$$\ln \frac{x_{\text{р.}}}{x_{\text{нач.}}} = \lambda \ln \frac{y_{\text{р.}}}{y_{\text{нач.}}}. \tag{22}$$

Таким образом, логарифм отношения концентрации микрокомпонента в растворе после кристаллизации к концентрации микрокомпонента в растворе до кристаллизации, деленный на логарифм отношения концентрации основного компонента в растворе после кристаллизации к концентрации его в растворе до кристаллизации, есть величина постоянная.

Соосаждение по логарифмическому закону протекает только при одинаковом заряде ионов. Так, Киргинцев и Гельман показали, что при соосаждении цероксалата с оксалатом четырехвалентного урана распределение не происходит по логарифмическому закону [461].

Таково в общих чертах состояние изученности вопроса о распределении изоморфных веществ между жидкой и твердой фазами при кристаллизации. Эти положения должны быть приняты за основу теоретической разработки метода разделения р. з. элементов фракционной кристаллизацией и фракционным осаждением.

Кривые кристаллизации изоморфных веществ

Изоморфные свойства пар солей и одновременно условия их кристаллизации характеризуются кривыми кристаллизации или диаграммами распределения.

Если на оси абсцисс откладывать молекулярный процент одного из компонентов в солевой части маточного раствора, а по оси орди-

нат—молекулярный процент его же в твердой фазе, в обоих случаях по отношению к сумме изоморфных компонентов в каждой из фаз, то кривые распределения имеют такой тип, как представлено на рис. 27а или на рис. 27б в случае изодиморфных веществ.

Кривые распределения (рис. 27) имеют такой вид в случае образования непрерывного ряда твердых растворов. Они могут быть ближе и дальше от диагонали АС. Чем ближе кривая к диагонали АС, тем более близок коэффициент распределения к единице. Кроме того, положение кривых находится в некоторой зависимости от растворимости солей, а именно: чем больше разница между растворимостью компонента А и В, тем дальше от диагонали располагаются кривые распределения.

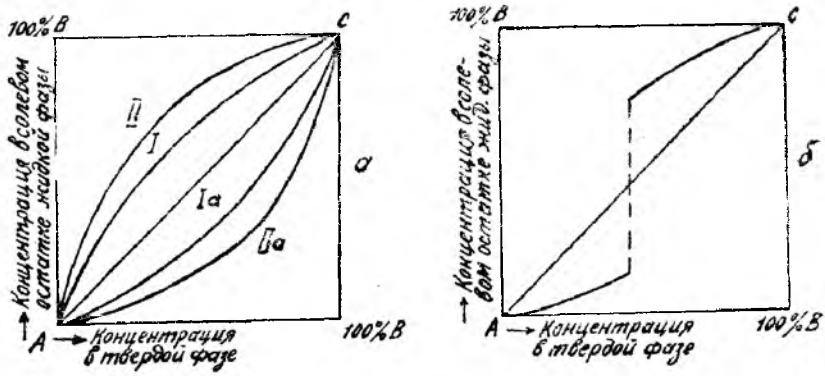


Рис. 27. Кривые распределения изоморфных (*а*) и изодиморфных (*б*) веществ.

По Чиркову [442], положение кривых распределения зависит также от скорости кристаллизации изоморфных веществ. Изменение положения кривой распределения связано с отсутствием равновесного состояния в системе в том или другом случае. Действительно, достижение равновесного состояния при распределении вещества между твердой и жидкой фазой достигается в течение достаточно продолжительного времени или при использовании специальных способов.

Когда величина коэффициента равновесного распределения равна единице, кривая распределения совпадает с диагональю диаграммы. Такая система является «конгруэнтной». Системы с постоянной величиной коэффициента равновесного распределения относятся к «идеальным». Для этих систем кривые диаграммы распределения имеют вид гипербол, для которых при распределении двух изоморфных компонентов 1 и 2 действительно следующее аналитическое выражение:

$$y_1 = \frac{100\, D_{\text{равн.}}\, x_1}{100 - x_1(1 - D_{\text{равн.}})}, \qquad (25)$$

где $D_{равн.}$ —величина равновесного коэффициента распределения компонента 1 по отношению к компоненту 2.

Для идеальных и конгруэнтных систем, по Горштейну [443], действительны два правила, вполне согласующиеся с диаграммами распределения изоморфных веществ:

1) Если два изоморфных вещества при определенной температуре образуют конгруэнтную систему (один из компонентов, безусловно, растворитель), при кристаллизации из растворов они захватывают любые изоморфные и изодиморфные вещества в одинаковой степени (приблизительно). Это правило дает возможность оценить захват примесей двумя веществами, образующими даже несколько отклоняющуюся от конгруэнтности систему. В этом случае вещество, переходящее в большей мере в твердую фазу, обычно в меньшей степени захватывает любые изоморфные и изодиморфные примеси.

2) При знании величин коэффициентов равновесного распределения для идеальных систем с изоморфными компонентами 1 и 2 и с компонентами 2 и 3 можно найти величину коэффициента равновесного распределения для идеальной системы с компонентами 1 и 3 по выражению:

$$D_{равн.}\ (1\text{ и }3) = D_{равн.}\ (1\text{ и }2) \cdot D_{равн.}\ (2\text{ и }3) \quad (26).$$

Это правило вполне согласуется с формулой (14).

Оба правила должны быть достаточно хорошо приложимы при распределении между жидкой и твердой фазами систем, состоящих из отдельных пар р. з. элементов или их сложных многокомпонентных систем.

Влияние различных факторов на коэффициент равновесного распределения

Работами ряда русских ученых, которые уже упоминались, выявлено, что коэффициент равновесного распределения зависит от многих факторов: а) от температуры, б) от относительной растворимости основного компонента и примеси, в) от химических и термодинамических различий основного компонента и примеси и г) от состава жидкой и твердой фазы.

С повышением температуры обычно значение коэффициента равновесного распределения уменьшается. Однако известны случаи, когда повышение температуры оказывает обратное влияние на значение коэффициента равновесного распределения.

Достаточно строгое объяснение влияния температуры на величину коэффициента равновесного распределения отсутствует и, вероятно, будет вскрыто при дальнейших исследованиях. Более или менее достоверные объяснения качественного характера известны. Прежде всего различно изменение растворимости основного компонента и примеси с температурой. В сильной степени влияние температуры сказывается на изменении активности ионов основного компонента и примеси в растворе.

Естественно также предположение, что влияние температуры на коэффициент равновесного распределения в немалой степени связано с разницей интенсивности взаимодействия основного компонента и примеси с растворителем. Чем больше разница температурной устойчивости сольватных комплексов основного компонента и примеси, тем более резкое влияние температуры должно быть обнаружено на величину коэффициента равновесного распределения. Это предположение хотя и требует еще экспериментальных подтверждений, но, бесспорно, правдоподобно.

Влияние температуры на величину коэффициента равновесного распределения, по-видимому, особенно ярко проявится на примере сульфатов р. з. элементов, которые имеют большое число кристаллогидратов. Устойчивость этих кристаллогидратов зависит от температуры, причем их температурные области устойчивости для отдельных р. з. элементов в некоторой мере отличаются. Изучение температурных областей устойчивости сульфатов р. з. элементов представляет, следовательно, как теоретический, так и практический интерес, поэтому оно должно найти отражение при дальнейших исследованиях.

В отдельных случаях обнаруживается влияние гидролиза, который усиливается с повышением температуры и тем самым уменьшает величину коэффициента равновесного распределения. Гидролиз, как правило, оказывает влияние в определенных границах pH среды.

Большинство исследователей усматривают непосредственную связь между коэффициентом обогащения (фактором разделения) и растворимостями, вернее произведениями растворимости основного компонента и примеси. Обычно в твердой фазе накапливается примесь в том случае, когда ее растворимость меньше, чем растворимость основного компонента, при обратном отношении растворимостей твердая фаза становится более чистой от примеси.

Экспериментально связь между коэффициентом обогащения и растворимостью соединения макрокомпонента и примеси показана Котляровым и Кожемяко [248] при разделении р. з. элементов в виде двойных сульфатов (см. стр. 207).

Изменение состава жидкой фазы значительно меняет величину коэффициента равновесного распределения. Это влияние связано прежде всего с изменением активности основного компонента и примеси, а также огранки кристаллов твердой фазы.

Особый интерес в этом отношении представляет исследование кристаллизации парамагнитных веществ с различной магнитной восприимчивостью в сильных магнитных полях, так как наличие последних должно увеличить разницу в огранке кристаллов основного компонента и примеси [460]. Этот вопрос приобретает немалое значение при фракционной кристаллизации пар р. з. элементов с резко различной магнитной восприимчивостью. Можно с уверенностью сказать, что работы в этом направлении покажут

значительное изменение величины коэффициента равновесного распределения под влиянием магнитного поля.

Если к раствору прибавить электролиты, неспособные давать смешанные кристаллы ни с основным компонентом, ни с примесью, но имеющие одноименный ион с основным компонентом, то коэффициент распределения быстро возрастает, как показали Башилов и Вильянский [453], Полесицкий [454], Хлопин и Никитин [446] на примере распределения радия из растворов хлорида и бромида бария в присутствии галоидоводородных кислот и хлоридов кальция, алюминия и железа. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с уменьшением количества ионов бария в растворе, так как добавка хлорида бария к раствору нитрата бария приводит к обнаружению обратного явления. Хотя добавка хлорида незначительно снижает растворимость нитрата бария, все же общая концентрация ионов бария в растворе сильно увеличивается, что значительно уменьшает численное значение коэффициента равновесного распределения.

Проверка этих наблюдений при дробной кристаллизации р. з. элементов представляет большой интерес.

Прибавление к раствору электролитов или неэлектролитов, дающих с основным веществом и примесью комплексные ионы или недиссоциирующие в данном растворителе соединения, как показали Хлопин и Ратнер [455] на примере системы $Pb(NO_3)_2$—$Ra(NO_3)_2$—CH_3COOH—CH_3COONa—H_2O, приводит к увеличению численного значения коэффициента равновесного распределения радия за счет снижения концентрации ионов свинца в растворе. При разделении р. з. элементов дробной кристаллизацией или осаждением связывание в комплексные соединения микрокомпонента и макрокомпонента приобретает особый практический смысл (см. стр. 207). Добавка к раствору неэлектролита или слабодиссоциирующих электролитов, которые не образуют химических соединений ни с основным веществом, ни с примесью, а также не имеют одноименного иона с основным веществом, не меняет заметно величины коэффициента равновесного распределения.

Таким образом, практически коэффициент равновесного распределения претерпевает изменение тогда, когда в растворе имеет место изменение отношения активных концентраций ионов: значение коэффициента равновесного распределения увеличивается, когда происходит уменьшение активной концентрации иона основного компонента, в противном случае его значение уменьшается.

Большое значение для методов разделения р. з. элементов дробной (фракционной) кристаллизацией или осаждением имеет знание влияния состава твердой фазы на коэффициент равновесного распределения. Хотя чрезвычайно интересно было бы проследить за изменением его для многих систем р. з. элементов, это не сделано до настоящего времени вследствие больших экспериментальных затруднений при получении равновесного состояния в многокомпонентных системах. Доказательством влияния состава твердой

фазы на коэффициент равновесного распределения может служить один из приемов добавки третьего компонента при разделении двух соседних р. з. элементов. Классическим примером этого может служить метод Урбэна, в котором в качестве третьего компонента используются соли висмута. Как известно, добавка соли висмута облегчает процесс разделения, который не проходит успешно в ее отсутствии вследствие близости к единице значения коэффициента равновесного распределения для солей соседних р. з. элементов.

Экспериментальное изучение влияния изменения состава твердой фазы не может быть осуществлено в чистом виде и сопровождается всегда изменением состава жидкой фазы. В настоящее время известна только работа [456], в которой сделана попытка выяснения рассматриваемого нами вопроса по отношению к системе: $Ba(NO_3)_2$—$Pb(NO_3)_2$—$Ra(NO_3)_2$—H_2O. Данные по изучению этой системы показали, что коэффициент равновесного распределения плавно меняется с изменением состава твердой фазы, оставаясь внутри границ, являющихся его значениями для обоих чистых компонентов, которые входят в состав твердой фазы.

Физико-химическая сущность процессов образования изоморфных смесей

Процессы выделения изоморфных смесей соединений р. з. элементов из растворов протекают в гетерогенных системах, это налагает на них своеобразный отпечаток. Прежде всего гетерогенный характер системы характеризуется наличием поверхностных слоев и отдельных фаз. Свойства поверхностных слоев отдельных фаз, находясь под влиянием поверхностного натяжения, отличаются от свойств массы самих фаз. Под влиянием поверхностного натяжения поверхностный межфазовый слой обычно бывает уплотнен и отличается от основной массы жидкой фазы по содержанию растворенных в нем веществ. Если провести мысленную границу раздела между этим слоем и массой жидкой фазы, то взаимоотношения поверхностного жидкого слоя и основной массы жидкой фазы можно уподобить состоянию двух несмешивающихся жидкостей с распределением растворенного вещества между ними по закону распределения.

Принимая растворенные вещества в поверхностном слое за абсорбированные, мы можем сказать, что между абсорбированными и растворенными веществами в массе основной жидкой фазы должно существовать подвижное равновесие [442]

$$C_{р.} \rightleftarrows C_{аб.}$$

В том случае, когда необходимо выразить процесс между двумя фазами, приходится иметь дело с равновесием между этими фазами через их поверхностный слой, т. е.

$$C_{р.} \rightleftarrows C_{аб.} \rightleftarrows C_{пов.} \rightleftarrows C_{кр.}$$

Однако в кристаллических веществах скорость диффузии растворенных веществ бесконечно мала или равна нулю. Тогда подвижное равновесие может иметь место только между массой жидкой фазы, т. е. поверхностным жидким слоем, и поверхностным слоем кристаллической фазы:

$$C_{\text{р.}} \rightleftharpoons C_{\text{аб.}} \rightleftharpoons C_{\text{пов.}} \tag{27}$$

В случае соседних по порядковому номеру р. з. элементов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, состав нового поверхностного слоя кристаллов находится в зависимости от константы распределения указанных р. з. элементов в поверхностном слое жидкости и во всей ее массе, т. е.

$$\frac{C_{\text{аб. пр.}}}{C_{\text{р. пр.}}} = K_{\text{р.}} \tag{28}$$

Когда $K_p < 1$, будет происходить уменьшение концентрации р. з. элемента—примеси в поверхностном слое жидкой фазы, а при $K_p > 1$ — напротив, накопление р. з. элемента — примеси в нем. Только при $K_p = 1$ будет наблюдаться постоянство концентрации примеси в поверхностном жидком слое и основной массе жидкой фазы. Можно полагать поэтому, что только в этих условиях при изотермической кристаллизации изоморфной смеси соединений р. з. элементов из раствора будут выделяться смешанные кристаллы постоянного состава. В иных случаях изотермическая кристаллизация их изоморфной смеси из раствора будет протекать с непрерывным изменением концентрации изоморфных р. з. ионов в жидкой фазе. При $K_p < 1$ концентрация р. з. ионов изоморфной смеси в жидкой фазе должна непрерывно увеличиваться, и тем самым, согласно условию равновесия (27), будет происходить уменьшение ее концентрации в поверхностном слое жидкой фазы, а следовательно, и в поверхностном слое твердой фазы.

Каждый вновь образованный слой растущего кристалла при этом будет отличаться от покрытого им предыдущего слоя. Концентрация изоморфных р. з. элементов в массе кристалла должна непрерывно изменяться, что и наблюдалось многими исследователями на различных системах. Концентрация примеси должна увеличиваться по направлению от центра роста кристалла к его периферии, а концентрация основного вещества—в обратную сторону.

Проведенные Гребенщиковой и Бобровой [462] опыты по сокристаллизации трехвалентных ионов лантана, церия и америция с сульфатом калия показали, что в выращенном крупном кристалле сульфата калия церий-141 распространялся по всей толще кристалла, но активность (концентрация) падала от центра к периферии.

Концентрация изоморфных ионов в поверхностном слое жидкой фазы изменяется не только в зависимости от величины K_p, но зависит также от скорости их диффузии из массы жидкой фазы в ее

поверхностный слой. Кроме того, она зависит и от скорости кристаллизации. При различии между скоростью кристаллизации и скоростью диффузии концентрация изоморфных ионов в поверхностном слое жидкой фазы должна отличаться от равновесной концентрации. Отклонение от равновесной концентрации должно быть тем больше, чем больше скорость кристаллизации и чем меньше скорость диффузии изоморфных ионов из жидкой фазы в поверхностный слой жидкой фазы. Нарушение величины K_p особенно заметно, когда скорости диффузии изоморфных ионов отличаются друг от друга, например у ионов, проявляющих изодиморфизм.

Такие представления об образовании смешанных кристаллов из изоморфных и изодиморфных ионов с общим анионом или катионом относятся в общем случае к явлениям соосаждения.

Согласно этим воззрениям первоначально образующиеся кристаллы являются послойно неравновесными по отношению к общей массе жидкой фазы. Такие кристаллы склонны к перекристаллизации при взаимодействии с окружающим раствором.

Таким образом, за процессами соосаждения, по Шишкину [449], следуют процессы перекристаллизации кристаллов изоморфной смеси.

В основу схемы процессов соосаждения Шишкин вводит представление о локальности равновесий и специфичности этих процессов для систем различной природы. Согласно этому представлению выделение изоморфной смеси ионов из раствора происходит локально, в отдельных участках раствора, всегда в большей или меньшей степени пересыщенного.

Состав каждой выделяющейся порции изоморфной смеси соединений р. з. элементов в соответствии со взглядами Шишкина должен определяться составом не всего раствора, как обычно принимается, а составом окружающего участка раствора после ее выделения. Если сравнить этот участок раствора с общим составом раствора, то он должен быть беднее тем р. з. элементом, который концентрируется в твердой фазе. Порции изоморфной смеси соединений р. з. элементов при изотермическом испарении должны быть беднее р. з. элементом, концентрирующимся в твердой фазе, по сравнению с изоморфной смесью, равновесной со всей массой раствора. При перемешивании кристаллов твердой фазы с маточным раствором происходит обеднение их компонентом, концентрирующимся в жидкой фазе. Данные воззрения еще в большей степени фиксируют неоднородность кристаллов как по слоям, так и по отдельным участкам их выделения.

Неоднородность выделяющейся при кристаллизации твердой фазы обусловливает зачастую в большей или меньшей степени разницу общего состава этой фазы по отношению к остаточной жидкой фазе. Поэтому рассмотрение вопросов, связанных с процессами перекристаллизации, имеет не менее важное значение, чем вопросы образования первичных кристаллов при процессах со-

осаждения. Негомогенная смешанная твердая фаза может гомогенизироваться и достигнуть равновесия с раствором, надо полагать, только за счет процессов повторной перекристаллизации. Это показывает, что процессы перекристаллизации имеют первостепенное значение для достижения равновесия.

Какие же факторы стимулируют процессы перекристаллизации?

В более ранней литературе стимулирующим фактором процессов перекристаллизации считалась поверхностная свободная энергия. Однако поверхностная свободная энергия не может обеспечить многократной перекристаллизации до полной гомогенизации смешанных кристаллов и установления равновесия в системе. Рассматривая этот вопрос, Шишкин [449] указывает наличие еще ряда других факторов, важнейшими из которых являются потенциальный и химический факторы.

Под потенциальным фактором следует понимать «разность величины химического потенциала соли в чистом состоянии по сравнению с величиной ее химического потенциала, когда эта соль входит в состав смешанного кристалла» (по Шишкину). Чем больше эта разность, тем больше будет проявляться стремление к образованию смешанного кристалла. Так как переход зародыша кристалла в смешанный кристалл сопровождается обменом изоморфными ионами между кристаллами и раствором, то Шишкин предлагает процесс перекристаллизации до достижения равновесного состояния назвать процессом изоморфной перекристаллизации.

Таким образом, процесс изоморфной перекристаллизации сопровождается не только переходом соли из чистой кристаллической фазы в смешанный кристалл, но и одновременно с этим происходит переход некоторого количества содержащейся в жидкой фазе изоморфной соли в твердую фазу (смешанный кристалл) и замещение этого количества ее в жидкой фазе за счет изоморфной соли твердой фазы. Этот процесс сопровождается обратными явлениями, соответствующими равновесному уравнению (27), за счет наличия неравновесного состояния твердой фазы по отношению к остаточной жидкой фазе.

Скорость достижения равновесного состояния при процессе изоморфной перекристаллизации в значительной степени зависит от соотношения растворимости изоморфных солей. В случае большей растворимости соли, переходящей в твердую фазу из раствора, по сравнению с солью, вытесняемой из твердой фазы, скорость достижения равновесия должна быть заметно меньше, чем в противоположном случае. Это указывает на то, что на процесс изоморфной перекристаллизации существенное влияние оказывает фактор растворимости. Этот фактор в известной мере определяется различием величин сродства изоморфных солей к растворителю (в водных растворах к гидратации) и поэтому может рассматриваться как своеобразный химический фактор.

Химический фактор может уменьшать влияние потенциального фактора или усилить его. Накладываясь на потенциальный фактор, он обычно уменьшает его. Когда растворимость вытесняющей соли, кристаллы которой соприкасаются с раствором, больше растворимости соли, переходящей из раствора в смешанный кристалл, химический фактор (фактор растворимости) будет усиливать действие потенциального фактора.

Оба эти фактора обычно нераздельны. Когда химический фактор ослабляет или усиливает потенциальный фактор, этот последний также зависит от концентрации в растворе ионов растворенной соли. Увеличение концентрации ионов в растворе обусловливает повышение их концентрации в выделяющихся смешанных кристаллах, тем самым в смешанных кристаллах снижается концентрация перекристаллизуемой соли.

Влияние химического фактора, сказывающегося на скорости процесса перекристаллизации, распространяется на условия достижения равновесного состояния. При взаимодействии более трудно растворимого р. з. элемента твердой фазы с раствором более легко растворимого р. з. элемента процесс изоморфной перекристаллизации протекает трудно, при взаимодействии более легко растворимого р. з. элемента твердой фазы с раствором более трудно растворимого процесс перекристаллизации должен протекать легко и быстро. Наконец, смешанные кристаллы твердой фазы, содержащей избыток более легко растворимого р. з. элемента, довольно легко могут быть переведены к состоянию равновесия с соприкасающимся при перемешивании их маточным раствором. Таким образом положительное или отрицательное влияние фактора растворимости существенным образом сказывается на возможности приведения системы к равновесию в практически приемлемый срок.

Действие фактора растворимости необходимо иметь в виду при вскрытии причин колебания степени интенсивности разделения р. з. элементов методами дробной кристаллизации и осаждения. Выявление его влияния на ход фракционирования в зависимости от температуры, концентрации растворов и других параметров системы должно найти отражение в дальнейших исследованиях по разработке и применению методов разделения р. з. элементов.

Необходимо проверить ряд вариантов выделения отдельных р. з. элементов из их смеси путем вытеснения одного из них посторонним ингредиентом, имеющим промежуточную растворимость. Этот посторонний ингредиент безусловно должен быть изоморфен с р. з. элементами. Надо полагать, что, если привести кристаллы нитрата висмута в соприкосновение с насыщенным раствором смеси нитратов самария, европия и висмута, то на кристаллах нитрата висмута за счет перекристаллизации будет избирательно отлагаться нитрат самария, в растворе будет происходить обогащение европием. Подобным же образом могут быть опробованы

случаи разделения р. з. элементов на других нитратах главным образом двухвалентных металлов (Mg, Ni, Mn и других).

Таковы в общих чертах положения о протекании этих процессов и сущности процессов образования смешанных кристаллов.

Методы кристаллизации

Многочисленные методы разделения изоморфных веществ кристаллизацией могут быть разделены на две группы: а) методы перекристаллизации—длительное перемешивание кристаллов обоих компонентов с раствором при разных исходных соотношениях компонентов в твердых и жидких фазах, б) методы кристаллизации из пересыщенных растворов при разных условиях проведения процессов кристаллизации. При применении первых методов равновесие достигается в результате медленных процессов рекристаллизации. Длительность этих процессов соответствует нескольким неделям и в ряде случаев состояние равновесия не достигается. Несмотря на это, в практике разделения р. з. элементов могут быть использованы обе группы методов, хотя методы второй группы имеют первостепенное значение. При фракционной кристаллизации следует пользоваться по возможности тем или иным методом в чистом виде. Использование кристаллизации одновременно несколькими методами должно сопровождаться менее эффективным разделением. Возможно, что по этой причине большое количество перекристаллизаций иногда производится совершенно напрасно. Дальнейшие исследования с этой стороны основных методов дробной кристаллизации при разделении р. з. элементов могут быть очень полезными и выяснят эффективность данных заключений.

Вирт [259] исследовала эффективность фракционирования смеси легких р. з. элементов при дробной кристаллизации двойных нитратов с магнием при использовании следующих трех способов кристаллизации: 1) кристаллизация с медленным охлаждением горячего раствора на воздухе без перемешивания; 2) кристаллизация при затравке горячего раствора на воздухе без перемешивания; 3) кристаллизация при затравке горячего раствора и охлаждении при интенсивном перемешивании.

Процесс фракционирования контролировался при помощи радиоактивного европия.

Наиболее эффективным оказался третий метод, а второй—лучше первого. Более эффективно фракционирование третьим методом при медленном охлаждении, чем при быстром.

В настоящем разделе мы остановимся на рассмотрении теоретических положений по второй группе методов кристаллизации, так как основные положения по методам первой группы высказаны в предыдущих параграфах.

При кристаллизации изоморфных веществ из пересыщенных растворов существенное значение имеют два фактора [443]: изме-

нение температуры в процессе кристаллизации и степень пересыщения раствора при перекристаллизации. Можно наметить ряд возможных вариантов кристаллизации смешанных кристаллов в порядке их значимости для фракционной кристаллизации и осаждения соединений р. з. элементов.

«Равновесная» и «неравновесная» политермическая кристаллизация, при которой проводится процесс (при «равновесной» кристаллизации) путем очень медленного охлаждения горячего раствора при постоянном перемешивании или (при «неравновесной» кристаллизации) охлаждением раствора с переменной скоростью, что в каждый момент кристаллизации приводит к различному пересыщению раствора.

Работа с большими массами растворов в кристаллизаторах с перемешиванием по данным радиевой промышленности показывает, что процесс кристаллизации близок зачастую к «равновесному» политермическому процессу.

По предложению Хана, главную роль в этом процессе играют явления рекристаллизации, которые приводят к установлению истинного равновесия относительно примеси между жидкой фазой и всей массой твердой фазы. По взглядам Горштейна, при «равновесной» политермической кристаллизации устанавливается равновесие относительно примеси между поверхностным слоем твердой и жидкой фазы, а не между всей массой твердой и жидкой фаз.

Придерживаясь этих взглядов, для процесса политермической кристаллизации можно применить дифференциальное уравнение (20). В этом уравнении величина $\lambda_{равн.}$ является функцией температуры, но ее зависимостью от температуры в узком интервале политермической кристаллизации можно пренебречь. Использование уравнения (20) в этом случае подробно описано в работе [443].

«Неравновесная» изотермическая кристаллизация при непрерывном изменении перенасыщения

Этот тип кристаллизации довольно подробно исследован школой Хлопина и школой Хана. Работами школы Хлопина установлено, что при изотермическом снятии пересыщения при энергичном перемешивании к концу процесса величина коэффициента распределения примеси соответствует равновесию относительно примеси между всей массой жидкой фазы и твердой фазы вне зависимости от степени исходного пересыщения раствора. Подобные же результаты получила школа Хана при медленном без перемешивания снятии пересыщения растворов. Оба метода нашли применение при определении равновесных коэффициентов распределения и особенно первый, как наиболее быстрый метод.

Хлопин и Никитин [446] полагают, что при охлаждении горячих концентрированных растворов еще до видимой кристаллизации появляются субкристаллы, которые при рекристаллизации перехо-

дят в равновесие относительно примеси во всей массе раствора. Снятию пересыщения, по их взглядам, всегда предшествует полное «скрытое» снятие пересыщения за счет образования частиц коллоидного типа или даже меньших размеров.

Школа Хана считает, что снятие пересыщения в каждый данный момент кристаллизации приводит к неравновесному распределению примеси между поверхностными слоями фаз. В соответствии с этим взглядом величина практического поверхностного коэффициента распределения в каждый момент кристаллизации зависит от двух противоположно действующих на нее факторов: а) степени кристаллизации основного вещества, меняющейся от нуля до конечной величины α, б) степени относительного пересыщения раствора, скорости процесса кристаллизации, меняющейся от максимального значения до нуля. Вследствие компенсации действия этих факторов в конце процесса кристаллизации наступает равновесное распределение примеси между всей массой твердой и жидкой фаз с образованием гомогенной твердой фазы.

Так как для двух соседних по порядковому номеру р. з. элементов, по-видимому, величина K и $\lambda_{\text{равн.}}$ равны единице или очень близки к ней, то средний практический коэффициент распределения $D_{\text{практ.}}$ при изотермическом снятии пересыщения раствора соответствует $D_{\text{равн.}}$

$$D_{\text{практ.}} = \left[\left(\frac{\lambda_{\text{равн.}}}{K_{\text{ск.}}} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + 1 \right)^{K_{\text{ск}}} - 1 \right] \frac{1-\alpha}{\alpha}. \qquad (39)$$

Если $K_{\text{ск.}}$ приравнять 1, то $D_{\text{практ.}}$ будет равна $\lambda_{\text{равн.}}$ и $D_{\text{равн.}}$ Это положение указывает на возможность использования всех обсужденных теоретических посылок в практической деятельности по разделению р. з. элементов дробной (фракционной) кристаллизацией или осаждением. Для оценки того или иного метода достаточно коэффициента распределения с учетом при практическом применении этого метода захвата твердой фазой примеси с маточным раствором.

«Неравновесная» изотермическая кристаллизация при постоянном пересыщении

При этом варианте кристаллизации, проводимой с определенной скоростью, т. е. с постоянным (приблизительно) пересыщением раствора, величина дифференциального практического коэффициента распределения примеси λ будет отличаться от дифференциального равновесного коэффициента распределения $\lambda_{\text{равн.}}$

В научной литературе указывается ряд основных факторов, характерных для этого варианта кристаллизации [442, 443, 457, 458]:

1) В системах с $\lambda_{\text{равн.}} > 1$ величина $\lambda < \lambda_{\text{равн.}}$ и их различие усиливается с возрастанием скорости испарения насыщенного раствора.

2) Если величина $\lambda_{\text{равн.}}$ мало отличается от единицы, разница между $\lambda_{\text{равн.}}$ и λ невелика.

3) При $\lambda_{равн}$ значительно большей единицы (около 10 и выше) уменьшение захвата примеси в сравнении с равновесным распределением особенно резко даже при малой скорости кристаллизации.

Достаточно обоснованные объяснения этих явлений в настоящее время не даны.

Так же, как и при варианте «неравновесной» изотермической кристаллизации при непрерывном изменении пересыщения, теория захвата примеси основным веществом в зависимости от условий кристаллизации в этом случае исходит из кинетических представлений.

При наличии у р. з. элементов сходства свойств и близости размеров ионов основного вещества и примеси отношение констант скорости кристаллизации можно считать приблизительно равным единице. Так как скорость кристаллизации в основном определяется скоростью диффузии в поверхностном жидком слое, то указанное отношение констант скорости кристаллизации равно отношению коэффициентов диффузии р. з. элементов, которые очень близки.

При процессах осаждения, где нередко имеет место большое относительное пересыщение растворов по основному веществу (около 10 и выше), захват р. з. элементом примеси другого р. з. элемента в весьма сильной степени зависит от условий осаждения, влияющих в свою очередь на степень пересыщения.

Если при кристаллизации значительную роль играют процессы диффузии, то можно предсказать характер накопления р. з. элемента—примеси (будет ли «положительное» или «отрицательное» накопление), исходя из теории захвата р. з. элемента примеси при кристаллизации из пересыщенных растворов.

Равновесная изотермическая кристаллизация

Работами Хлопина [445] и Хана [441] установлено, что этот вариант кристаллизации характеризуется в каждый момент равновесным распределением примеси между поверхностным слоем жидкой и твердой фаз, т. е. величиной $\lambda_{равн.}$. Кристаллы, как правило, получаются неоднородными, поскольку концентрация примеси в растворе непрерывно меняется, причем величина $D_{практ.}$ является функцией степени кристаллизации основного вещества к концу кристаллизации α и $\lambda_{равн.}$. Горштейну [443] удалось найти зависимость между этими величинами:

$$D_{практ.} = \frac{(1-\alpha)^{-\lambda_{равн.}}-1}{\alpha}\left(1-\alpha\right). \qquad (28)$$

Формула (28) показывает, что при $\lambda_{равн.} = 1$ величина $D_{практ.} = 1$.

Расчет значений $D_{практ.}$ при различных $\lambda_{равн.}$ и α дает возможность сделать следующие общие выводы относительно характера распределения р. з. элемента примеси [443].

1) $D_{практ.}$ при увеличении значения α отклоняется от величины $\lambda_{равн.}$ в сторону удаления от единицы.

2) Если $\lambda_{равн.} < 1$, то при малых значениях α (не более 0.1), величина $D_{практ.}$ весьма незначительно отличается от $\lambda_{равн.}$ С увеличением α основного компонента до 0,5—0,7, величина $D_{практ.}$ заметно уменьшается в сравнении с $\lambda_{равн.}$

3) Если $\lambda_{равн.}$ много больше единицы (5 и более), величина $D_{практ.}$ очень сильно увеличивается по сравнению с $\lambda_{равн.}$ уже тогда, когда степень кристаллизации еще невелика.

Для рассматриваемого процесса кристаллизации Горштейн [443] вводит коэффициент изоморфного захвата примеси кристаллами, который может быть рассчитан по формуле:

$$\varphi_к = \frac{1 - (1 - \alpha)^{\lambda_{равн.}}}{\alpha}, \tag{29}$$

коэффициент захвата примеси маточным раствором:

$$\varphi_м = (1 - \alpha)^{\lambda_{равн.}-1} \tag{30}$$

и ряд других практических коэффициентов, позволяющих провести математический анализ ряда циклов кристаллизации солей.

Мы использовали ряд практических коэффициентов, введенных Горштейном [459], при математическом анализе циклов кристаллизации для р. з. элементов .

Практически важной величиной при фракционной кристаллизации соединений р. з. элементов является коэффициент использования сырья (R), которым определяется эффективность процесса кристаллизации. Процессы кристаллизации при разделении р. з. элементов относятся к m-кратным, поэтому коэффициент использования сырья очень мал и может быть рассчитан по выражению: $R_{кр} = m$, где m — кратность кристаллизации.

Для отдельных промежуточных фракций он будет

$$R = A\,\alpha^{m-n}(1 - \alpha)^n$$

где m — номер серии, а n — порядковый номер промежуточной фракции в данной серии m со стороны ветви кристаллов. Величина A в этом выражении соответствует биномиальному коэффициенту. Он для n-фракции m-серии будет

$$A = \frac{m(m-1)(m-2).....[m-(n-1)]}{1.2.3....n}$$

и $$R_{m,n} = \frac{m(m-1)(m-2).....[m-(n-1)]}{1.2.3.....n} \alpha^{m-n}(1-\alpha)^{n}.$$

По мере возрастания α значение R m-фракции растет, уменьшается размазывание основного вещества по фракциям. Проведенные нами расчеты показали, что фракционную кристаллизацию соединений р. з. элементов рационально проводить при условии, когда $\alpha > 0.5$.

Качественная оценка фракционной кристаллизации может быть сделана с помощью двух основных коэффициентов: коэффициента захвата примеси кристаллами ($\varphi_к$) и коэффициента захвата примеси маточным раствором ($\varphi_м$).

Определение общего коэффициента изоморфного захвата примеси кристаллами конечного продукта ($F_к$) может быть выполнено по выражению:

$$F_к = \varphi_к^{m}.$$

Исходя из этого, выражение для грубого определения коэффициента захвата примеси промежуточной фракцией n, серии m будет иметь вид:

$$F_{m,n} = \frac{m(m-1)(m-2).....[m-(n-1)]}{1.2.3....n} \varphi_к^{m-n}\varphi_м^{n}.$$

Наши расчеты показали, что оптимальным условием очистки основного вещества от примеси является проведение процесса кристаллизации при $\alpha = 0{,}6$. При больших значениях величины коэффициента распределения (более 0,95) оба коэффициента $\varphi_к$ и $\varphi_м$ почти не изменяются с увеличением величины α. Более или менее резкое изменение $\varphi_к$ с изменением α наблюдается при значениях $D < 0{,}6-0.7$.

Следует отметить, что математическая обработка процессов разделения р. з. элементов фракционной кристаллизацией или осаждением и ее экспериментальная проверка должны сыграть положительную роль при использовании этих процессов в производстве р. з. элементов.

Отдельные методы фракционной кристаллизации

Кристаллизация в виде м-нитробензолсульфатов [5].

Богатые празеодимом и неодимом окислы (около 200 *г*) растворяют в *м*-нитробензолсульфоновой кислоте. Растворение происходит с большим выделением тепла. Полученный раствор испаряют до кристаллизации, и при охлаждении его происходит выделение соли в виде листочкообразных кристаллов, легко отделя-

ющихся от маточных щелоков при фильтровании через тигель Шотта.

Фракционирование осуществляют согласно схеме, представленной на рис. 28, где знак — соответствует соединению раствора с кристаллами, а знак Δ — растворению кристаллов в воде и кристаллизации или испарению маточных растворов и кристаллизации; он указывает также направление движения маточных растворов и кристаллов. В ходе фракционирования в маточных растворах M_1, M_2 и т. д. концентрируются р. з. элементы, окислы которых имеют желтую окраску и состоят главным образом из окиси самария, гадолиния, тербия и тяжелых р. з. элементов. В более трудно растворимые фракции уходят легкие р. з. элементы. Окислы этих фракций имеют более или менее бурую окраску, что указывает на обогащение празеодимом.

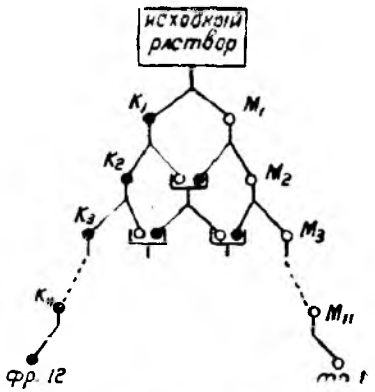


Рис. 28. Схема фракционной кристаллизации *m*-нитробензол сульфонатов.

Полученные указанным путем 12 фракций далее раздельно фракционируют, и после нескольких кристаллизаций соответственные маточные растворы и кристаллы соединяют, получая новую серию. После шести серий кристаллизации и 42 фракционирований могут быть получены из маточных растворов при кристаллизации хорошо образованные, тяжелые кристаллы. Окислы, выделенные из этих маточных растворов, состоят в основном из окиси самария и гадолиния наряду с тяжелыми р. з. элементами и иттрием. Фракции, образованные рыхлыми кристаллами, далее могут быть подвергнуты дополнительному десятикратному фракционированию.

Первоначальный материал в общем после 52 фракционирований разделяют на 32 фракции, из которых 9 первых содержат самарий, гадолиний, тербий, иттрий и тяжелые р. элементы, 23 следующие фракции — в основном легкие р. з. элементы.

Фракция 1 бывает богата гадолинием. Раствор ее показывает полосы абсорбции самария и слабые полосы абсорбции неодима. Фракции 2—9 содержат в основном самарий, иттрий и тяжелые р. з. элементы. Фракции 10—17 обычно обогащены неодимом. В фракциях 18—32 повышается содержание празеодима, причем абсорбционные полосы празеодима усиливаются, абсорбционные полосы неодима ослабляются. Последние фракции в серии растворяют в воде с образованием зеленых растворов, которые содержат лантан, концентрирующийся в первых кристаллах.

По мнению экспериментаторов, исследовавших данный метод, использование его очень эффективно, так как небольшое число фракционирований приводит к значительному разделению. Эф-

фективность метода в высшей степени повышается тем, что *m*-нитробензолсульфонаты тяжелых р. з. элементов не изоморфны с таковыми легких р. з. элементов. Это обстоятельство позволяет относительно легко отделять неодим от самария, гадолиния, иттрия и тяжелых р. з. элементов, хотя их растворимости в воде различаются незначительно.

Богатые неодимом фракции 12—24 при кристаллизации подобным методом после 90 фракционирований давали серию, состоящую из 34 фракций весом: 1—3 фракции 4,29 *г*, 4—16 фракции 62,27 *г* и 17—34 фракции 38,02 *г*. Фракции 4—16 содержали почти чистый неодим, прекрасной малиновой окраски. Богатые самарием и гадолинием окислы при растворении в *m*-нитробензолсульфоновой кислоте также фракционируются этим методом, однако попытка разделить иттрий и эрбий этим методом не дала положительных результатов [279].

Несмотря на возможность получения фракций, содержащих преимущественно гольмий, кристаллизацией m-нитробензолсульфонатов в водных растворах [278], метод мало пригоден для выделения эрбия из окислов, бедных окисью эрбия [279].

Кристаллизация в виде пикратов [6]

Эта кристаллизация не эффективна для разделения легких р. з. элементов, но позволяет удалить из них малые количества тяжелых р. з. элементов и при довольно продолжительной операции—отделить иттрий от эрбия и гольмия.

Кристаллизация в виде тиосульфатов

Предложена для разделения тяжелых р. з. элементов и иттрия. Тиосульфаты получают обменной реакцией между сульфатами р. з. элементов и тиосульфатом бария. Водные растворы тиосульфатов фракционно кристаллизуют по обычной схеме. В первых фракциях выделяются примеси легких р. з. элементов, а в последующих—тяжелые р. з. элементы и иттрий в следующем порядке: Y, Tb, Ho, Dy, Er, Yb [7].

Кристаллизация в виде двойных сульфатов. Вскоре после открытия р. з. элементов разница в растворимости двойных сульфатов р. з. элементов и калия или натрия была использована для разделения этой смеси на иттриевые и цериевые земли [8—10] и широко внедрилась при последующих работах [11—23].

Разделение этим методом основано на том, что лантан, церий, празеодим, неодим, прометий и самарий дают двойные сульфаты типа $Me_2SO_4.Me_2(SO_4)_3.nH_2O$, трудно растворимые в насыщенном растворе сульфата калия или натрия, европий, гадолиний и тербий—слабо растворимые, и иттрий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и кассиопей—легко растворимые. На этом принципе было основано деление всех р. з. элементов на три подгруппы.

Несмотря на более чем столетнюю давность после предложения использовать этот метод фракционной кристаллизации, он продол-

жает привлекать внимание исследователей и в наше время, поэтому ниже рассмотрим его варианты более подробно.

Кристаллизация в виде двойного сульфата калия. Для выполнения этой операции может употребляться кристаллический или порошкообразный сульфат калия или его насыщенный раствор, который прибавляют к раствору сульфатов р. з. элементов в ледяной воде или к раствору их нитратов. Так как полнота осаждения зависит от степени насыщенности раствора сульфатом калия [24, 25], то при проведении этой операции на дне сосуда должен быть всегда его избыток. После 24 часов образующийся осадок отфильтровывают и промывают насыщенным раствором сульфата калия до отсутствия в промывных водах осадка при прибавлении аммиака. В результате этой операции все р. з. элементы могут быть разделены на две подгруппы: легкие и тяжелые р. з. элементы; средние р. з. элементы распределяются между ними.

Так как многие р. з. элементы (гадолиний, тербий и др.) в виде двойных сульфатов осаждаются очень медленно из насыщенного раствора сульфата калия даже при сильном встряхивании, то выполнение этой операции более успешно может быть произведено в колбе, закрытой корковой пробкой [26]. Колбу заполняют горячим насыщенным раствором сульфата калия и охлаждают, причем дно ее покрывается слоем кристаллов соли, затем прибавляют хлориды или нитраты р. з. элементов, колбу закрывают пробкой и всё встряхивается в течение нескольких часов.

Если используются растворы хлоридов р. з. элементов, то их испаряют и обрабатывают разбавленной серной кислотой, чтобы предупредить возникновение основных хлоридов, которые при действии сульфата калия превращаются в основные сульфаты. Для осаждения употребляют насыщенный при нагревании раствор сульфата калия в двадцатикратном против потребного для осаждения количестве. При выполнении осаждения в отсутствии легких р. з. элементов вначале прозрачная смесь при концентрации испарением становится мутной и выделяются кристаллы сульфата калия. Смеси позволяют охладиться и после 24-часового стояния фильтруют. Данный метод был успешно применен для удаления средних р. з. элементов из смеси тяжелых р. з. элементов.

Не совсем строгое разделение р. з. элементов на группы осаждением в виде двойных сульфатов побудило многих исследователей внести в описанную методику ряд изменений.

Например, предлагают растворы солей р. з. элементов, свободные от церия, нагреть в большой чашке до кипения и, удалив источник нагрева, пропускать сильную струю пара. Одновременно с пропусканием пара вносят малыми порциями тонкопорошкообразный сульфат калия до исчезновения абсорбционных полос празеодима и неодима в 10 *см* слое раствора [27]. Однако при таком способе работы во время нагревания с легкими р. з. элементами частично осаждаются тяжелые р. з. элементы.

Аналогичные результаты получаются при фракционной кристаллизации двойного сульфата калия при работе по следующей методике. Горячий концентрированный кислый раствор сульфата калия прибавляют к слабокислому раствору нитратов р. з. элементов до возникновения кристаллического осадка. Раствор еще горячим отделяют фильтрованием от осадка, который промывают насыщенным при нагревании раствором сульфата калия. Промывные воды и фильтрат соединяют и обработку бисульфатом калия продолжают до полного осаждения [29].

Исследования, проведенные с твердыми сульфатами легких, а также тяжелых р. з. элементов и иттрия, по растворению их в растворах сульфата калия показали, что равновесное состояние достигается в течение очень длительного времени. Если имеется смесь легких и тяжелых р. з. элементов и растворы их солей осаждаются сульфатом калия, то двойные сульфаты тяжелых р. з. элементов и иттрия захватываются двойными сульфатами легких р. з. элементов; в то же время при растворении двойных сульфатов иттрия и тяжелых р. з. элементов небольшие количества двойных сульфатов легких р. з. элементов переходят в раствор. Подтверждением этому может служить поведение соли $KNd(SO_4)_2.xH_2O$. Эта соль не растворима в концентрированном растворе сульфата калия, однако в присутствии иттрия ее небольшие количества переходят в раствор [25].

Такое двойственное поведение р. з. элементов при осаждении сульфатом калия особенно ярко подтверждено новейшими исследованиями по разделению смеси $_{57}La^{140}$ с периодом полураспада 40 часов и $_{39}Y^{90}$ с периодом полураспада в 60 часов в отношении 1:1 [28]. Операция разделения производилась следующим образом. В концентрированный нейтральный раствор сульфатов указанной смеси был прибавлен с избытком против потребного количества насыщенный раствор сульфата калия, смесь была осаждена при охлаждении льдом в течение 15 мин., осадок двойных сульфатов отфильтрован, промыт насыщенным раствором сульфата калия и растворен в воде, подкисленной небольшим количеством азотной кислоты. Затем из раствора двойного сульфата в воде и фильтрата были выделены гидроокиси или оксалаты, которые прокаливанием переводились в окислы. Окислы были взвешены, и по радиоактивности в них было определено содержание лантана и иттрия. Согласно этому исследованию количество иттрия, увлекаемого с лантаном при четырехкратном переосаждении, соответствовало 16, 4,5, 1,5 и 0,8% исходной концентрации. Фильтрат от первого осадка содержал около 3% исходного количества лантана.

Указанные затруднения вызвали необходимость в разработке специальной методики осуществления этой операции для каждого вида сырья в зависимости от характера содержащихся в нем р. з. элементов.

Еще в начале нашего столетия [17] было показано, что выделяемые из монацитового песка тяжелые р. з. элементы и иттрий содержат большие коли-

чества неодима и празеодима (последний маловероятно). Чтобы удалить их, предложено обрабатывать концентрированный раствор нитратов горячим насыщенным раствором сульфата калия. Общий объем жидкости в сравнении с количеством р. з. элементов должен быть небольшим, тогда при прибавлении в раствор тонкопорошкообразного сульфата калия большая часть р. з. элементов выделяется в виде двойных сульфатов. В осадке оказываются также большие количества тяжелых р. з. элементов и иттрия. В присутствии средних р. з. элементов разделение сульфатом калия протекает более благоприятно. В этом случае тяжелые р. з. элементы и иттрий выделяются свободными от легких р. з. элементов карбонатным методом (см. стр. 238).

Для минералов, богатых иттрием и тяжелыми р. з. элементами (гадолинит, эвксенит и др.), с успехом может применяться вышеуказанный метод взбалтывания в закупоренной колбе, видоизмененной в дальнейшем [30, 31]. Около 12 *г* окисей растворяют в азотной кислоте и испаряют на водяной бане до сиропообразной консистенции. Массу солей, свободную от кислоты, растворяют в небольшом количестве воды и переносят в склянку емкостью в 1 *л*, где должно содержаться 600 *мл* насыщенного раствора сульфата калия и значительное количество этой соли в порошкообразном состоянии [14, 21].

Кроме растворов простых солей р. з. элементов при этом методе могут быть использованы растворы двойных нитратов [32].

Попытки разделения отдельных р. з. элементов [26, 33, 34], в частности, неодима и празеодима, нельзя считать успешными, хотя при разделении легких и тяжелых р. з. элементов вместе с тяжелыми р. з. элементами в растворе оказывается неодим, откуда он может быть выделен свободным от празеодима [33]. Кроме того, кристаллизацией двойного сульфата калия может быть обогащен самарий [26, 34]. Метод фракционной кристаллизации сульфатом калия в комбинации с нитратным способом (стр. 422) был успешно применен для разделения тяжелых р. з. элементов и, в частности, при выделении чистой окиси эрбия из эрбиевой фракции и очистке окиси иттрия Орловым [35].

Операция фракционирования, по Орлову, производится следующим образом. К теплому раствору хлорида или нитрата прибавляют порошок сульфата калия до тех пор, пока не наступит насыщение жидкости солью и на дне не окажется избыток твердого сульфата калия. При охлаждении раствора выпадает осадок двойного сульфата. Объем жидкости при этом варьируют в зависимости от содержания средних р. з. элементов. Чем меньше содержание их в растворе, тем меньше должен быть объем жидкости. Схема фракционирования представлена на рис. 29. По одну сторону располагаются осадки, по другую — растворы. Фракцию седьмую и четырнадцатую выводят из круга фракционирования, а промежуточные фракции соединяют одну с другой: восьмую с девятой, десятую с одиннадцатой, двенадцатую с тринадцатой. Фракцию двадцать первую и тридцать вторую опять выводят из круга фракционирования и т. д. Выделенные фракции идут на разделение другими методами, например этилсульфатным или нитратным, или соединяют вместе четырнадцатую и тридцать вторую и подвергают фракционированию тем же методом.

После 250—300 фракционирований осаждением сульфатом калия в комбинации с нитратным методом Орлову удавалось получить из 200 *г* окиси эрбия с Ауэровской фабрики розовую окись эрбия, значительно обогащенные тербием и гольмием фракции и иттербиевую фракцию.

Для заключительной очистки иттрия к раствору, насыщенному сульфатом калия, он прибавлял малыми порциями спирт до тех пор, пока появляющийся первоначально осадок перестанет исчезать и образуется резкая муть, превращающаяся вскоре в обильный осадок. В растворе после отделения осадка остается двойной сульфат иттрия, из которого выделяется окись, по цвету напоминающая жженую магнезию и без всякого желтого оттенка.

По мнению Орлова, применение этилсульфатного метода в комбинации с фракционированием сульфатом калия может относительно быстро привести к выделению из эрбиевой фракции довольно чистых соединений тербия с малым содержанием гадолиния.

Кристаллизация в виде двойного сульфата натрия. Еще в самом начале XIX столетия было замечено, что при прибавлении насыщенного раствора сульфата натрия к концентрированным нейтральным растворам нитратов или хлоридов р. з. элементов образуется трудно растворимый в воде осадок [10]. Как выяснилось в последующих исследованиях, этот осадок состоит из двойных сульфатов натрия и легких р. з. элементов, в то время как тяжелые р. з. элементы и иттрий дают легко растворимые двойные сульфаты. Эта разница в растворимости двойных сульфатов с середины XIX столетия была использована для разделения р. з. элементов на две подгруппы [36, 37].

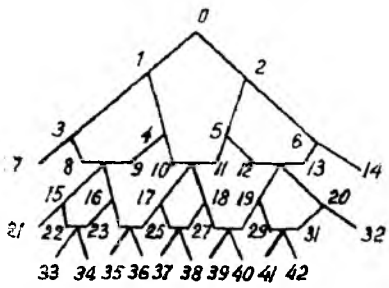


Рис. 29. Схема фракционирования в виде двойных сульфатов калия.

Целесообразность этого подтверждается и исследованиями последних лет [38, 39].

Методика работы аналогична разделению р. з. элементов сульфатом калия (см. стр. 203). В отдельных случаях (при разделении р. з. элементов монацита) использование сульфата натрия более удобно, чем сульфата калия. В этом случае из растворов сульфатов р. з. элементов, полученных обычными методами разложения монацитового песка, выделяют нагреванием сернокислых растворов трудно растворимые сульфаты церия, лантана, празеодима и неодима, тогда как сульфаты остальных р. з. элементов остаются в растворе. Раствор частично нейтрализуют содой и получают насыщенный раствор по отношению сульфата натрия, причем дополнительно осаждаются двойные сульфаты натрия и легких р. з. элементов.

При выделении легких р. з. элементов из маточных растворов двойных нитратов магния применяют раствор бисульфата натрия [32], или по возможности нейтральный концентрированный раствор нитратов оставляют на 12 часов, смешав с 10—15-кратным объемом насыщенного при 30—35°С раствора глауберовой соли. Плотный осадок отфильтровывают, промывают насыщенным растворов сульфата натрия, снова переводят в нитрат, и после шестикратного переосаждения он почти свободен от иттрия [21, 40].

Тяжелые р. з. элементы из растворов двойных сульфатов осаждаются в виде оксалатов или гидроокисей при действии щавелевой кислоты, аммиака или едкого натрия [21, 40].

Начиная с 1945 года, этот метод начал снова привлекать внимание исследователей. Был сделан вывод, что он пригоден только для разделения р. з. элементов на подгруппы, для быстрого выделения иттрия из растворимой части и для получения концентратов

отдельных р. з. элементов [38, 247]. Было также показано, что при добавках в раствор таких веществ, как ацетат аммония [246, 247] или двухнатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) [245—247], фракционное разделение протекает более эффективно.

При использовании в качестве аддендообразователя ацетата аммония двойные сульфаты растворяют в растворе ацетата аммония или их взбалтывают с уксусной кислотой и затем добавляют аммиак. Если полученные таким образом растворы подкислить минеральными кислотами, то происходит разложение ацетатных комплексов и выпадение в осадок двойных сульфатов. Процесс разделения протекает более энергично для легких р. з. элементов и приводит к быстрому отделению лантана и заметному разделению празеодима и неодима. Когда аддендообразователем служит этилендиаминтетрауксусная кислота, все р. з. элементы переводят в комплексные соединения, из растворов которых производят фракционное осаждение двойных сульфатов при подкислении.

В 1957—1958 годах Котляров и Кожемяко [248] описали подробные исследования двух последних разновидностей метода, которые разрешили им подойти к разработке более совершенной методики, позволяющей эффективно получать как концентраты, так и чистые отдельные р. з. элементы. Их исследования показали, что в присутствии полной нормы для аддендообразователя ацетата аммония лучше разделяются тяжелые р. з. элементы, тогда как разделение легких р. з. элементов не улучшается. Процесс разделения идет более эффективно при условиях ослабления захвата микрокомпонента, образующего менее растворимые двойные сульфаты, пока он еще осаждается ионом осадителя. При содержании его в таком количестве, когда ион осадителя с ним не дает осадка, целесообразно усилить условия его захвата. Следовательно, полная норма адденда при разделении р. з. элементов в виде двойных сульфатов будет способствовать более быстрому отделению микрокомпонентов, образующих более растворимые соединения, но ухудшит отделение небольших количеств микрокомпонента, который образует менее растворимые соединения за счет ослабления явления захвата.

На основании этих положений указанными исследователями было принято более целесообразным применение неполных, как они называют, «голодных» норм адденда. В этом случае происходит более четкое отделение микрокомпонентов, образующих как более растворимые, так и менее растворимые двойные сульфаты. Так, при прибавлении «голодной» нормы ацетата будет удерживаться в комплексной форме микрокомпонент, который образует более растворимые двойные сульфаты, и тем самым будет уменьшена возможность его захвата макрокомпонентом. Если микро- и основная часть макрокомпонента не будут связаны в ацетатный комплекс, при осаждении будет усилен захват этого микрокомпонента.

Так как добавка комплексообразующего агента (адденда) приводит к усилению различия в составе твердой и жидкой фаз фрак-

ций, то Котляров и Кожемяко нашли целесообразным положить в основу методики принцип осаждения в одном реакторе без создания многих фракций.

Выделение цериевой подгруппы ими предложено проводить следующим образом. К слабокислому раствору хлоридов или нитратов суммы р. з. элементов (5—6%-ному) на холоду, при перемешивании, малыми порциями прибавляют мелкокристаллический сульфат натрия до образования осадка двойных сульфатов и ослабления линий поглощения неодима в желтой области спектра. Нагревая постепенно образующуюся пульпу, продолжают наблюдать за линиями спектра поглощения неодима в растворе, которые должны исчезнуть при нагревании до 70—80°, если сульфата натрия прибавлено достаточно. Если же линии спектра неодима еще видны, то дополнительным добавлением сульфата натрия достигают их полного исчезновения. Осадок двойных сульфатов отфильтровывают и гидратируют небольшим избытком 40—50%-ного раствора едкого натрия.

К полученной массе прибавляют такое количество воды, чтобы получить общий объем раствора, соответственно равный объему при первом осаждении, и при перемешивании прибавляют крепкую азотную или соляную кислоту до слабокислой реакции. Раствор с осадком при перемешивании нагревают до 70—80°С и прибавляют сульфат натрия в количестве, необходимом для полного исчезновения полос поглощения неодима. Повторяя операцию переосаждения 5—10 раз, можно полностью отделить тяжелые р. з. элементы от легких. На операцию затрачивается не более одного рабочего дня.

В случае выделения тербиевой подгруппы и диспрозия из тяжелых р. з. элементов к 7—8%-ному раствору р. з. элементов прибавляют сульфат натрия сначала на холоду, а затем, нагрев до 95—100°С, в таком количестве, чтобы почти полностью исчезли в спектре поглощения линии гольмия. Для полного выделения тербиевой подгруппы и большей части диспрозия при такой методике достаточно проведения 12—15 переосаждений.

Методика разделения в присутствии комплексообразующих добавок, предложенная Кожемяко и Котляровым, состоит в следующем.

К раствору р. з. элементов добавляют адденд в количестве, достаточном для перевода частично или всех р. з. элементов в комплексное соединение (на 1 атом р. з. элементов 6 мол. ацетата аммония при полной норме и менее — при «голодной»). Доводя pH раствора до 5,5—6, прибавляют сульфат натрия. Для образования осадка двойных сульфатов к раствору постепенно прибавляют разбавленную азотную кислоту. По мере подкисления и образования осадка периодически отфильтровывают 5—6 фракций, которые обрабатывают раздельно небольшим избытком едкого натрия, к гидратированной массе прибавляют воду для получения определенной концентрации раствора и необходимое количество ацетата

аммония. Затем к смеси прибавляют азотную кислоту до растворения гидроокисей, и при последующем подкислении до pH 5,5—6 происходит образование осадка двойных сульфатов. Далее фракционирование ведут так, что маточные растворы объединяют с гидратированными массами соседних фракций и к ним прибавляют азотную кислоту до растворения гидроокисей и начала образования осадков двойных сульфатов.

Применением методики при добавлении неполной («голодной») нормы адденда и осуществлением операций фракционирования в одном растворе указанным авторам удалось получить концентраты многих тяжелых р. з. элементов и высокой чистоты гадолиний, диспрозий, гольмий, кассиопей и тербий (97%).

Отделение небольших количеств гольмия и тербия от диспрозия ими было проведено следующим образом. 8 *г* окисей (98% диспрозия, 1% тербия и 1% гольмия) были растворены в азотной кислоте, и двойные сульфаты осаждались в стакане из горячего 3%-ного раствора, после добавления 1,5 *г* ацетата аммония (10% от полной нормы), безводным сульфатом натрия при pH 5,5—6,0 до насыщения раствора. После 15 осаждений маточные растворы были объединены и из них выделены р. з. элементы. В объединенных растворах содержалось 3,9 *г* окисей, свободных от тербия, а из осадка было получено 4,1 *г* окисей, свободных от гольмия.

По данным этих исследователей, при отделении небольших примесей гольмия от диспрозия благоприятной добавкой является 5,7% ацетата аммония от полной нормы, тогда как при отделении тербия от гадолиния 10—12%. Добавка трилона Б, по их мнению, значительно повышает эффективность разделения по сравнению с ацетатом аммония.

В 1955 году [249] описан также **метод разделения гомогенным осаждением двойных сульфатов**, получаемых окислением водного раствора двойных сульфитов, который состоит в следующем. К 1500 *мл* 10%-ного раствора хлоридов лантанидов прибавляют соляной кислоты до pH 1,4 и необходимое количество сульфита натрия для осаждения определенного количества двойного сульфата (30 *г* Na_2SO_3 $7H_2O$ дает 8—10 *г* двойного сульфата). Затем устанавливают pH раствора добавкой соляной кислоты или сульфита натрия равным 1,6—1,8 и нагревают его до 80°С. Через нагретый до указанной температуры раствор затем пропускают кислород со скоростью 20 *мл/сек* до достижения необходимой степени осаждения. Осадок двойных сульфатов отфильтровывают, пропускают снова кислород и, если нужно, добавляют сульфит натрия. Операции фильтрования и окисления продолжают до получения необходимого числа фракций. Метод дает более резкое разделение легких и тяжелых р. з. элементов по сравнению с обычным методом гетерогенного осаждения.

В 1939 г. опубликовано предложение об использовании для разделения легких и тяжелых р. з. элементов и иттрия **сульфамид-**

ного способа, который дает более резкое разделение и может быть осуществлен следующим образом.

Смесь окисей (100 *г*) р. з. элементов смешивают с небольшим избытком сульфамида (амида серной кислоты). Раствор разбавляют до 1500 *мл* и фильтрованием удаляют небольшое количество нерастворимых веществ. Раствор нагревают до 90°С и при перемешивании медленно смешивают с нитратом натрия. Осадок появляется сразу и менее загрязнен тяжелыми р. з. элементами и иттрием, чем при осаждении сульфатом натрия [41].

Кристаллизация в виде двойного сульфата таллия состоит в том, что раствор сульфатов р. з. элементов смешивают с сульфатом одновалентного таллия. Раствор медленно испаряют и получают пять фракций кристаллов. Первая фракция, полученная таким путем, содержит почти чистый церий, свободный от лантана, но не лишена следов неодима; последняя (шестая) фракция содержит почти чистый лантан; вторая фракция содержит церий, неодим и празеодим, третья и четвертая—празеодим, неодим и лантан [42].

При разделении смеси лантана и иттрия в виде двойных сульфатов таллия найдено, что в осадок с лантаном уходит только 2% иттрия от исходного количества, хотя в фильтрате находится около 20% лантана [28]. Таким образом, этот метод также не дает резкого разделения на группы р. з. элементов.

Превращение двойных сульфатов в свободные от щелочных металлов соединения

Превращение двойных сульфатов в свободные от щелочных металлов соединения предложено производить следующим образом.

Растворение в азотной кислоте. Кипятят некоторое время двойные сульфаты с пятикратным по весу количеством концентрированной азотной кислоты и быстро переносят в кипящую воду (на 100 *г* двойных сульфатов 1500 *мл* воды). При этом образуется прозрачный раствор, к которому прибавляют оксалат аммония (на 100 *г* двойного сульфата около 75 *г* оксалата аммония) и выделяют оксалаты насыщением аммиаком. Оксалаты промывают и превращают в нитраты азотной кислотой [2,27].

Растворение в ацетате аммония. Разбавленный в два раза насыщенный раствор ацетата аммония (150 *г* CH_3COONH_4 в 1500 *мл* раствора) растворяет двойные сульфаты, поэтому данный растворитель может быть использован для превращения их в другие соединения р. з. элементов [30, 41, 43]. Метод может быть использован только для малых количеств, так как большие количества растворяются очень медленно и неполно [44].

Превращение двойных сульфатов в оксалаты. Двойные сульфаты в виде тонкого порошка смешивают с незначительным избытком щавелевой кислоты, смесь вносят в воду и кипятят. При этом легко образуются оксалаты [46]. Иногда тонкопорошкообразные двойные сульфаты смешивают с порошкообразной щавелевой кислотой и смесь взмучивают в концентрированном растворе щавелевой кислоты, затем пропускают в течение 4—6 часов перегретый водяной пар. Около 15% двойных сульфатов

при этом не разлагается [45]. Двойные сульфаты можно также дигерировать горячим концентрированным раствором щавелевой кислоты в течение нескольких часов при пропускании перегретого водяного пара, но и в этом случае обмен не протекает полностью [44].

Непосредственное превращение двойных сульфатов в карбонаты. Превращение двойных сульфатов в карбонаты производится сплавлением с поташом или двойным количеством соды [2, 47, 48], или дигерированием водным раствором двойного количества соды [10, 49, 50].

Непосредственное превращение в гидроокиси. Двойные сульфаты могут быть переведены непосредственно в гидроокиси при дигерировании двойных сульфатов на водяной бане аммиаком и растворением гидроокисей в соляной кислоте [51] или разложением растворами едкого калия или натрия [2, 17, 52—56].

Двойные сульфаты натрия или калия вносят в теплый концентрированный раствор едкого натрия, причем происходит мгновенное разложение при образовании тяжелых компактных гидроокисей, которые могут быть легко промыты. Промывание продолжают до тех пор, пока в промывной жидкости не будет отрицательной реакции на сульфат-ион [54]. Разложение аммиаком никогда не бывает полным.

Превращение двойных сульфатов в сульфиды. Более старым методом является восстановление двойных сульфатов углеродом при нагревании смеси до белого каления, экстрагирование сульфида калия водой, растворение остатка продуктов восстановления в разбавленной азотной кислоте или в соляной кислоте [57, 58]. При этом наблюдается неполное восстановление (максимум на 93%).

Лучшие результаты, пожалуй, достигаются при превращении сульфатов в сульфиды при действии сероводорода [45]. Это осуществляется следующим образом. Двойные сульфаты помещают в короткую фарфоровую трубку для сожжения и прокаливают их в токе сухого сероводорода сначала слабо, затем до сильно-красного каления, время от времени вращая трубку вокруг ее оси. Обменное разложение считают законченным, когда препарат приобретает темную окраску. После охлаждения масса очень легко растворяется в соляной кислоте, нагретой до кипения [45].

Разделение р. з. элементов фракционной кристаллизацией двойных нитратов

Использование метода разделения фракционной кристаллизацией двойных нитратов имеет более чем семидесятилетнюю давность. За время его применения он получил большое количество вариантов, как-то: кристаллизация двойных нитратов аммония, магния, марганца, висмута, никеля и т. д. Применение различных двойных нитратов в ходе фракционирования для ускорения разделения отдельных р. з. элементов в некоторых случаях комбиниро-

вали. Подбором соотношений количеств двойных нитратов иногда удавалось проводить фракционную кристаллизацию, имея сначала действие одного двойного нитрата, а в дальнейшем ходе операций—действие другого двойного нитрата. Такого типа комбинированные методы практически осуществлены при использовании нитратов магния и висмута.

Кристаллизация в виде двойного нитрата аммония. Этот метод был предложен в 1873 году Д. И. Менделеевым [3], который применил кристаллизацию двойных нитратов аммония в водном растворе для выделения чистых соединений лантана из смеси с празеодимом и неодимом.

Несколько позже метод Д. И. Менделеева был дополнен проведением кристаллизации в азотнокислых растворах [46, 59]. Используя последний вариант метода, Ауэрфон Вельсбах разложил дидим на празеодим и неодим [5], и метод в этой вариации получил широкое распространение в больших масштабах [72].

Метод Менделеева—Ауэра основан на том, что двойные нитраты аммония в присутствии свободной азотной кислоты прекрасно кристаллизуются и имеют достаточную разницу в растворимости, чтобы фракционная кристаллизация легких р. з. элементов протекала эффективно. Следует сказать, что более эффективно отделение лантана от неодима и празеодима проходит в присутствии церосолей [60], так как цероннтрат аммония по растворимости занимает промежуточное место между солями лантана и празеодима, тем самым празеодим, отделяясь от лантана, сопутствует при кристаллизации церию.

Для осуществления метода поступают следующим образом. Раствор смеси нитратов смешивают с соответствующим количеством нитрата аммония, подкисляют азотной кислотой (из расчета одну часть концентрированной азотной кислоты на десять частей раствора) и испаряют в объемистой фарфоровой чашке до появления мелких кристаллов на поверхности жидкости. Тогда нагревание прекращают и раствор охлаждают при непрерывном перемешивании. При этом выделяются кристаллы в виде табличек и призм состава $2NH_4NO_3.Me(NO_3)_3.4H_2O$. Кристаллизация заканчивается в течение 6—12 часов. Дальнейшее продолжение ее обычно приводит к загрязнению кристаллов.

В ходе фракционирования конечные фракции становятся загрязненными нитратом кальция, железа и других элементов, накапливается избыток нитрата аммония, и кристаллизация прекращается. Такой раствор обычно смешивают с насыщенным раствором щавелевой кислоты и выпавшие оксалаты превращают снова в двойные нитраты.

Когда заканчивается кристаллизация, маточный раствор сливают с кристаллов, кристаллы переносят в большую обычную или вакуумную воронку, отсасывают и промывают небольшим количеством азотной кислоты, соединяют промывные воды с маточным раствором и в течение некоторого времени испаряют. Продолжа-

тот испарение остаточных маточных растворов 6—8 раз, причем получается 6—8 фракций, которые образуют первый ряд. Первые фракции содержат почти весь лантан, последние—почти все количество неодима, празеодима и самария. Дальнейший ход фракционирования выполняют по обычной схеме фракционирования.

Этот метод широко используется до настоящего времени [61] и нашел отражение в работах многих исследователей [17, 26, 59, 62—66].

Удовлетворительные результаты были получены в свое время при проведении разделения легких р. з. элементов по методу Д. И. Менделеева из нейтральных растворов [30]. В этом случае свободным медленным испарением растворов получалась богатая смесь р. з. элементов.

Кристаллизацию двойных нитратов щелочных металлов было предложено использовать в комбинации с другими методами для отделения лантана и празеодима от неодима. Однако для очистки неодима метод оказался не пригодным [29].

Кристаллизация в виде двойных нитратов магния, марганца, никеля и висмута

Этот метод был использован при употреблении кислых растворов впервые в 1900 году [67, 68], подробно разработан в последующие годы [22, 32, 39, 69—71] и в дальнейшем был признан большим кругом исследователей [62, 73—75].

Практически он осуществляется следующим образом. Прежде всего удаляют церий кипячением нитратов с броматом калия и кусочком мрамора (см. стр. 399), в фильтрате от церия выделяют остальные р. з. элементы в виде оксалатов, которые прокаливают до окислов. Смесь окислов растворяют в азотной кислоте, раствор разбавляют водой и при нагревании постепенно вносят рассчитанное количество карбоната магния. При этом вся масса р. з. элементов оказывается в виде двойной соли состава $3Mg(NO_3)_2 \cdot 2Me(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$. Данные соли хорошо растворимы в воде, и их насыщенные растворы при охлаждении прекрасно выделяют хорошо образованные кристаллы. По возрастанию растворимости двойные нитраты магния располагаются в следующий ряд: La, Ce^{+3}, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, тяжелые р. з. элементы и иттрий.

Фракционная кристаллизация двойных нитратов магния практически имеет значение для разделения главным образом легких и лишь частично средних р. з. элементов; причем двойные нитраты магния с легкими р. з. элементами хорошо кристаллизуются прямо из воды, тогда как уже соли самария, европия и гадолиния могут кристаллизоваться только из азотнокислых растворов. Тяжелые р. з. элементы образуют легко растворимые двойные нитраты и остаются в маточных растворах и тем самым легко отделяются от легких р. з. элементов.

Готовый раствор двойных нитратов магния и р. з. элементов для выполнения фракционной кристаллизации упаривают до тех

пор, пока взятая стеклянной палочкой проба с каплей жидкости при охлаждении не будет застывать в кристаллическую кашицу. Этот раствор в горячем состоянии при температуре не ниже 40° оставляют до последующего дня для медленной кристаллизации. Затем маточный раствор сливают с кристаллов, которые растворяют при нагревании в минимальном количестве воды и испаряют одновременно с маточным раствором до вышеуказанного состояния [76].

Схема начальной стадии фракционной кристаллизации представлена на рис. 26.

Продолжение фракционирования данным методом осуществляется по сериям. В пределах данной серии сохраняют выбранное число фракций, например от 8 до 20, объединяя крайние члены серии одинаковой спектральной характеристики (по карманному спектроскопу). Число серий может достигать при этом более ста.

Одна из схем выделения «промежуточных фракций» по данному методу представлена на рис. 30 [76].

Для получения чистых солей отдельных р. з. элементов «промежуточные фракции» подвергаются самостоятельной кристаллизации. Кристаллизацию и выпаривание лучше производить в глубоких фарфоровых чашках.

Более четкое разделение достигается при использовании этого метода в комбинации с другими методами кристаллизации двойных нитратов, таких, как двойные нитраты марганца, никеля, висмута и т. п. Фракционирование неодим-самариевых смесей этим методом более эффективно осуществляется в присутствии двойного нитрата марганца [73]. Фракционной кристаллизацией двойных нитратов марганца из азотной кислоты (уд. вес 1,3) относительно быстро были разделены празеодим и неодим, несколько менее эффективно протекало разделение лантана и празеодима [77]. Основным недостатком этого метода является выделение растворами марганцовистых кислот, осадок которых исчезает при добавлении нескольких капель дымящей азотной кислоты [77]. Фракционная кристаллизация двойных нитратов никеля успешно проводилась с целью разделения гадолиния и тербия [39, 78].

Отделение самария от гадолиния и европия было успешно произведено фракционной кристаллизацией двойных нитратов магния в присутствии нитрата висмута в азотнокислом растворе. Растворимость двойного нитрата магния и висмута одинакова с растворимостью двойного нитрата магния и европия, поэтому в присутствии нитратов магния и висмута происходит относительно быстрое разделение гадолиния и самария [79—81].

Европий в этом случае распределяется в средних фракциях с Mg-Bi-нитратом или в маточных растворах с гадолинием [80, 82, 83]. Разделение не представляло больших затруднений и было выполнено кристаллизацией двойных нитратов магния [22, 39, 80, 83], электролизом сульфатов с ртутным катодом и восстановлением металлами и их амальгамами в кислом растворе (см. стр. 408). Ме-

тод может быть использован и для выделения средних р. з. элементов — гадолиния и тербия [84, 85], в комбинации с методом основного осаждения.

Кристаллизация этилсульфатов

Метод предложен в 1898 году [86]. Превращение в этилсульфаты производят обменным разложением сульфатов р. з. элементов с этилсульфатом бария. При получении этилсульфатов очень важно, чтобы сульфаты были совершенно свободны от кислоты, так как кислые растворы этилсульфатов частично омыляются, особенно при нагревании.

Для приготовления этилсульфатов может быть использована, по Орлову [35], следующая методика. Сначала готовят нейтральные сульфаты. Чтобы избежать разложения при испарении растворов, рекомендуется соль растворять в горячей воде и осуществлять кристаллизацию охлаждением раствора. При этом условии разложения не замечается и фракционирование протекает гладко. Чтобы избежать затруднений при отделении раствора этилсульфатов от осадка сульфата бария, смешивают слегка подогретый раствор сульфатов р. з. элементов с горячим раствором этилсульфата бария. При этом осадок $BaSO_4$ легко оседает, жидкость может быть слита и осадок промыт декантацией чистой водой. На одну часть р. з. элементов берут приблизительно две части кристаллического этилсульфата бария. По растворимости в воде этилсульфаты аналогичны двойным сульфатам калия: трудней растворимы этилсульфаты легких р. з. элементов, несколько легче этилсульфаты средних р. з. элементов и большей растворимостью обладают этилсульфаты тяжелых р. з. элементов и иттрия. Исходя из этого, этилсульфаты были использованы для разделения всех р. з. элементов на три группы [90].

Однако и в этом случае, как и в случае кристаллизации двойных сульфатов калия, некоторые легкие р. з. элементы в значительных количествах остаются в растворе с тяжелыми р. з. элементами. Так, например, после двадцати кристаллизаций большая часть церия остается в маточных растворах с тяжелыми р. з. элементами и иттрием. Точно так же в первых кристаллах наблюдается обогащение празеодимом, в противоположность тому, что имеет место при кристаллизации отдельно легких р. з. элементов. При кристаллизации этилсульфатов тяжелых р. з. элементов и иттрия, содержащих празеодим и. неодим, в первых фракциях обнаруживался только неодим, и отсюда он выделялся свободным от празеодима [86].

При фракционной кристаллизации смеси этилсульфатов лантана, празеодима и неодима отмечено, что неодимом обогащаются первые фракции кристаллов, а лантаном—последние. После приблизительно двадцати кристаллизаций были изолированы большие количества лантана. Празеодим при фракционной кристаллизации

находится в средних фракциях. Таким образом, при кристаллизации этилсульфатов сначала выделяется неодим, затем празеодим и лантан.

Попытки проведения фракционной кристаллизации этилсульфатов в спиртовых растворах, вызванные неустойчивостью водных растворов, не привели к удовлетворительным результатам [17].

Этилсульфаты тяжелых р. з. элементов и иттрия в водных растворах более устойчивы, чем этилсульфаты легких р. з. элементов. Они хорошо кристаллизуются, хотя и значительно растворимы в воде. Порядок выделения этих соединений из раствора следующий: Tb, Y, Ho, Dy, Er, Yb.

При фракционной кристаллизации этилсульфатов тяжелых р. з. элементов из эшинита наблюдали быстрое их разделение, и при небольшом числе кристаллизаций атомный вес для фракций кристаллов сильно возрастал: атомный вес смеси р. з. элементов первых кристаллов был 97,7, третьих — 126,7 и пятых — 151,3. Совершенно иное положение имеет место при кристаллизации этилсульфатов тяжелых р. з. элементов и иттрия, выделенных из монацитового песка, когда атомный вес фракций этилсульфатов колебался в пределах 98,7 и 107,8. Это указывает на отсутствие возможности полного разделения тяжелых р. з. элементов и иттрия в отдельных случаях. Даже если богатые эрбием этилсульфаты легко освобождались от гольмия, то этим методом чрезвычайно трудно удалялся полностью эрбий из гольмиевых соединений. Точно так же, если средними р. з. элементами обогащались первые фракции кристаллов, иттрий находился почти во всех фракциях, и из части фракций с низким атомным весом была получена быстро его фракция с атомным весом 97, дальнейшее же фракционирование протекало довольно медленно [87—90].

Метод был использован для отделения диспрозия от неодима, празеодима и тербия. С помощью его, однако, не удавалось удалить гольмий из диспрозия [91].

По мнению Орлова [35], этилсульфатным методом могут быть легко получены чистые соли эрбия (200 фракционирований) и в комбинации с фракционным осаждением сульфатом калия — фракции, значительно обогащенные тербием, и почти чистые соли гольмия и диспрозия.

Ацетатный метод разделения тяжелых р. з. элементов, по Орлову [35]

Метод простой и легкий по выполнению. Большая прочность ацетатов, возможность превращать осадки прямо в окиси прокаливанием, скорость приготовления раствора ацетата прямым растворением окиси в кислоте и дешевизна уксусной кислоты сделали его в свое время более предпочтительным перед другими методами и, в частности, перед этилсульфатным методом. При кристаллизации ацетатов вначале выделяются кристаллы, богатые эрбием, а в конце остаются бесцветные растворы, обогащенные иттрием. В отличие от этилсульфатного метода при кристаллизации ацетатов тербий концентрируется не с иттрием, а в первых выпадающих кристаллах вместе с эрбием. Это позволяло выделять более легко тербий из чистой эрбиевой фракции.

Иттриевые земли, освобожденные от легких р. з. элементов осаждением сульфатом калия, превращают непосредственно в ацетаты или, обрабатывая по нитритному методу (см. стр. 251), получают иттербиевую, эрбиевую и иттриевую фракции, которые затем переводят в ацетаты и последние подвергают систематической кристаллизации.

При работе по первому пути тяжелые р. з. элементы, выделенные из раствора в виде оксалатов, превращали в окислы, которые растворяли в уксусной кислоте, и слабокислые растворы ацетатов подвергали кристаллизации по схеме рис. 31.

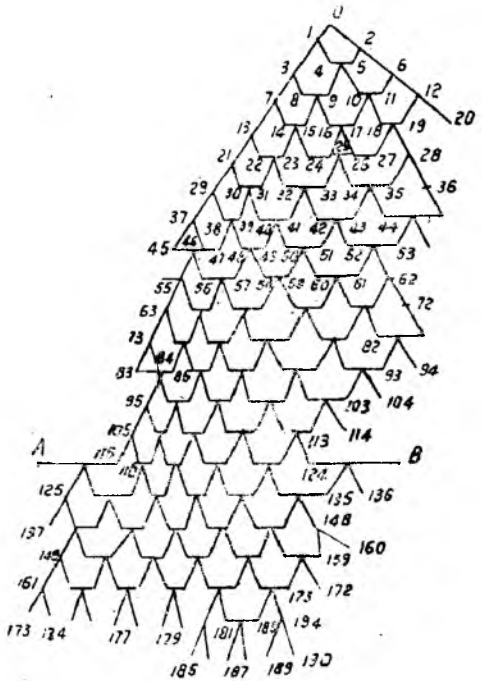


Рис. 31. Схема фракционной кристаллизации ацетатов тяжелых р. з. элементов.

Операцию кристаллизации проводят следующим образом. Выпаривают раствор до кристаллизации в стакане или чашке и оставляют на некоторое время для кристаллизации. Маточную жидкость сливают в другой стакан (чашку) и испаряют на 1/3 или до 1/2 объема. На кристаллы в первом стакане наливают воду и все растворяют при нагревании. Жидкость из второго стакана через 12 часов сливают в третий стакан, а жидкость из первого стакана — на кристаллы во втором стакане и т. д. Стаканы размещают таким образом, чтобы новые стаканы ставились в правую сторону от прежних стаканов по прямой линии или полукругом. При затянувшемся фракционировании к порциям малорастворимой серии левой стороны время от времени прибавляют несколько капель разведенной уксусной кислоты. При таком порядке кристаллизации потери материала почти отсутствовали, и кристаллизация проводилась до получения большого числа фракций (при наличии 30—40 *г* окислов до 100 фракций).

Фракции 20, 54, 94, 104 и 114 освобождались посредством сульфата калия от гадолиния и его соседей и присоединялись к 124 фракции и т. д.

При втором варианте кристаллизации, как указано выше, нитратным методом получают иттербиевую, эрбиевую и иттриевую фракции, из которых только средняя — эрбиевая фракция — подвергалась фракционной кристаллизации в виде ацетатов. Порядок кристаллизации выдерживался предыдущий, причем при растворении кристаллов в маточных жидкостях с подогреванием при необходимости прибавлялась вода или уксусная кислота.

Процесс фракционной кристаллизации был осуществлен по схеме на рис. 32.

Так как в маточных щелоках концентрируется иттрий, то при кристаллизации постепенно были выведены из схемы фракции слабоокрашенных солей (38, 48, 58, 76, 86, 96, 106). В то же время малорастворимые фракции постепенно становились бледнее и соответствовали диспрозиевым фракциям (49, 87, 97). Наконец, средние фракции с более густой розовой окраской соединяли, в конце концов, в одну 105-ю фракцию.

Фракционирование заканчивалось по методу осаждения сульфатом калия.

Кристаллизация в виде броматов

Метод был предложен в начале XX века [27, 142, 260] и использовался для разделения тяжелых р. з. элементов (главным образом, от гадолиния до тулия) до последнего двадцатилетия [261—271].

Вся операция фракционирования слагается из трех стадий: приготовления сульфатов, получения раствора броматов и, наконец, собственно фракционной кристаллизации по схеме рис. 33. Церий при фракционировании должен отсутствовать.

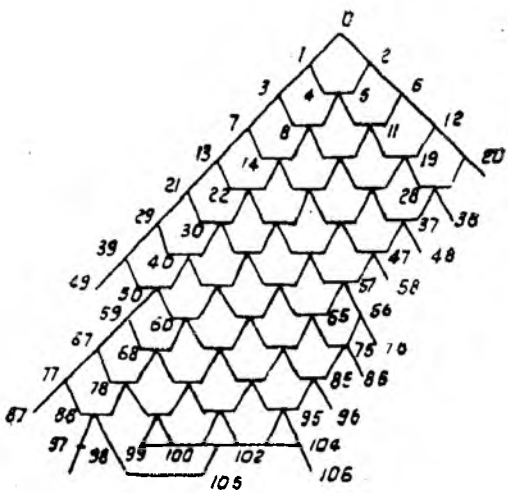


Рис. 32. Схема фракционной кристаллизации ацетатов (второй вариант).

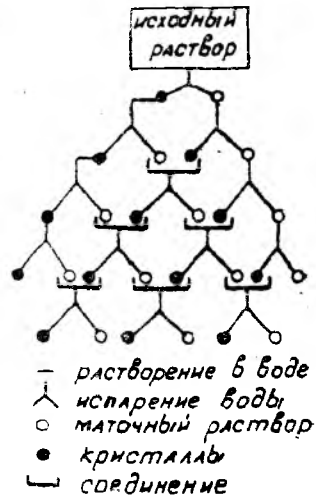


Рис. 33. Схема фракционной кристаллизации броматов.

Приготовление раствора сульфатов р. з. элементов может быть проведено по одному из двух следующих способов [266]. По перво-

му способу окислы нагревают с серной кислотой до прекращения выделения паров серного ангидрида и полученные сульфаты растворяют в ледяной воде. По второму способу приготовленную на воде пасту окислов растворяют в избытке теплой, химически чистой 6*N* соляной кислоты, разбавляют водой и осаждают гидроокиси 6*N* раствором аммиака. Их промывают декантацией водой, пока декантируемая жидкость по лакмусу не будет слегка щелочной (около 5 промываний). Осадок гидроокисей растворяют в 6*N* серной кислоте почти до полного растворения. Отфильтровывают нерастворенную гидроокись, которую растворяют отдельно, приливая серную кислоту по каплям.

Далее, для приготовления раствора броматов обрабатывают раствор сульфатов раствором бромата и удаляют сульфат бария фильтрованием. Так как бромат бария довольно слабо растворим даже в теплой воде, растворы броматов р. з. элементов получаются разбавленными. Раствор броматов может быть получен растворением окислов или гидроокисей в растворе бромноватой кислоты, полученной из серной кислоты и бромата бария [263], а также сливанием растворов бромата калия и перхлоратов р. з. элементов [261]. В последнем случае могут быть получены сразу довольно концентрированные растворы броматов р. з. элементов.

Наконец, большой концентрации растворы броматов могут быть получены, если к твердому, свежеприготовленному бромату бария в чашке для выпаривания прибавлять раствор сульфатов при энергичном перемешивании. Смесь нагревают и продолжают перемешивать. Если окажется в растворе избыток сульфатов, прибавляют небольшое количество бромата бария до полного осаждения сульфат-иона. Осадок сульфата бария и избыток бромата бария отфильтровывают и раствор упаривают на водяной бане. Чтобы ускорить выпаривание, над поверхностью раствора продувают воздух, свободный от пыли и масла. Выпаривание прекращают, когда раствор на стеклянной палочке будет при охлаждении полностью закристаллизовываться.

Охлаждение полученного раствора приводит к образованию первой фракции, а продолжение выпаривания — к образованию последующих фракций в соответствии с обычной схемой фракционирования.

Фракционная кристаллизация броматов использовалась главным образом для получения концентратов отдельных элементов, и ее исполнение связано с выполнением большого количества операций, которое доходило иногда до 15000. Поэтому она едва ли будет применяться в дальнейшем для разделения р. з. элементов.

Фракционирование в виде диметилфосфатов

Диметилфосфаты р. з. элементов имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости в воде. Кроме того, растворимость их в воде сильно уменьшается от лантана к кассиопею: диметилфосфат лантана примерно в три раза более растворим, чем

диметилфосфат гадолиния, и в пять раз лучше, чем диметилфосфат иттербия. Разница в изменении растворимости диметилфосфатов тяжелых р. з. элементов с повышением температуры позволяла разделять их относительно быстро. Поэтому фракционное осаждение и одновременно кристаллизация диметилфосфатов используются, главным образом, для концентрирования и выделения чистых соединений эрбия, гольмия, диспрозия, тербия и гадолиния.

Для получения диметилфосфатов окислы р. з. элементов растворяются в диметилфосфорной кислоте, которая получается при взаимодействии хлорокиси фосфора $POCl$ с метиловым спиртом [182]. В пятилитровую колбу, снабженную пробкой с подводящей трубкой для газового перемешивания, капельной воронкой и отводящей хлористый водород и метилхлорид трубкой, вливают 1500 *мл* хлорокиси фосфора. Из капельной воронки к хлорокиси фосфора при температуре около 30°С осторожно прибавляют 2200 *мл* сухого метилового спирта. Затем нагревают на водяной бане до полного удаления хлористого водорода. Полученная таким образом диметилфосфорная кислота содержит небольшие количества ортофосфорной кислоты, но может применяться без дальнейшей очистки.

Уже в первых работах по применению диметилфосфатов для фракционирования [65, 179] показано, что таким образом может быть быстро сконцентрирован гадолиний в присутствии небольших количеств тербия.

Окислы с большим содержанием гадолиния и небольшим количеством тербия на холоду растворяют в диметилфосфорной кислоте. Прозрачный раствор разбавляют до определенного объема согласно имеющимся данным о растворимости так, чтобы при повышении температуры выделить в осадок некоторое количество диметилфосфатов. Для этого стакан с раствором помещают на водяную баню, температуру которой постепенно повышают до 65°С, а содержимое стакана непрерывно перемешивают. Образующийся осадок отфильтровывают и принимают за фракцию 1. Фильтрат подвергают дальнейшему нагреванию до 90°, образующийся при этой темпертуре осадок отфильтровывают и принимают за фракцию 2. Фракцию 3 получают испарением фильтрата от фракции 2 до половины объема и фракцию 4 — до полного испарения. Фракцию 1 далее растворяют в воде и раствор нагревают до 65°С. Образующийся при этом осадок отфильтровывают, и он составляет фракцию 1—2. Фильтрат от этой фракции применялся для растворения фракции 2, и образующийся раствор при нагревании до 95° выделяет осадок, который отфильтровывают и составляют фракцию 2—2. Фильтрат от фракции 2—2 применяют для растворения фракции 3 и т. д.

Таким образом были получены фракции 1, 1—2, 1—3 при нагревании до 65°С, фракции 2, 2—2 и 2—3 — при нагревании до 90°С, фракции 3, 3—2, 3—3 — при испарении маточных жидкостей от фракций 2 до половины объема и фракции 4, 4—2, 4—3— до полного испарения. Окислы фракции 2 были темно-бурого цвета, фракции 4 — слегка бурые и фракции 4—3 — бледно-кремовые. Гадолиний концентрируется в более растворимой фракции, тогда как загрязняющий его тербий уходит в менее растворимые. Совершенно чистый гадолиний таким путем получали в течение 48 часов.

Фракционирование материала, состоящего из Y, Ho Dy со следами Er, Sm, Gd, Tb, Nd и Pr, также быстро приводило к обогащению отдельными элементами. Окислы р. з. элементов растворялись в соляной кислоте, раствор был разбавлен и кипятился с избытком едкого натра. Осадок гидроокисей был отфильтрован, промыт горячей водой до полного удаления хлора, растворен при пере-

мешивании в диметилфосфорной кислоте, и раствор диметилфосфатов подвергнут фракционированию. Фракция I удалялась при 38°С, фракция II—при 48°С, фракция III—при 65°С, фракция IV—при 96° и фракции V, VI и VIII—при испарении маточного раствора от фракции IV. Окислы фракции I имели желтый цвет и значительно обогащены эрбием, фракции II — также желтую окраску, спектрально в них обнаруживался Ho и Dy и малые количества эрбия. Окислы фракции VI были окрашены в оранжево-бурый цвет, спектрально в них обнаруживался в большом количестве Dy, менее Ho и следы неодима. Окислы фракции VII, красновато-бурой окраски, спектрально показывали малые количества неодима и следы Sm и Dy, а окислы фракции VIII, оранжево-бурой окраски, показывали абсорбционный спектор Nd, слабый Pr и совершенно слабый Sm.

В последнем тридцатилетии использование диметилфосфатов для фракционирования изучено более подробно и в больших масштабах [180].

Раствор в количестве 60 *л*, полученный при низкой температуре, нагревался на большой водяной бане до 40—50°С. При этом значительные количества иттрия выделяются из раствора, и его объем значительно уменьшается. Остальное количество диметилфосфатов используется для дальнейшего фракционирования. В начале получается 20 фракций, число которых при дальнейшей очистке увеличивается до 70. После 55 серий кристаллизаций иттрий концентрируется в головной фракции, гольмий в фракциях 15—27 и следы его—до фракции 42; фракции 28—53 содержали главным образом диспрозий, 28—43 давали одинакового темного цвета окислы (тербий); фракция 70 содержала гадолиний. В результате объем головной фракции уменьшался до 800 *мл* и хвостовая фракция составляла несколько *мл*.

Из 10 *кг* гадолинита и других остатков р. з. элементов в течение 4 месяцев полностью удаляли гадолиний, и в последующие 3 месяца большая часть тербия (60 *г* окиси) была получена в чистом виде, одновременно было выделено 600 *г* чистой окиси диспрозия. Гольмиевые фракции сокращались до 150 *мл* в объеме и удерживали неизменные количества диспрозия, которые сохранялись при различных вариациях кристаллизаций, и получалась 39%-ная окись гольмия, содержащая 1% окиси диспрозия.

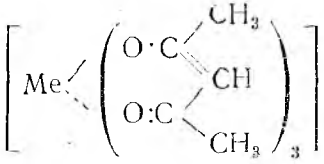
Очень интересный метод кристаллизации в виде α-бром (d-камфор)- π -сульфонатов, которые получаются обменной реакцией серебряной соли α-бром (d-камфор) π -сульфокислоты с хлоридами р. з. элементов, описан Додоновым и Протяновой [251]. Метод опробован на легких р. з. элементах при использовании контроля за ходом разделения по изменению угла вращения плоскости поляризации.

Фракционная кристаллизация в виде комплексных соединений

Использование комплексных соединений р. з. элементов для их разделения относится к еще мало исследованной области. Разработка этой области в химии р. з. элементов, на наш взгляд, сыграет немалое значение, хотя, по мнению некоторых заграничных ученых, в комплексных соединениях еще более сильно сглаживаются различия свойств этих элементов [215].

Одними из первых комплексных соединений, использованных для разделения р. з. элементов (не совсем удачно) были их ацетилацетонаты, которые подвергались фракционной кристаллизации в различных органических растворителях: спирте, бензине и т. д. [17].

В этом случае сильно разбавленные растворы нитратов (5:10000) осаждали аммиаком. В хорошо промытый декантацией осадок прибавляли рассчитанное количество ацетилацетона, который превращает гидроокиси в ацетилацетонаты следующего строения:



Кристаллы отфильтровывали, высушивали на воздухе и подвергали фракционной кристаллизации из спиртового или бензинового раствора. Растворимость в этих растворителях сильно увеличивается с повышением температуры и образуется осадок в виде иголочек при охлаждении. Фракционирование идет совершенно аналогично как из спиртовых, так и бензиновых растворов. В первых фракциях кристаллов концентрируются элементы с малым атомным весом. В результате шести перекристаллизаций получается фракция с атомным весом 95 и дальнейшее фракционирование прекращается.

Из других внутрикомплексных соединений р. з. элементов для целей разделения фракционным осаждением было предложено использовать г л и к о л я т ы, растворимость которых в воде возрастает от лантана до гадолиния (см. т. I, стр. 466, табл. 153). Меньше всех остальных р. з. элементов растворим в воде гликолят иттрия [216]. Это наводит на мысль о возможности легкого отделения иттрия от гадолиния и тербия, однако, до настоящего времени подтверждения в литературе не приводится.

Описана лишь попытка разделения фракционным осаждением смеси всех р. з. элементов с преобладанием тяжелых. Окислы в количестве 24 *г*, предварительно освобожденные от церия, с атомным весом 114,1 превращались в нейтральный раствор нитратов. Этот раствор был разбавлен до 1000 *мл*, затем его нагревали, при энергичном перемешивании постепенно смешивали с нейтральным раствором гликолята натрия и дополнительно перемешивали в течение 2—3 часов при температуре 80—90°С. Осевший при этом осадок отсасывали и фильтрат снова смешивали с определенным количеством гликолята натрия. Так как осадки гликолятов имеют кристаллическую структуру, они хорошо фильтруются, промываются и прокаливанием переводятся непосредственно в окиси. Окиси в этом случае всегда содержат щелочные металлы, поэтому их растворяют в азотной кислоте и оксалаты, осаждающиеся при действии щавелевой кислоты, переводятся прокаливанием в окислы.

При фракционировании таким путем показано, что фракции кристаллов обогащались вначале иттрием в полном согласии с растворимостью его гликолята, тогда как легкие и тяжелые р. з. элементы, исключая иттрий, накапливались в растворе. Дальней-

шее осаждение приводило к выделению в осадок накопившихся легких р. з. элементов, и тем самым атомный вес окислов фракций увеличивался.

Метод не дает прямолинейного хода фракционирования и не имеет достаточной эффективности. Он требует дополнительного исследования для разделения отдельных комбинаций некоторых р. з. элементов [216].

Кристаллизация в виде гексантипириниодидов р. з. элементов состава $[Me\ Anp_6]\ J_3$ предлагается для очистки кассиопея [250, 247]. Метод удобен для очистки кассиопея, так как комплекс его менее растворим и выделяется в головных фракциях, в отличие от методов кристаллизации в виде броматов или двойных оксалатов, когда он концентрируется в хвостовых фракциях, где собираются все примеси.

Методика работы сводится к следующему. Концентрат кассиопея в виде окислов растворяют в иодистоводородной кислоте, избыток которой удаляют на водяной бане. К разбавленному водой раствору добавляют водного раствора антипирина и на следующий день отделяют осадок от маточного раствора. В следующие дни собирают несколько фракций, и после 10 серий кристаллизации (по несколько десятков операций) получаются чистые соединения кассиопея. Довольно хорошо протекает этим методом разделение тулия и кассиопея, удовлетворительно протекает отделение тулия от эрбия и иттрия. Иттрий отделяется от эрбия медленно. Иттрий хорошо отделяется от гольмия, но разделение гольмия, диспрозия и тербия не эффективно, так же как и разделение неодима и празеодима.

В последнее десятилетие большое число исследований [252—257] посвящено возможности разделения р. з. элементов при фракционной кристаллизации этилендиаминтетраацетатов типа $Me^{I}\ [Ln^{III}\ Edta]\ x\ H_2O$, где Me^{I}—NH_4^+, или Na^+, а Ln^{III}— р. з. элемент. Высказано мнение, что эти соединения более пригодны для фракционирования, чем броматы и диметилфосфаты [253]. Различные кристаллические формы (α, β и другие) [258], которые характерны для этих комплексных солей, не образуют смешанных кристаллов. α-фаза дает растворы с неустойчивым насыщением, пересыщающиеся относительно β-фазы. На этом принципе основан метод кристаллизации обеих фаз при одной и той же температуре [257]. Способность β-фазы к пересыщению позволяет выделять из раствора только α-фазу. После отделения α-фазы может быть выкристаллизована β-фаза.

Добавка хлористого аммония может быть использована в качестве высаливателя, так как растворимость комплексных этилендиаминтетраацетатов при 0° уменьшается при добавке хлорида аммония, что видно из следующих данных [257]:

	100 г раствора содержат г при 0°:	
	в присутствии хлорида аммония	в отсутствии хлорида аммония
$NH_4[La\ Edta].3\ H_2O$	1,99	22,37
$NH_4[Sm\ Edta].3\ H_2O$	2,01	9,37

Фракционирование осуществлялось по следующей схеме [254, 256, 257], которая представлена на рис. 34.

Для приготовления раствора эквимолярные количества Ln_2O_3 и H_4Edta нагревают в виде суспензии с интенсивным перемешиванием до 50—60°. Происходит образование H[Ln Edta], которую растворяют добавлением рассчитанного количества раствора аммиака.

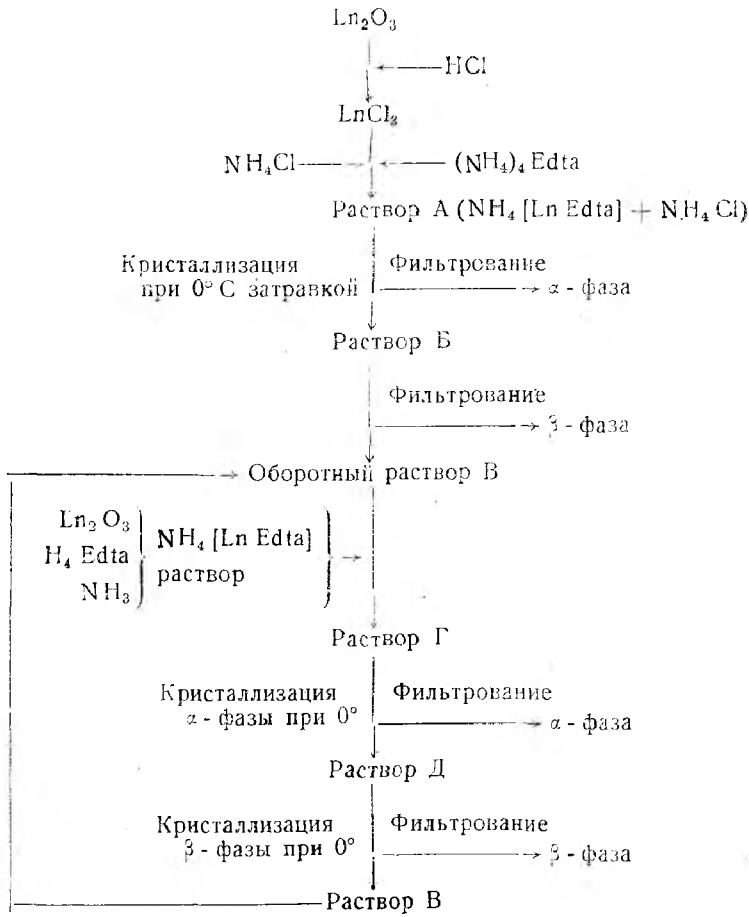


Рис. 34. Схема циклического фракционирования этилендиаминтетраацетатов.

Получаемый таким образом раствор осветляют отстаиванием, декантацией и центрифугированием, а затем выпаривают до небольшого объема (приблизительно 100 *мл* на 10 *г* Ln_2O_3) и охлаждают до 0°С. Каждый полученный осадок центрифугируют и промывают 70%-ным этиловым спиртом.

Маточный раствор В необходимо периодически (~через 4 цикла) сменять, так как в нем накапливаются примеси и продукты разложения этилендиаминтетрауксусной кислоты. Избыток H_4Edta

повышает растворимость смешанных солей и затрудняет кристаллизацию α-фазы. Это требует контроля за составом раствора, из которого производится кристаллизация, титрованием и нейтрализацией избыточной свободной этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Метод пригоден для фракционирования смесей легких р. з. элементов.

Кроме указанной методики, используется фракционирование в виде свободной кислоты H[Ln Edta] или ее натриевой соли Na[Ln Edta] [255].

При фракционировании в виде H[Ln Edta] к раствору хлоридов р. з. элементов прибавляют при нагревании $(NH_4)_4$ Edta, доводят pH раствора до 2—3 и нагревают до 80°C. При этом происходит выпадение осадка, а pH раствора увеличивается до 5. Осадок центрифугируют, маточный раствор подкисляют соляной кислотой, вновь повторяют осаждение и т. д. В первых фракциях при проведении таким образом операций преобладает лантан, а в последних—неодим и самарий.

Для фракционирования в виде Na[Ln Edta] к раствору хлоридов р. з. элементов прибавляют при нагревании Na_4Edta в количестве 30% от нужного для полного связывания иона Ln^{3+} в комплекс, доводят pH раствора до 4,5, прибавляют хлорида натрия и выделяют кристаллизацией первую фракцию, которая обогащена самарием и неодимом. Осадок центрифугируют, к маточному раствору добавляют при нагревании Na_4 Edta и получают следующие фракции, которые обогащаются лантаном.

ОТДЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ДРОБНОГО (ФРАКЦИОННОГО) ОСАЖДЕНИЯ

Метод дробного (фракционного) основного осаждения гидроокисей и основных солей

Этот метод, как и метод дробной (фракционной) кристаллизации, самый старый и имел широкое применение для разделения р. з. элементов. Отдельные вариации этого метода не утратили своего значения и в настоящее время. Он основан на постепенном осаждении гидроокисей или основных солей в порядке возрастания основных свойств р. з. элементов с уменьшением концентрации ионов водорода в растворе. Постепенное изменение концентрации ионов водорода в растворе достигается различными способами. Оно может быть достигнуто при применении таких веществ, как аммиак газообразный и в растворе, гидроокиси и окиси некоторых металлов, различные органические основания, вещества, способствующие прогрессивному гидролизу (мочевина) и т. д.

Фракционное осаждение аммиаком и щелочами начали употреблять в первой половине XIX столетия [92, 93] и оно приобрело некоторое практическое значение лишь в конце XIX — начале XX столетия.

Так как успешное разделение смеси р. з. элементов по этому способу связано с применением очень разбавленных растворов, то переработка большого количества материала представляет значи-

тельную трудность. Недостатком метода является также то, что тонкодисперсные гидроокиси адсорбируют большое количество маточного раствора и трудно отстаиваются.

Вместо аммиака некоторые исследователи применяли растворы щелочей, а также окись магния [27, 44, 94]. Метод продолжает совершенствоваться до настоящего времени. Довольно подробно условия осаждения гидроокисей р. з. элементов в зависимости от характера среды изучены при титровании 0,1 N раствором NaOH с водородным и стеклянным электродами. Зависимость осаждения гидроокисей отдельных р. з. элементов от pH раствора показана на рис. 35.

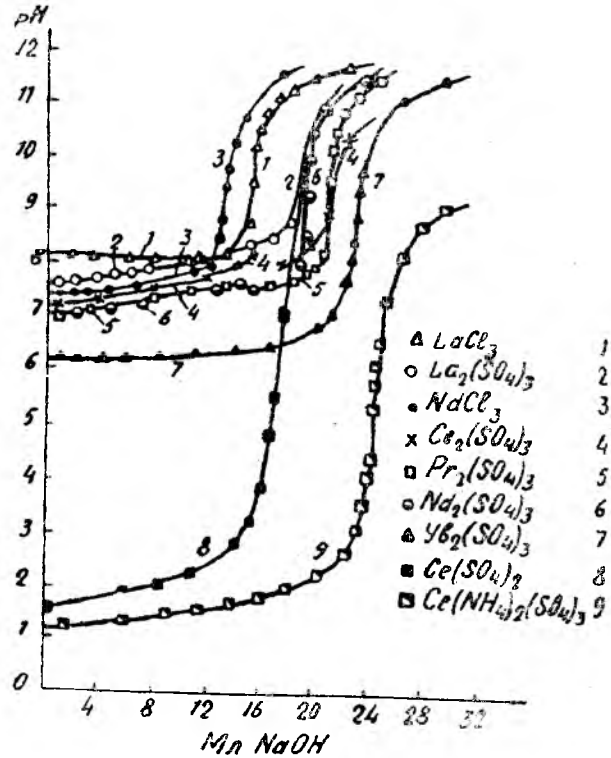


Рис. 35. Кривые титрования солей р. з. элементов.

Как следует из этого рисунка, осаждение всех четырнадцати лантанидов укладывается в узкий интервал, равный 1,46 по шкале pH. Таким образом разделение лантанидов не может привести быстро к желаемым результатам. Осаждение четырехвалентного церия происходит при pH 2,7. Церий может быть с успехом отделен от остальных лантанидов при прибавлении щелочи в присутствии подобранного индикатора. Изучением осаждения гидроокисей

трехвалентных р. з. элементов в зависимости от pH среды и природы анионов было найдено, что оно сопровождается образованием основных солей, поэтому pH осаждения гидроокисей (вернее, основных солей) из растворов нитратов, хлоридов, сульфатов и тем более ацетатов несколько различаются [95—97, 98].

Несмотря на близость pH осаждения гидроокисей р. з. элементов, фракционное осаждение при помощи аммиака широко применяется, и ему посвящены многочисленные исследования (99—109). Эти исследования выявили необходимость точного регулирования изменения pH при осаждении аммиаком. Последнее достигается проведением осаждения в присутствии NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ с добавкой нейтральных солей Mg, Zn, Hg, Cd, Ni и Co для связывания аммиака. Добавки замедляют действие аммиака и тем самым способствуют селективному осаждению гидроокисей (вернее, основных солей) р. з. элементов. Наличие в растворе солей аммония (NH_4NO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$) создает буферность в изменении pH раствора при прибавлении аммиака.

Состояние равновесия системы гидроокись р. з. элемента—аммиак—хлористый аммоний в водном растворе в зависимости от температуры и концентрации соли аммония представлено рядом кривых на рис. 36. Кривые, полученные для гидроокисей лантана, празеодима, неодима и самария, показывают, что

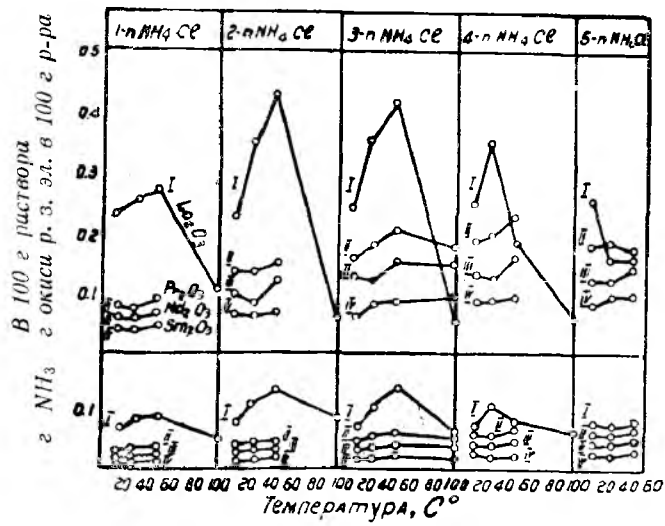


Рис. 36. Растворимость гидроокисей легких р. з. элементов в растворах хлористого аммония.
Равновесие $LnCl_3+3NH_3+3H_2O \rightleftarrows Nn(OH)_3+3NH_4Ci$

гидроокись лантана, как наиболее сильное основание, значительно сильней растворяется, чем гидроокись празеодима, неодима и сама-

рия. Растворимость гидроокисей празеодима, неодима и самария практически почти одинакова. Кривые растворимости с повышением концентрации хлористого аммония раздвигаются, то есть абсолютная разница растворимости гидроокисей увеличивается.

На равновесие системы оказывает огромное влияние температура, так как максимум удаления кривых растворимости наблюдается при строго определенной температуре. Максимум удаления кривой растворимости гидроокиси лантана от кривых растворимости гидроокисей празеодима, неодима и самария наблюдается в 2—3 *N* растворах хлористого аммония и при температуре 50°С.

Растворимость гидроокисей лантана, празеодима, неодима и самария изучена в 1, 2, 3, 4 и 5 *N* растворе азотнокислого аммония в присутствии рассчитанного количества аммиака по уравнению $Me(NO_3)_3+3NH_3+3H_2O \rightleftarrows Me(OH)_3+3NH_4NO_3$ при встряхивании в течение дня при температуре 15, 30, 50 и 100°С. Абсолютная растворимость гидроокисей лантана, празеодима, неодима и самария в растворах нитрата аммония почти одинакова с растворимостью в растворах хлорида аммония при некоторых температурах, однако ее изменение с повышением температуры (см. рис. 37 и 41) в

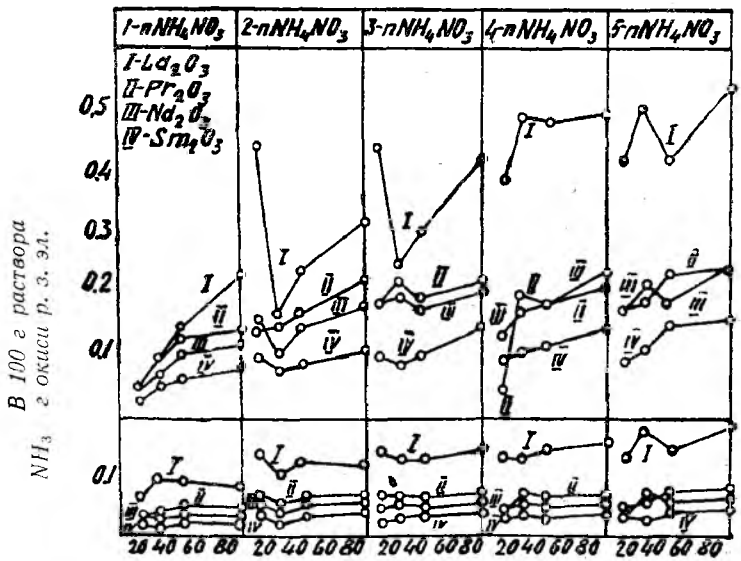


Рис. 37. Растворимость гидроокисей легких р. з. элементов в растворах азотнокислого аммония.
Равновесие $Ln(NO_3)_3+3NH_3+3H_2O \rightleftarrows Ln(OH)_3+3NH_4NO_3$

растворах нитрата аммония показывает другой ход, чем в растворе хлорида аммония. Если кривая растворимости гидроокиси легкого р. з. элемента в растворах хлорида аммония достигает мак-

симума приблизительно при 50°С и при повышении температуры и концентрации соли аммония падает, то в растворах нитрата аммония она возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением концентрации раствора нитрата аммония. Особенно значительная разница наблюдается для кривых растворимости гидроокиси лантана. Промежуточное значение между растворимостью в растворах хлорида и нитрата аммония занимает растворимость гидроокисей в растворах сульфата аммония, которая изменяется аналогично изменению растворимости гидроокисей в растворах нитрата аммония.

На растворимость гидроокисей р. з. элементов значительное влияние оказывают добавки нитратов цинка, кадмия, никеля, ртути и кобальта.

Добавка нитрата магния к 1, 2, 3, 4, 5 *N* растворам нитрата аммония в количестве, соответствующем равновесию

$$2Me^{III}(NO_3)_3+3Mg(NO_3)_2+6NH_3+6H_2O \rightleftarrows 2Me(OH)_3+ +3Mg(NO_3)_2+6NH_4NO_3,$$

не приводит к заметному увеличению растворимости гидроокисей. Это наглядно видно при сравнении рис. 37 и 38. Присутствие в

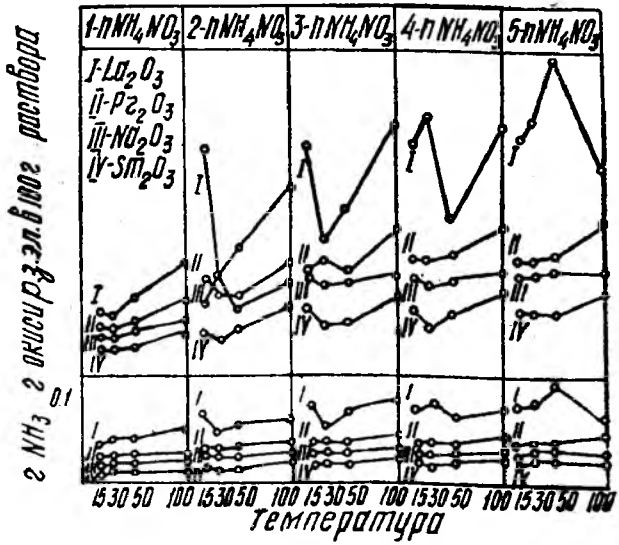


Рис. 38. Растворимость гидроокисей легких р. з. элементов в растворах азотнокислого аммония в присутствии нитрата магния.

Равновесие $2Ln(NO_3)_3+3Mg(NO_3)_2+6NH_3+6H_2O \rightleftarrows 2Ln(OH)_3+3Mg(NO_3)_2+6NH_4NO_3$.

растворе нитрата магния делает кривые растворимости более плавными. При этом наблюдается несколько повышенная растворимость гидроокиси празеодима в растворах нитрата аммония высокой концентрации.

Несколько иной эффект был достигнут при добавке нитрата цинка, который, вероятно, связывает аммиак в аммиакат цинка и тем снижает действие аммиака. Кривые растворимости гидроокисей лантана, празеодима, неодима и самария в 1, 2, 3, 4, 5 N растворах нитрата аммония при добавке нитрата цинка в количествах, соответствующих уравнению $2Me^{III}(NO_3)_3+3Zn(NO_3)_2+6NH_3+6H_2O \rightleftarrows 2Me(OH)_3+3Zn(NO_3)_2+6NH_4NO_3$, при различных температурах приводятся на рис. 39. Они показывают увеличение растворимости гидроокиси лантана в присутствии нитрата цинка при сравнительно небольшом возрастании растворимости гидроокиси празеодима, неодима и самария.

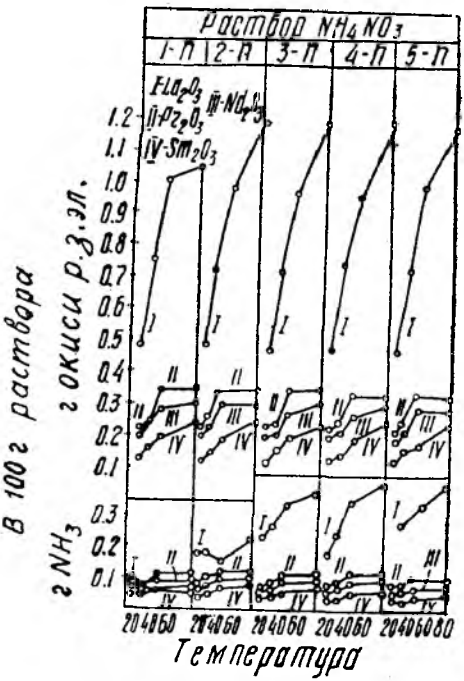


Рис. 39. Растворимость гидроокисей легких р. з. элементов в растворах азотнокислого аммония в присутствии нитрата цинка. Равновесие $2Ln(NO_3)_3+3Zn(NO_3)_2+6NH_3+H_2O \rightleftarrows 2Ln(OH)_3+3Zn(NO_3)_2+6NH_4NO_3$.

Растворимость гидроокиси лантана в этом случае сильно растет с увеличением температуры, но остается почти неизменной с изменением концентрации раствора нитрата аммония. Если растворимость гидроокиси лантана в чистых 5 N растворах нитрата аммония достигает наибольшей величины при 100° (приблизительно 0,5 *г*) и в 5 N растворах нитрата аммония с добавкой нитрата магния при 50°С (0,6 *г*), то при 100°С в 2, 3, 4, 5 N растворах нитрата аммония с добавкой нитрата цинка она достигает приблизительно 1,18 *г* La_2O_3 в 100 *г* раствора, то есть увеличивается почти в 2 раза. В сравнении с растворимостью гидроокиси лантана растворимость гидроокисей празеодима, неодима и самария с повышением температуры увеличивается незначительно. Наибольшая растворимость гидроокиси празеодима в чистых 5 N растворах нитрата аммония при 100°С равна 0,2 *г*, при тех же условиях с добавкой нитрата магния—приблизительно 0,28 *г* и с добавкой нитрата цинка—0,033 *г* Pr_2O_3 на 100 *г* раствора.

Кадмий связывает аммиак более прочно, чем цинк, и в присутствии нитрата кадмия содержание р. з. элемента в растворе ста-

новится явно большим, чем в присутствии нитрата цинка. Кривые растворимости гидроокисей лантана, празеодима, неодима и самария (рис. 40) еще шире раздвигаются, чем для растворов, содержащих нитрат цинка. Это особенно относится к лантану. Фракционное разделение лантана, празеодима и неодима протекает еще лучше в растворах перхлората аммония в присутствии перхлората кадмия при прибавлении 1%-ного раствора аммиака [110].

Таким образом, эффект уменьшения действия аммиака нарастает в последовательности Mg → Zn → Cd, что иллюстрируется кривыми рис. 41, полученными с 3 *N* раствором нитрата аммония.

Изучение влияния $Hg(CN)_2$ и $Ni(NO_3)_2$ на осаждение легких р. з. элементов привело к заключению, что цианистую ртуть по силе связывания аммиака можно приравнять к магнию; применение нитрата ртути не дало эффекта вследствие образования трудно растворимого осадка. Действие нитрата никеля оказалось промежуточным между действием нитрата цинка и кадмия. При добавке нитрата никеля кривые растворимости гидроокисей лантана, празеодима и неодима с повышением концентрации нитрата аммония до 4 *N* раствора имеют подъем и падают у лантана и празеодима с увеличением температуры от 50 до 100°С.

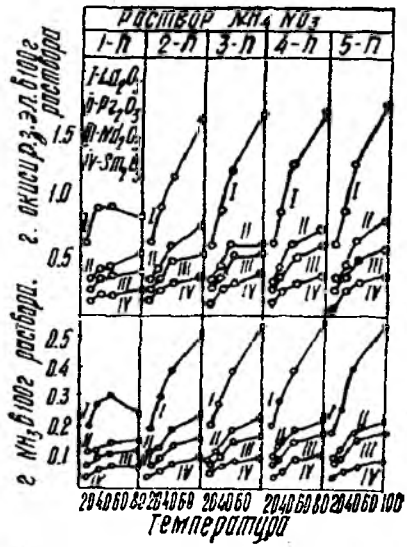


Рис. 40. Растворимость гидроокисей р. з. элементов в растворах азотнокислого аммония в присутствии азотнокислого кадмия. Равновесие $2Ln(NO_3)_3+3Cd(NO_3)_2+6NH_3+6H_2O \rightleftarrows 2Ln(OH)_3+3Cd(NO_3)_2$ $6NH_4NO_3$.

Исследование растворимости гидроокисей иттрия, эрбия и иттербия показало, что растворимость их при тех же условиях примерно в 2—3 раза меньше, чем растворимость гидроокиси самария. Растворимость гидроокиси иттрия сильно увеличивается при добавке нитрата цинка и кадмия, причем сильнее при добавке нитрата цинка (рис. 42), чем нитрата кадмия. В присутствии нитрата цинка растворимость гидроокиси иттрия приближается к растворимости гидроокиси лантана, между тем в присутствии нитрата кадмия она падает до величины растворимости гидроокиси самария.

Опубликованы некоторые усовершенствования метода [111—113], которые заключаются в том, что используется по всей массе раствора свободный аммиак. Метод основан на пропускании через раствор, содержащий смесь нитратов р. з. элементов и, в качестве

буфера, азотнокислый аммоний, сильно разбавленного воздухом газообразного аммиака (1:200), распределяющегося во всем объеме раствора с помощью барботера. Преимуществом метода по сравнению с ранее предложенными способами является сохранение первоначального объема во время операции, так как не требуется прибавления большого количества разбавленного раствора аммиака. Контроль за ходом операции при этом осуществляется наблюдением за цветом окислов, получаемых при прокаливании гидроокисей, или наблюдением абсорбционного спектра при помощи ручного спектроскопа.

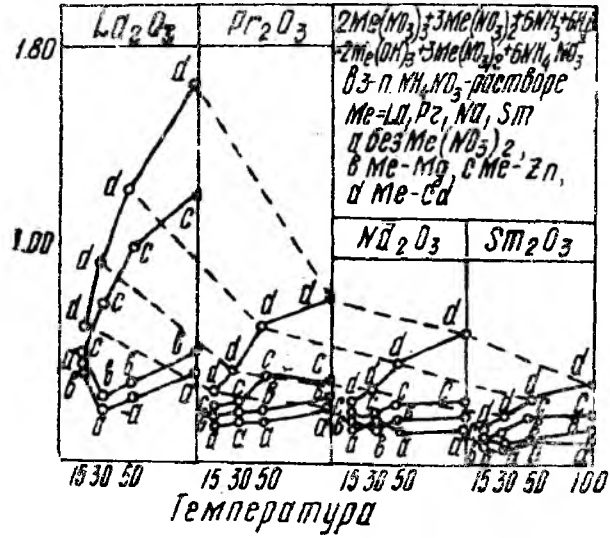


Рис. 41. Сравнение растворимости гидроокисей легких р. з. элементов в растворах нитрата аммония в присутствии нитратов двухвалентных металлов.

При проведении операций в соответствии со схемой фракционной кристаллизации метод позволяет быстро достигать получения 98%-ной окиси лантана (8 фракционирований) с 77%-ным выходом [273]; он, вероятно, найдет в дальнейшем широкое практическое применение в технологии получения окиси лантана и концентратов неодима и празеодима, а также концентратов других р. з. элементов (см. стр. 158). Метод распространен также на концентрирование гольмия [277] и иттрия [279]. Обогащение гольмием после 40 осаждений достигало 96—97%, иттрий выделялся в чистом виде. Метод может быть успешно применен для разделения иттрия, эрбия и иттербия [279].

Кроме непосредственного действия аммиака на растворы, содержащие соли р. з. элементов, для образования его в растворе применяются вещества, которые при разложении в результате гид-

ролиза выделяют аммиак. Так, мочевина в водном растворе при нагревании легко гидролизуется по уравнению

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3.$$

Эта особенность мочевины используется для осаждения р. з. элементов в виде гидроокисей. Осаждение производится в слабокислой среде (иногда в присутствии муравьиной, лимонной, янтарной и винной кислот) в присутствии избытка сульфата аммония или хлористого аммония при нагревании раствора до 90—95°С и непрерывном перемешивании. Для получения отдельной фракции прибавляется мочевина в количестве 0,1—0,2 от общего эквивалента. Процесс выделения каждой фракции длится 6—7 часов, после чего осадок удаляется фильтрованием, и состав его устанавливается по определению атомного веса. Метод еще недостаточно изучен, хотя имеет ряд преимуществ по сравнению с другими [114, 115]. Он применен, главным образом, для отделения иттрия от тяжелых р. з. элементов [114], лантана и самария от церия, тория и циркония [275, 276].

Менее эффективно, по причинам, которые указаны были выше, для разделения отдельных р. з. элементов пользовались [94, 116], как осадителем, разбавленным раствором едкого натра с последующей обработкой разбавленной азотной кислотой. Осаждение окисью магния часто приводило к желаемым результатам. В этом случае обычно к кипящему раствору нитратов р. з. элементов прибавляли окись магния до тех пор, пока в фильтрате не переставали обнаруживаться спектральные линии элементов, осаждающихся в виде гидроокисей [27, 94, 117].

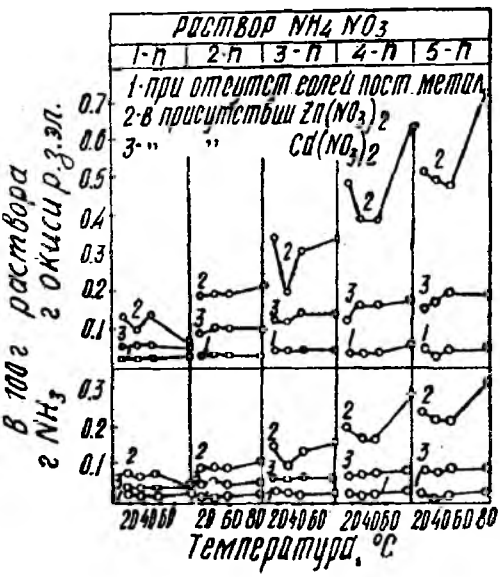


Рис. 42. Растворимость окиси иттрия в растворах азотнокислого аммония в присутствии нитрата цинка или кадмия. Равновесие $2Y(NO_3)_3 + 3Me(NO_3)_2 + 6NH_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Y(OH)_3 + 3Me(NO_3)_2 + 6NH_4NO_3$.

Как средство для разделения, главным образом, тяжелых р. з. элементов в конце XIX — начале XX столетия применялся анилин [146—148, 219]. Анилин использовался большей частью при двух способах. Первый способ основан на дробном осаждении хлридов р. з. элементов анилином в виннокислом растворе, второй — на обработке гидроокисей р. з. элементов солянокислым анилином. По первому способу осаждение анилином производится при 90°С. Хлориды, по возможности свободные от кислоты, растворяются в 50%-ном спирте и подвергаются фракционному осаждению 2%-ным раствором анилина в 50%-ном спир-

те. Наряду с определенной температурой (90°С) при осаждении очень важно тщательное перемешивание. Раствор горячим отфильтровывается и осадок промывается 30—60%-ным спиртом.

Как малые, так и большие количества р. з. элементов более удобно разделялись по второму варианту способа.

Для разделения солянокислым анилином раствор смеси хлоридов р. з. элементов в фарфоровой чашке осторожно при помешивании смешивают с разбавленным раствором аммиака до щелочной реакции на куркумовую бумажку. Затем содержимое чашки нагревают до 60°, комочки гидроокиси раздавливают пестиком, сделанным из стеклянной палочки, и при помешивании в течение 2—3 часов прибавляют раствор солянокислого анилина.

Методом фракционного осаждения анилином были очищены отдельные р. з. элементы как от сильных, так и от слабоосновных примесей.

Кроме анилина, была сделана попытка применения целого ряда других органических оснований: пиридина, пиколина, хинолина, пиперидина, о-толуидина, ксилидина, диметиламина, диэтиламина, бензоламина, фенилгидразина, бензидина, нафтиламина и др. Принцип применения их не отличается от метода употребления для этих целей анилина. Для фракционного осаждения некоторых р. з. элементов с успехом может быть использован о-оксихинолин [118], который осаждает р. з. элементы при различном значении pH: Ce^{3+}—4,8; Ce^{4+}—1,3; La^{3+}—4,7; Pr^{3+}—4,25; Nd^{3+}—4,15; Sm^{3+}—4,05; Gd^{3+}—3,9 и Y^{3+}—3,7.

К методам фракционного основного осаждения относится также электролиз водных растворов хлоридов, нитратов или смеси нитратов и ацетатов р. з. элементов [120]. Этот метод был впервые использован для выделения дидима из самарскита [119].

Позднее было установлено [121], что процесс, происходящий при электролизе хлоридов р. з. элементов, подобен процессу постепенной нейтрализации соляной кислоты, и тем самым остаются условия для постепенного осаждения гидроокисей р. з. элементов. Было найдено, что этим способом могут быть выделены отдельные р. з. элементы из смеси, причем количества осаждающихся гидроокисей зависят от силы тока и продолжительности электролиза. Менее основные гидроокиси осаждаются, как только часть соляной кислоты разложится электролизом; более основные при этом остаются в растворе. Для более равномерного удаления соляной кислоты по всей массе раствора использовались электроды с большой площадью. Определение атомных весов фракций, полученных электролизом 1,5%-ных растворов суммы тяжелых р. з. элементов, показало, что выделение отдельных р. з. элементов таким образом производится весьма трудно.

Исследования электролиза растворов хлоридов и нитратов р. з. элементов [122—125] с применением платиновой жести в качестве электродов затруднены. Эти затруднения относятся главным образом к тому, что образование на катоде осадка гидроокиси ведет к сильному увеличению внутреннего сопротивления раствора вследствие покрытия катода гидроокисями. Покрытие катода гидроокисями приводит иногда к полному прекращению электролиза. Это обстоятельство послужило поводом к применению в качестве катода металлической ртути с перемешиванием потоком воздуха, что устраняло указанное вредное влияние. Электролиз в этом случае производился с раствором, содержащим 50 *г* смеси окислов р. з.

элементов в 1 *л* раствора, при напряжении тока 9 *в*. Отдельные фракции гидроокисей через определенные промежутки времени отбирались, и после их промывки и переосаждения щавелевой кислотой устанавливался средний атомный вес.

На ход электролиза оказывала влияние природа аниона соли. Для выяснения этого влияния был проведен электролиз растворов хлоридов и нитратов р. з. элементов. Условия электролиза в этом случае были следующими: электролизером служил толстостенный стеклянный цилиндр 32,5 *см* в диаметре и 35 *см* высотой, катодом было дно цилиндра, покрытое слоем ртути толщиной в 1,5 *см*, анодом — угольный стержень или, при электролизе растворов нитратов, платиновая жесть, анодная жидкость отделялась от катодной жидкости диафрагмой, средой являлась 0,1 *N* соляная или азотная кислота; ток напряжением 110 *в* пропускался до образования на катоде приблизительно 40 *г* осадка при перемешивании ртути и раствора сильным током воздуха. Гидроокиси вместе с окисью ртути отделялись от ртути делительной воронкой. Они промывались и нагревались с разбавленной соляной кислотой, при этом примешанная ртуть частично остается в виде каломели, а из фильтрата ион ртути осаждается сероводородом. Ход электролиза контролировался определением атомных весов и цветом окислов. Каждая фракция бралась после пропускания через раствор тока 100—150 *а/час*.

Сравнение результатов этих опытов показало, что из растворов нитратов гидроокиси выделяются в четыре раза быстрее, чем из солянокислых растворов.

Неудобство в применении ртути при электролизе привело к замене ее молибденом [126]. В электролизе с катодом из молибдена анодное пространство отделялось от катодного. Производился электролиз 10%-ного раствора нитратов р. з. элементов, при плотности тока в 10 $а/см^2$. Последовательность выделения гидроокисей р. з. элементов оказалась следующей: Sc, Cp, Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce^{3+}, La. Место в этом ряду иттрия не определено, но ясно, что он менее основен, чем неодим.

Метод фракционного основного осаждения электролизом имеет ряд существенных преимуществ перед фракционным осаждением слабыми растворами щелочей и аммиака. При электрическом выделении гидроокисей может быть достигнуто более тонкое распределение отдельных элементов во фракциях. Он также отличается и тем, что получающиеся осадки гидроокисей имеют кристаллический характер, и вследствие этого они легко отделяются от маточного раствора.

Старым, в некоторых случаях для грубого разделения еще не утратившим значения методом является метод осаждения гидроокисей одних р. з. элементов гидроокисями других, которые более основны, чем первые. Для выполнения этого метода к нагретому раствору смеси хлоридов или нитратов [32] лантанидов из бюретки прибавляется по каплям разбавленный раствор аммиака. Хорошо промытый и еще влажный осадок смешивается с фильтратом, и все оставляется при нагревании и частом перемешивании на несколько дней [127].

Позднее этот метод был изменен. Для осаждения гидроокисей было предложено употреблять смесь окислов р. з. элементов [46]. Электроположительные р. з.

элементы осаждают менее электроположительные. При таком осаждении образуются осадки основных солей, а не гидроокисей. Таким образом, осаждаемость зависит не только от основности р. з. элементов, но и от растворимости образующейся при условиях осаждения основной соли. Разница в осаждаемости основных солей отдельных р. з. элементов зависит только от разницы растворимости основных солей. Особенно ясно выражена эта разница у тяжелых р. з. элементов, поэтому данный метод для них имеет большее значение, чем для легких р. з. элементов [274].

Способность солей четырехвалентного церия к гидролизу с образованием трудно растворимых в воде основных солей была использована для разделения еще в начальный период изучения р. з. элементов. Уже в 1843 году этим методом пользовались для получения чистых солей церия [128]. Смесь окисей р. з. элементов подвергалась экстракции сперва разбавленной азотной кислотой, и после того, как на осадок не действовала более даже концентрированная кислота (что не совсем верно, так как слабо прокаленная двуокись церия, как известно в настоящее время растворяется постепенно в концентрированной азотной кислоте), остаток переводился серной кислотой в сульфат. Полученный раствор сульфата разбавлялся большим количеством воды и при кипячении превращался в основной церисульфат, почти не растворимый в слабокислых растворах. Так как осадок основного церисульфата всегда содержал незначительные количества других р. з. элементов, то операция повторялась несколько раз.

Другой вариант этого метода заключается в том, что 100 частей нитратов растворяли в 100 частях холодной воды и прозрачный раствор (если появлялся при растворении осадок, то его отфильтровывали) вносили в 2 *л* кипящей воды, содержащей 4 *мл* концентрированной серной кислоты. Осаждающийся основной церисульфат декантировали водой, содержащей серную кислоту, и, наконец, отфильтровывали и промывали горячей водой до тех пор, пока в промывных водах не прекращалось появление осадка от щавелевой кислоты.

Этот метод при осаждении основного церинитрата выполнялся следующим образом. Раствор нитрата испаряли до сиропообразного состояния и сливали в большой объем воды, содержащий азотную кислоту. Осадок промывали декантированием водой, подкисленной азотной кислотой. Промывные воды присоединяли к фильтратам, и все испаряли до сиропообразной консистенции. Затем операцию повторяли, как указано выше [29, 129—133].

Методами с использованием гидролиза, сульфатов и нитратов нельзя получить чистых отдельных р. з. элементов, поэтому они могут иметь лишь исторический интерес или могут применяться только для получения концентратов церия.

Кроме нитратов и сульфатов, для гидролитического разделения в литературе предлагаются фталаты [134] и азиды [135, 136].

Гидролиз фталатов применен в совокупности с другими методами для концентрирования гольмия и для отделения его от иттрия. При повышении температуры раствора фталатов от 50 до 90°С получались друг за другом шесть фракций. Атомный вес первоначальной фракции был 97,7, что соответствовало 12%-но-

му содержанию гольмия, в конечной фракции содержание его повышалось до 25%.

Гидролиз азидов р. з. элементов позволяет выделять отдельные р. з. элементы (La), причем четырехвалентный церий осаждается азидом натрия и перекисью водорода на холоду, тогда как остальные р. з. элементы — только при нагревании.

Методы дробного (фракционного) растворения окислов

При прокаливании гидроокисей, нитратов, карбонатов, оксалатов и ряда других солей р. з. элементов образуются окислы, растворимость которых в разбавленных растворах кислот и гидролизующихся солей зависит от их основности.

Еще в самый начальный период изучения р. з. элементов (1839—1843 гг.) эта особенность окислов использовалась при выделении лантана и дидима из смеси окислов р. з. элементов растворением их в разбавленной азотной кислоте [39, 93]. Прокаленные окислы обычно смачивали водой и обрабатывали таким количеством азотной кислоты, которого было недостаточно для их полного растворения. Осадок обрабатывали спиртом, в котором растворяли лишь средние р. з. соли. Нерастворимая часть состояла из менее основных солей р. з. элементов Sc, Cp, Yb,Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Gd и Ce, а маточные растворы содержали La, Pr, Nd, Sm, Eu и Y. Так все р. з. элементы разделялись на две группы, которые при фракционировании делились еще далее [4].

Кроме азотной кислоты, иногда использовалась уксусная кислота или уксуснокислый аммоний [272], а в 1859 году было предложено употреблять для этих целей раствор хлористого аммония [137], растворяющий наиболее основные окислы при кипячении. Лучше всего растворяется в растворах хлористого аммония окись лантана, поэтому она при действии растворов хлористого аммония концентрируется в растворе, тогда как менее основные р. з. элементы — в осадке [60, 137]. Кроме растворов хлористого аммония, для этой цели могут быть использованы и другие аммонийные соли: нитрат, сульфат, бромид, иодид и т. д. [138].

При подборе концентрации растворов этих солей выделение окиси лантана может быть достигнуто довольно успешно и может найти техническое применение при большой производительности завода по получению соединений лантана.

Методы дробного (фракционного) осаждения солей

Фракционирование р. з. элементов этими методами производится путем постепенного осаждения из раствора труднорастворимых солей при прибавлении реактива-осадителя или при разбавлении растворов водой. Последняя операция выполняется тогда, когда двойные или комплексные соединения устойчивы при определенной концентрации раствора соли, связанной в эти соединения, а при разбавлении водой разлагаются.

Методы дробного (фракционного) осаждения солей имеют большое количество вариантов, описанию которых посвящен этот раздел.

Осаждение в виде двойных карбонатов.

Разбавленные растворы карбонатов щелочных металлов осаждают все р. з. элементы из растворов в форме аморфных или кристаллических осадков нейтральных или основных солей. Эти соли при взаимодействии с избытком щелочного карбоната образуют двойные карбонаты, устойчивость и растворимость которых для разных р. з. элементов различна. Двойные карбонаты легких р. з. элементов сравнительно трудно растворимы, они легко разлагаются водой при выделении осадков карбонатов, но достаточно растворимы в концентрированных растворах щелочных карбонатов. При разбавлении водой концентрированных растворов двойных карбонатов легких р. з. элементов и калия происходит осаждение в следующей последовательности: La, Pr, Ce, Nd. На основании литературных данных [139, 282] эта разница в осаждении может быть использована для разделения лантана, празеодима и неодима.

Если вливать раствор смеси двойных карбонатов калия в горячую воду, то карбонаты легких р. з. элементов осаждаются в виде хорошо фильтрующихся осадков [140]. Растворимость двойных карбонатов Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Ср и Y [286] почти одинакова с растворимостью двойного карбоната тория, карбонат которого легко растворим в растворах щелочных карбонатов. Она увеличивается по ряду: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tu, Yb, Ср и Th [141].

На основе довольно значительной разницы в растворимости двойных карбонатов р. з. элементов цериевой и иттриевой групп предложено разделение р. з. элементов на подгруппы. Отделение легких р. з. элементов от тяжелых достигается в этом случае кипячением с 6%-ным раствором карбоната калия [281, 285]. Как показали опыты при использовании радиоактивных изотопов, неодим и прометий при этом находятся в осадке, тогда как самарий и европий частично сопутствуют иттрию [280].

Фракционным осаждением двойных карбонатов довольно быстро (после десятисуточного фракционирования) достигается получение окиси иттрия 98%-ной чистоты с выходом 80%. Для этого раствор нитратов р. з. элементов насыщают углекислым газом при 0°С и добавляют кристаллический бикарбонат аммония в количестве 50 мол. % от количества, достаточного для осаждения р. з. элементов. Раствор перемешивают в течение трех дней и в течение одного дня пропускают углекислый газ. Осадок отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте и операцию повторяют [286].

Кроме растворов карбоната калия, для фракционирования могут быть использованы растворы карбоната аммония. Растворимость карбонатов легких р. з. элементов в насыщенном растворе карбоната аммония значительно меньше, чем в насыщенном растворе карбоната калия. Количественных данных по растворимости карбонатов р. з. элементов в растворах карбонатов щелочных металлов в литературе не опубликовано, поэтому оценка данного метода с этой точки зрения пока мало доступна. Применение карбо-

ната аммония, и тем более карбоната натрия, ограничено в связи с малой растворимостью в них карбонатов р. з. элементов.

Так как оксалаты тяжелых р. з. элементов довольно хорошо растворяются в растворе карбоната аммония, то метод фракционного осаждения в виде карбонатов может быть выполнен прямо из этого раствора. Для осуществления этого варианта метода оксалаты растворяют при нагревании в растворе карбоната аммония, который получен насыщением разбавленного раствора аммиака (1:5) твердой солью. Красновато-желтый раствор далее нагревают до кипения и образования осадка, которому дают осесть, и отфильтровывают. Фильтрат снова кипятят до образования в достаточном количестве осадка. Таким образом получают пять или шесть фракций, причем последняя фракция получается за счет испарения раствора досуха и озоления остатка. Осаждение р. з. элементов происходит в следующем порядке: легкие р. з. элементы Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb [142, 143].

В 1950 году опубликован метод фракционного гомогенного осаждения карбонатов р. з. элементов из растворов трихлорацетатов. Трихлорацетаты р. з. элементов были получены растворением окислов р. з. элементов в небольшом избытке 25%-ной трихлоруксусной кислоты, раствор разбавляли дистиллированной водой и нагревали на водяной бане в течение 6 часов. Происходило разложение трихлорацетатов с образованием карбонатов, углекислоты и хлороформа:

$$2Me(C_2Cl_3O_2)_3 + H_2O \rightarrow Me_2(CO_3)_3 + 6CHCl_3 + 3CO_2,$$

причем образующиеся карбонаты выпадали в осадок [283].

Для разделения этим методом лантана и празеодима растворяют их окислы в 25%-ной трихлоруксусной кислоте и раствор разбавляют так, чтобы он содержал окислов 10—25 *г/л*. При разложении 25—30% трихлорацетатов содержание Pr_6O_{11} в фильтрате было увеличено от 36 до 72% и после 7—8 разложений осуществление операции приводило к получению 99%-ного окисла празеодима [284].

Осаждение в виде хроматов

Еще в 1835 году было подмечено, что при действии на растворы солей р. з. элементов раствора хромата калия происходит при осаждении постепенное обогащение раствора иттриевыми землями [144]. В конце XIX—начале XX столетия [145, 149] метод получил более широкое использование и был в некоторой мере исследован. Было предложено несколько вариантов разделения, на которых мы кратко остановимся.

Метод фракционного осаждения хроматов, по мнению многих исследователей, быстро приводит к требуемым результатам, особенно если легкорастворимые бихроматы обрабатывать раствором хромата калия.

При всех вариантах метода для возможно быстрого разделения необходимо выполнение следующих условий: 1) растворы со-

лей р. з. элементов, как и растворы хромата калия, должны быть сильно разбавленными; 2) жидкость в течение всего осаждения должна содержаться в состоянии бурного кипения; 3) образующийся осадок должен быть мелкокристаллическим, так как мелкие кристаллы в меньшей степени захватывают маточную жидкость.

Для примера ниже приводятся два варианта: вариант первый для смесей, состоящих в основном из окислов тяжелых р. з. элементов, и второй—для смесей окислов легких р. з. элементов [29].

Вариант первый. Раствор солей р. з. элементов в обычной круглодонной колбе нагревают почти до кипения и затем через него пропускают сильную струю пара. Чтобы избежать разбрызгивания, колбу закрепляют в наклонном положении. Кроме трубки для пара, через пробку колбы проходит трубка, соединяющая калиброванный сосуд или капельную воронку с внутренним объемом колбы. Конец трубки помещают под жидкостью так, чтобы падающая капля растекалась по всему объему бурно кипящего раствора. Для лучшего распыления раствора хромата калия подводящая пар трубка может быть соединена с капельной воронкой в один своеобразный распылитель. Чтобы работать при одинаковых условиях, жидкость после фракционирования приводят к первоначальному объему. Методика фракционирования обычного типа дает довольно быстрое разделение.

Второй вариант. Окислы легких р. з. элементов, основное количество которых составляет церий, и небольшое количество тяжелых р. з. элементов смешивают с трехкратным количеством свободного от серной кислоты хромового ангидрида (хромовый ангидрид должен быть свободен от серной кислоты, так как образующиеся сульфаты, трудно растворяющиеся в воде, нарушают процесс фракционирования). Смесь окислов р. з. элементов и хромового ангидрида вносят малыми порциями в небольшое количество воды. Всё нагревают в фарфоровой чашке при постоянном перемешивании до образования жидкой кашицы и разбавляют водой до необходимого объема. В результате образуется большой осадок основного церихромата, который отфильтровывают. Затем фильтрат нейтрализуют раствором едкого калия или хромата калия до появления мути и далее подвергают фракционированию добавлением определенных количеств раствора хромата калия [29].

Другие варианты данного метода принципиально подобны описанным, поэтому мы считаем возможным на них не останавливаться.

В заключение следует отметить, что о природе оснований, содержащихся в хромате, сделать заключение по окраске нельзя. Так, например, хроматы, содержащие значительное количество дидима, окрашены в зеленовато-бурый цвет, так же окрашенные соли осаждаются из растворов с большим содержанием эрбия при полном отсутствии дидима. Иногда при совершенно одинаковом материале получаются различно окрашенные осадки: чистые соли иттрия из растворов выделяют оранжево-красный и светло-желтый хромат. Эта разница в окраске растворов может быть объяснена в первую очередь концентрацией соли в растворе. Состав хроматов тоже зависит от основания, образующего хромат. Если в растворе превалируют сильные основания, то образуются нейтральные соли или даже двойные хроматы калия.

Метод совершенно недостаточно изучен, и дальнейшие исследования должны показать его эффективность, так как уже в настоя-

щее время в литературе имеются указания о полном отделении лантана при его использовании от других р. з. элементов [287].

Осаждение оксалатов

Разделение р. з. элементов в виде оксалатов производится с 40-х годов прошлого века и является одним из старых способов. Оксалаты тяжелых р. з. элементов в несколько раз более растворимы в оксалате аммония и щелочных металлов, чем оксалаты легких р. з. элементов, что и используется для разнообразных вариаций метода разделения частичным осаждением оксалатов. Растворимость оксалатов р. з. элементов в водных растворах оксалата аммония является функцией их ионных потенциалов. Она увеличивается в следующей последовательности: La, Pr, Nd, Ce, Y, Yb+ + (Ср). Эта последовательность растворимости в растворах серной кислоты несколько нарушается и принимает порядок La, Y, Ce, Pr, Nd, Gd. Положение иттрия в этом ряду хорошо подтверждается данными по фракционному осаждению щавелевой кислотой. Установлено, что выделенная по этому способу лантановая фракция всегда имеет меньшие значения атомного веса (133—135 вместо 138,9) за счет содержащегося в ней иттрия.

Если смесь оксалатов La, Pr, Nd и Sm кипятить с 20%-ной соляной кислотой и отстоявшийся раствор отфильтровать, то нерастворимый остаток содержит еще много лантана, но относительное количество его в растворе больше, чем в осадке. В то время как осадок содержал в уменьшающихся количествах Nd, Sm, La, Pr, в растворе увеличивались количества La, Pr, Sm, Nd [150, 151].

Для фракционного растворения оксалатов предложены соляная и серная кислоты. Растворение оксалатов р. з. элементов в азотной кислоте в течение продолжительного времени на водяной бане, особенно в концентрированной азотной кислоте, приводит к окислению щавелевой кислоты и образованию нитратов. Этот метод нашел применение для быстрого превращения оксалатов в нитраты.

Из описанных выше фактов следует, что частичная растворимость оксалатов в разбавленных минеральных кислотах применялась относительно успешно для разделения р. з. элементов, однако различного состава смеси р. з. элементов требовали вариаций в самом методе фракционирования.

Если частичное растворение оксалатов в минеральных кислотах применялось как одна из вариаций данного метода, то второй основной вариацией оксалатного метода [152—155, 156, 157, 158] является фракционное (неполное) осаждение оксалатов из сильнокислых растворов. В этом случае смесь оксалатов растворяли в минеральной кислоте и при испарении жидкости достигали частичного осаждения [152] или прибавляли щавелевой кислоты к растворам солей р. з. элементов, контролируя процесс осаждения [154]. Контроль фракционирования осуществлялся, например, по исчез-

новению абсорбционных полос или линий. В принципе метод осуществлялся по схеме фракционной кристаллизации.

Больших разбавлений сильнокислых растворов при работе следует избегать. Удобнее употреблять растворы нитратов с 10%-ной свободной азотной кислотой, нагревать их до кипения в колбе и прибавлять кипящей концентрированной щавелевой кислоты до начала образования осадка или помутнения. Содержимое колбы, взбалтывая, быстро охлаждают, при этом оксалаты осаждаются в виде очень тонкого кристаллического порошка. Фильтрат, отделенный от осадка оксалатов, сгущают до первоначального объема, и операцию повторяют, как указано выше. Таким образом получают ряд фракций, которые подвергают перефракционированию по обычной схеме фракционной кристаллизации [154, 159].

По мнению некоторых исследователей [17], подобная же кристаллизация оксалатов может быть осуществлена, если к суспензии оксалатов в кипящей воде, энергично перемешивая, медленно прибавлять азотной кислоты до полного растворения. Затем, энергично перемешивая, охлаждают и получают мелкокристаллический осадок. При выделении оксалатов необходимо получение мелкокристаллического осадка, так как крупнокристаллический осадок, получающийся при медленном охлаждении, включает маточный раствор. Поэтому при образовании крупнокристаллических оксалатов получаются менее хорошие результаты [160], чем при выделении их в мелкокристаллическом состоянии.

Метод в последней вариации считался особенно удобным для фракционирования тяжелых р. з. элементов и, в частности, эрбия [17, 159, 160]. Материал, содержащий 10 % окиси эрбия, после пяти осаждений был превращен в окислы с 50% окиси эрбия [160]. Основным преимуществом метода является быстрое получение отдельных фракций. Отдельные фракции оксалатов получаются в несколько минут, оксалаты легко отфильтровываются через воронку Бюхнера и прокаливаются до окислов. При достаточном количестве материала в несколько дней исследователи получали несколько серий фракций.

Следующая вариация оксалатного метода—кристаллизация двойных оксалатов—относится по существу к фракционной кристаллизации, но использование ее для разделения р. з. элементов на группы в методах, где применяется осаждение, делает возможным включение в этот раздел.

Кристаллизация двойных оксалатов была использована при открытии групп легких и тяжелых р. з. элементов [244], которые были разделены путем осаждения кислым оксалатом калия. Первые при этом образуют осадок труднорастворимых двойных оксалатов, вторые остаются в растворе. Операция выделения тяжелых р. з. элементов производилась следующим образом. В кислый раствор тяжелых р. з. элементов при постоянном перемешивании прибавляли по каплям кислый оксалат калия до возможно более полного растворения образующегося осадка. После нескольких часов образующийся осадок отделяли от отстоявшейся жидкости, и последняя подвергалась дальнейшему фракционированию прибавлением добавочного количества кислого оксалата калия.

Остаточный раствор нейтрализовали щелочью, причем получались небольшие количества почти чистого оксалата тяжелых р. з элементов. Несколько позже этот метод был перенесен на р. з. элементы, выделенные из гадолинита [161]. При пятнадцатикратном повторении вышеуказанной операции и последующем прокаливании оксалата удавалось получать почти бесцветную окись, из которой водой экстрагировался карбонат калия.

Для разделения Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Cp пользовались кристаллизацией двойных оксалатов аммония [162], которые образуются в насыщенном растворе оксалата аммония. Двойные оксалаты аммония и этих элементов значительно отличаются по растворимости в воде и очень легко образуют пересыщенные растворы. Растворимость их сильно увеличивается с повышением температуры. Максимально насыщенные растворы получаются при добавках твердого оксалата аммония. Таким образом, насыщенный горячий раствор при трехкратном разбавлении водой или раствором оксалата аммония в термостате при различных температурах (70°, 50° и т. д.) давал ряд (7—8) фракций, из которых получались различной окраски окислы. Отдельные фракции и конечные маточные растворы после испарения фракционировали по обычной схеме фракционирования до получения около 100 фракций.

Использование этого метода позволило Ауэр фон Вельсбаху разделить иттербий на собственно иттербий и кассиопей [163, 164].

Гомогенное осаждение. В последнее десятилетие фракционирование в виде оксалатов получило дальнейшее развитие по пути осуществления гомогенного осаждения при разложении метилоксалатов, а также комплексных оксалатов и при смягчении условий осаждения добавлением аддендообразователей типа этилендиаминтетрауксусной, нитрилотриуксусной кислот и других аминокислот. Эти варианты оказались настолько эффективными, что позволили сократить потребное на фракционирование время в десятки и сотни раз.

В 1948 году было установлено, что гидролизом метилоксалата, в результате которого выделяется оксалат-ион, осаждаются постепенно оксалаты р. з. элементов и тория [288—290]. Процесс гидролиза и осаждения может быть выражен уравнением

$$2LnCl_3+3(CH_3)_2C_2O_4+6H_2O \rightarrow Ln_2(C_2O_4)_3+6CH_3OH+6HCl.$$

Метод исследован на примере разделения пар La—Pr и определены коэффициенты разделения большинства пар р. з. элементов [291]. Коэффициент разделения $= \frac{a/в}{a_1/в_1}$, где a и $в$ — соответственно содержание компонента А и В в осадке и a_1 и $в_1$—их содержание в фильтрате. Как правило, коэффициенты разделения уменьшаются с повышением температуры осаждения.

Разделение в случае [291] проводилось следующим образом. К 100 *мл* раствора смеси хлоридов р. з. элементов (1 *г* окислов) были прибавлены 100 *мл* раствора, содержащего 0,5 *г* метилоксалата (достаточное количество для осаж-

дения половины смеси р. з. элементов), и растворы при перемешивании нагревались до ~80°С. При этой температуре начиналось осаждение, и в течение часа температура поддерживалась около 75—90°, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры. Осадки оксалатов были отфильтрованы, высушены в фарфоровом тигле и прокалены при 800—850°.

Многоступенчатое фракционирование смесей р. з. элементов показало, что самарий концентрируется в головных фракциях, а иттрий—в последних маточных фракциях. Лантан можно обнаружить среди тяжелых р. з. элементов. Иттрий может быть легко отделен от диспрозия и гольмия. Однако метод не представляет больших преимуществ по сравнению с другими методами, но позволяет сделать заключение, что наименее растворим в воде оксалат самария, растворимость остальных оксалатов увеличивается влево от него с уменьшением порядкового номера и вправо—с его возрастанием.

Осаждение в присутствии комплексообразующих агентов. Новое направление в разделении р.з. элементов, основанное на устойчивости комплексных соединений в водных растворах, было предложено в 1946 году [217, 292, 293], когда было показано, что растворы соединений типа $Na_3\{Ln[N(CH_2COO)_3]_2\}$ в присутствии оксалат-иона селективно выделяют оксалаты отдельных р. з. элементов в зависимости от pH среды. Прочность этих комплексных соединений возрастает в пределах легких р. з. элементов с увеличением порядкового номера. Для отдельных элементов выделение осадка оксалата происходит при pH: для La—6,0, для Pr и Nd—5,5, для Sm—5, для Gd—4,5 и для Er—4,0.

Регулируя pH в узких пределах подкислением уксусной кислотой, можно очень легко отделить лантан от суммы р. з. элементов.

Для этого 2,2 *г* окиси лантана с содержанием 10% окиси празеодима и неодима растворялись в азотной кислоте и оксалаты осаждались насыщенным раствором оксалата аммония. Оксалаты затем нацело растворялись в слабом растворе нитрилотриацетата натрия, и, если этот раствор подкислялся 30%-ной уксусной кислотой до pH 6,6, то происходило осаждение оксалата лантана, который прокаливанием превращался в 1,7 *г* чисто-белой окиси лантана. При pH 4,3 выделялся оксалат, который при прокаливании превращался в бурую окись.

Точно так же из 2 *г* технической окиси дидима с большим содержанием празеодима, неодима и самария получалось 40 *мл* раствора нитрилотриацетата натрия, который смешивался с 30 *мл* насыщенного раствора оксалата аммония. Добавлением в раствор уксусной кислоты достигалась кислотность, равная pH 5,9. При этой кислотности осаждался оксалат, который превращался в 0,2 *г* белой окиси, не содержащей ни празеодима, ни неодима. После этого в фильтрат добавлялось еще 30 *мл* раствора аммония, и кислотность раствора доводилась с помощью уксусной кислоты до pH 5,5. Полученный при этом осадок при прокаливании давал 0,3 *г* синеватой окиси, которая была свободна от празеодима и содержала лишь небольшое количество неодима. Третье фракционирование при pH 5,0 давало синеватую окись, содержащую, помимо неодима, следы празеодима. Наконец, последующие фракции давали бурую окись. Это указывает на то, что осаждение неодима происходит между лантаном и празеодимом. При соединении осадков от трех фракций и осаждением при pH 6,0 получилось 0,3 *г* чисто-белой окиси. После разложения монацита серной кислотой и удаления церия через 3—5 фракционирований получается чистая окись лантана.

При попытке выделения соединений гадолиния фракционированием таким образом получены также неплохие результаты. Чис-

тые соединения гадолиния из самарий-гадолиниевых смесей получаются уже через 10 рядов фракций.

Таким образом, данный метод может быть отнесен к методам ускоренного разделения р. з. элементов, и его вариации с применением других более доступных органических оксикислот в скором будущем найдут широкое применение.

Однако он имеет и существенный недостаток, который заключается в том, что при выделении из растворов тяжелых р. з. элементов в присутствии нитрилотриуксусной кислоты требуется такое подкисление, при котором начинают растворяться выпавшие оксалаты. В результате нарушается фракционирование и происходят большие потери.

Чтобы распространить метод на тяжелые р. з. элементы, было предложено применить метод вытеснения, который заключается в следующем. Исходную смесь оксалатов делят пополам и одну часть растворяют в минимальном количестве нитрилотриацетата аммония, а другую часть добавляют к этому раствору. При этом вытесняются более основные элементы, которые дают менее прочные комплексные соединения, элементами менее основными. В результате, выйдя из состава комплекса, более основные элементы осаждаются в виде оксалатов и образуют отдельные фракции. Таким образом можно выделить в чистом виде принципиально все р. з. элементы [247].

Уже вскоре после сообщения о применении для разделения р. з. элементов нитрилотриацетатных комплексных соединений Рябчиковым и Терентьевой [76] было сообщено, что такого же типа комплексные соединения р. з. элементов образуют с лимонной кислотой и, вероятно, со многими другими (янтарной, винной и т. д.) органическими оксикислотами. По заключению этих исследователей, комплексные соединения р. з. элементы с лимонной кислотой типа $Me^{I}_{3}[Ln(C_6H_5O_7)_2]$, где Me^{I}—K^+, Na^+, NH_4^+ и Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm являются очень прочными соединениями. Они особенно упрочняются при подщелачивании раствора. Если в нейтральных растворах ион р. з. элемента не обнаруживается ни действием щелочей, ни ферроцианидом калия, ни разбавленным раствором оксалатов, то подщелоченные растворы не выделяют осадков даже при действии насыщенных растворов оксалатов или фторидов щелочных металлов. Ионы—осадители по действию на эти комплексные соединения — могут быть расположены в следующий ряд: $F^- > C_2O_4^{2-} > OH^- > [Fe(CN)_6]^{4-}$ Ослабление устойчивости наблюдается и в этом случае при уменьшении pH раствора.

Фракционное осаждение оксалатов может производиться также в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты [294, 295]. В этом случае исходные окислы растворяют в азотной кислоте и, оставив 1/10 часть раствора, осаждают щавелевой кислотой. К оксалатам прибавляют такое количество раствора аммиака и аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, которое необходимо для полного их растворения. Затем нагревают раствор до

полного удаления запаха аммиака и смешивают с оставленной 1/10 частью раствора нитратов при кипячении. В результате выпадает первая фракция смешанного ацидокомплексного соединения состава $(NH_4)_3[Ln(C_{10}H_{12}O_3N_2)\ C_2O_4]$. Последующие 2, 3, 4, 5-ая фракции могут быть получены добавлением 10%-ного раствора щавелевой кислоты, а 6 и 7-я — добавлением твердой щавелевой кислоты. Таким образом иттрий может быть отделен от диспрозия, и достигается быстрое отделение эрбия от иттербиевых земель.

Метод не применим, однако, для разделения гольмия и иттрия, но при некотором изменении он позволяет быстро отделить эрбий от иттрия [245].

В последнем случае смесь окислов иттрия и эрбия (50%) делят пополам и половину (71 *г* 0,25 мол. раствор) превращают в оксалаты, которые растворяют в минимальном количестве нейтрального раствора аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (125 *г* H_4Edta). Разбавляют раствор до 2 *л*, прибавляют H_4 Edta при кипячении до начала осаждения оксалатов и позволяют раствору охладиться в течение ночи. Осадок оксалатов (фракция 1) отфильтровывают и к фильтрату при кипячении добавляют щавелевой кислоты до появления осадка оксалатов. Таким образом получают вторую фракцию. Раствор от второй фракции, имеющий кислую реакцию, обрабатывают при энергичном встряхивании и кипячении в течение нескольких минут смесью окислов иттрия и эрбия. Операции продолжают подобным образом до получения в остаточном растворе оксалата эрбия при подкислении соляной кислотой.

Вагина [299] разработала метод разделения тяжелых р. з. элементов на две подгруппы. Для этого раствор хлоридов тяжелых р. з. элементов при pH 4,7 она смешивала с раствором аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в соотношении 1:1 по отношению к последним членам группы, чтобы связать их в комплексы, и нагревала до кипения. После охлаждения раствора оксалатом аммония осаждала иттрий и первые члены группы (Gd, Tb, Dy), тогда как последние члены, связанные в комплексы, оставались в фильтрате. Гольмий и эрбий занимают промежуточное положение между подгруппами. При неоднократном повторении операции содержание иттрия возрастает, и он может быть использован в качестве технического иттрия. Концентрат последних тяжелых р. з. элементов может быть подвергнут дальнейшему разделению разработанным методом.

В приложении к легким р. з. элементам метод несколько видоизменен [296]. Смесь легких р. з. элементов, выделенных из монацита и освобожденных от церия и тяжелых р. з. элементов, в виде оксалатов растворяют в 25%-ном растворе аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. К полученному раствору при кипении и перемешивании прибавляют 6 *N* соляной кислоты до появления осадка. При применении такой методики фракционирования было отмечено прекрасное отделение лантана, разделение празеодима и неодима и хорошее концентрирование самария.

Применение при фракционировании неводных растворителей (хлороформ, диоксан) не улучшило процесса разделения, несмотря на увеличение устойчивости комплексов в растворах этих растворителей.

Для обеспечения меньшей скорости осаждения оксалатов работа может производиться с растворами, насыщенными ниже температуры кипения [297]. При этом медленно выпавший и за ночь отстоявшийся осадок был обогащен более легкими элементами. Проверка метода проводилась при разделении пар элементов La—Ce, Pr—Nd, Ce—Y. Одновременно было показано, что применение этилендиаминтетрауксусной кислоты имеет преимущества перед разделением этих пар диметилоксалатом.

В работе [298] за 1950 г. указано, что аминокислоты (например, гликокол и гистидин) обеспечивают разделение р. з. элементов фракционным осаждением в виде оксалатов не хуже, чем этилендиаминтетрауксусная кислота. В подтверждение этого гидроокиси р. з. элементов из монацита, свободные от церия, растворяли в избытке 20%-ного раствора гликокола или гистидина. Раствор нагревали до 80—90°С и постепенно добавляли 10%-ный раствор щавелевой кислоты. Сначала выпадал оксалат лантана, а затем следующие за ним по порядковому номеру элементы. Фракции оксалатов, полученные таким образом, анализировали на содержание р. з. элементов.

При фракционировании в присутствии гистидина содержание лантана от 40% в первой фракции увеличивалось до 95% в четвертой фракции, а содержание самария от 5% в первой фракции увеличивалось до 50% в шестой фракции. Наблюдалось также некоторое разделение неодима и празеодима.

Превращение оксалатов р. з. элементов в растворимую в кислотах форму может производиться по одному из следующих способов.

1) Оксалаты прокаливают при низкой температуре до полного превращения в основной карбонат, который растворяют в азотной кислоте.

2) Оксалаты обрабатывают при температуре водяной бани разбавленным раствором щелочи до полного превращения в гидроокиси. Гидроокиси отфильтровывают и промывают горячей водой до прекращения в промывных водах реакции на C_2O_4''. Берут небольшое количество гидроокисей и растворяют в разбавленной соляной кислоте (0,1 N). Если осадок полностью не растворяется, то нерастворимый остаток исследуют на содержание иона C_2O_4''. При наличии C_2O_4'' в гидроокисях, они должны подвергаться повторному разложению щелочью.

3) При разложении большого количества оксалатов наиболее рациональным является разложение азотной кислотой [27].

В двойное количество по весу азотной кислоты уд. в. 1,42 вносят медленно оксалаты и нагревают до кипения при одновременном добавлении нескольких капель дымящей азотной кислоты, пока не прекратится газовыделение. Если в смеси р. з. элементов находится церий, то его присутствие катализирует окисление оксалатов азотной кислотой, при отсутствии же церия он заменяется солью марганца (или $KMnO_4$). Реакция может протекать бурно, поэтому в начале проводят ее на холоду в покрытом стакане. При разложении оксалаты сперва переходят в раствор с образованием промежуточного продукта—оксало-

нитрата, который при не длительном нагревании осаждается из раствора в форме листиков. В большинстве получаются бурые растворы нитратов р. з. элементов, которые выпариванием освобождают от избытка азотной кислоты. Удаление избытка азотной кислоты достигается довольно трудно, поэтому лучше выпаривание производить при добавке нитрата аммония. На 100 *г* оксалатов следует добавлять 80 *г* нитрата аммония. Тогда при выпаривании до 1/3 объема происходит почти количественно кристаллизация трудно растворимого двойного нитрата аммония. Полученные таким образом кристаллы могут применяться для выделения церия. Выход кристаллов двойного нитрата аммония составляет 635 *г* на 400 *г* смеси оксалатов.

4) Оксалаты прокаливают до окислов, которые растворяют в азотной, серной, соляной кислотах или сплавляют с бисульфатом калия или натрия.

Осаждение в виде ферроцианидов

Ферроцианиды р. з. элементов благодаря малой растворимости в воде выделяются в виде осадков при прибавлении раствора ферроцианида щелочного металла к раствору солей р. з. элементов или при обработке гидроокисей железисто-синеродистой кислотой. В первом случае образуются двойные ферроцианиды состава $Me^{I}Ln^{III}[Fe(CN)_6]$ и во втором — основные ферроцианиды типа $Ln^{III}(OH)[Ln^{III}\ Fe(CN)_6]_2 . n\ H_2O$. .

Как в первом, так и во втором случае фракционное осаждение выполняется в минеральнокислом растворе. Данные по растворимости ферроцианидов типа $Me^{I}Ln^{III}[Fe(CN)_6]$ (см. том I, стр. 480) показывают, что соли натрия более растворимы в 0,1 *N* соляной кислоте, чем соли калия, в ряду лантанидов нет закономерного изменения их растворимости. Несколько лучше других растворим ферроцианид иттрия, что используется для его быстрой очистки и для отделения от эрбия или удаления иттрия из эрбия [38, 40, 106, 165—168, 274].

Методика фракционирования этим методом более подробно рассматривается также на стр. 378.

В ходе фракционирования минимальные следы тулия концентрируются в головной фракции, тогда как следы гольмия—в конечных растворах, содержащих иттрий [107].

Ферроцианиды типа $Ln^{III}(OH)\ [Ln^{III}\ Fe(CN)_6]_2\ n\ H_2O$ еще более растворимы в 0,1 *N* соляной кислоте, чем ферроцианиды типа $Me^{I}Ln^{III}[Fe(CN)_6]$. Разница растворимости основных ферроцианидов иттрия и эрбия более резкая, поэтому для разделения этих элементов основные ферроцианиды могут быть использованы более успешно [165].

Осаждение в виде феррицианидов

Феррицианиды р. з. элементов более растворимы, чем ферроцианиды. Осаждение феррицианидом калия может с успехом использоваться для разделения La и Pr, Nd и Sm, Sm и Gd, Er и Y и т. д. [165, 172, 175].

Более подробно изучен ход фракционирования тяжелых р. з. элементов. Осаждение феррицианидов в этом случае обычно производится из растворов хлоридов при температурах 15—100°С при прибавлении концентрированного раствора феррицианида калия. Данные табл. 24 отражают изменение состава феррицианидного осадка при фракционировании при различном содержании в растворе окисей и различных условиях осаждения. Серии I, II, III, фракции 1, 2, 3, 4, 5 получены при 100°С из растворов при перемешивании острым паром в течение 20 мин. для каждой фракции и прибавлении раствора $K_3Fe(CN)_6$ (1 *г* в 3 *мл*) по каплям в течение 15 мин. Данные по составу разных фракций приведены в табл. 24. Фракции 6 этих серий относятся к р. з. элементам остающимся в маточном растворе и выделенным в виде гидроокисей. Фракции серии IV были получены прибавлением раствора $K_3Fe(CN)_6$ (1 *г* в 3 *мл*), который осаждает 1/3 количества содержащихся р. з. элементов в растворе. После второго осаждения раствор концентрировался до первоначального объема. Фракции 1, 2, 3, 4 этой серии получались при 40—50°С. При получении фракции 5 требовалось нагревание до 60°С, чтобы сконцентрировать разбавленный раствор. Фракция 6 получалась так же, как и в первых сериях.

Таблица 24

Изменение состава феррицианидного осадка по атомному весу тяжелых р. з. элементов при фракционировании [173].

№ фракций	Серия I окислов 250 *г/л*		Серия II окислов 100 *г/л*		Серия III окислов 40 *г/л*		Серия IV окислов 15 *г/л*	
	атомн. вес	% от общего кол-ва	атомн. вес	% от общего кол-ва	атомн. вес	% от общего кол-ва	атомн. вес	% от общего кол-ва
1	115	11	116	9	118	12	120	13
2	111	16	118	18	112	22	112	16
3	108	15	109	20	107	19	107	16
4	102	22	99	24	101	22	101	13
5	96	22	94	20	91	21	98	12
6	90	14	90	9	90	4	92	30

Данные табл. 24 показывают, что при равных температурах фракционирование выгодней производить при высоких концентрациях растворов солей р. з. элементов (окисей около 200 *г/л*). Снижение температуры до 40—60°С приводит к улучшению фракционирования, но несколько удлиняет время фракционирования, так как прибавка $K_3Fe(CN)_6$ продолжается 1—2 часа, и реакционная смесь остается при этой температуре при непрекращающемся перемешивании 2—3 часа.

Фракционирование из кипящего раствора хлоридов р. з. элементов, содержащего окисей 10 *г/л*, было также менее эффективно, чем фракционирование из теплых растворов хлоридов, содержащих окисей 50—100 *г/л*. Можно полагать, что понижение температуры охлаждением водой или льдом до 10—15°С приведет к еще более лучшим результатам.

Иногда при осаждении образуются пересыщенные растворы и осадок не появляется или, наоборот, образуется мгновенно. Чтобы избежать таких случаев, малую порцию хлоридов феррицианидного раствора необходимо нагреть до появления осадка и прибавить его к общей массе. Нагревание должно производиться довольно медленно, не быстрее чем 1° в 5 мин., до температуры, при которой ожидается начало осаждения.

Осадки, образующиеся при кипячении раствора, быстро оседают на дно. Это кроваво-красные кристаллы, если получены на холоду, похожи на глину и кирпично-красного цвета.

Для переведения феррицианидных осадков в раствор их обрабатывают эквивалентным количеством 5 *N* щелочи, гидроокиси отфильтровывают и обрабатывают на фильтре 2—3 раза холодным, более разбавленным раствором щелочи до получения бесцветного фильтрата. Осадок, несмотря на тщательность работы, никогда не бывает свободным от железа и при растворении в соляной кислоте дает синие растворы. Если берлинскую лазурь желают разрушить, к раствору прибавляют бертолетовой соли и кипятят. Далее раствор нейтрализуют, разбавляют до содержания в растворе окисей р. з. элементов не более 100 *г/л*, осаждают гидроокиси и продолжают, получив растворы чистых хлоридов р. з. элементов, как прежде, следующее феррицианидное осаждение [173].

Осаждение кобальтицианидом калия

Кобальтицианиды р. з. элементов мало растворимы в воде. Растворимость их у легких р. з. элементов возрастает с увеличением основности и совершенно недостаточно исследована для тяжелых р. з. элементов (см. том I, стр. 483, табл. 161). В то же время метод фракционного осаждения кобальтицианидом калия опробовался главным образом на смесях тяжелых р. з. элементов [167, 174, 175]. Растворимость в минеральных кислотах несколько больше, чем в воде, поэтому при фракционном осаждении тяжелых р. з. элементов лучшие результаты можно ожидать при использовании кислых растворов хлоридов или нитратов.

В первом случае смесь окислов тяжелых р. з. элементов (15—25 *г*) растворяли в соляной кислоте, раствор выпаривали досуха, сухой остаток растворяли в воде, раствор кипятили и перемешивали паром. В кипящий раствор из делительной воронки медленно вливали раствор кобальтицианида калия. Таким образом получали четыре фракции, а пятая фракция была получена при осаждении щавелевой кислотой р. з. элементов, оставшихся в фильтрате от 4-ой фракции.

Процесс фракционирования можно характеризовать при этом следующими данными:

Фракции	1	2	3	4	5
Атомный вес	98,7,	95,1,	90,8,	88,2,	90,5.
Вес окислов	11,9	0,3	10,4	4,1	0,7

Для контроля или последующего фракционирования осадки кобальтицианидов кипятили с едким натром, гидроокиси промывали, растворяли в соляной кислоте, осаждали щавелевой кислотой и оксалаты превращали прокаливанием в окислы, которые очищали двойным переосаждением щавелевой кислотой.

Фракция 5 характеризовалась более высоким атомным весом, чем фракция 4, спектроскопически в ней доказывалось присутствие неодима. Во фракциях 5 и 4 отсутствовали сплошные полосы абсорбционного спектра эрбия. Цвет окислов этих фракций был белый [175].

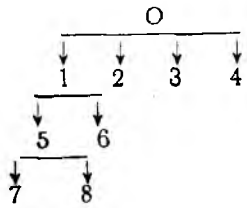
Во втором случае окислы, содержащие Dy, Ho, Y и следы Er, Tb, и Nd, растворяли в азотной кислоте, раствор разбавляли до 600 *мл*, кипятили и в кипящий раствор прибавляли раствор $K_3Fe(CN)_6$ до образования определенного количества осадка. Осадок отфильтровывали, и операцию повторяли точно таким же образом.

Осадки порознь кипятили с раствором едкого натра, отфильтровывали, прокаливали и растворяли в азотной кислоте. Из растворов осаждали оксалаты, прокаливали до окислов и последние превращали в нитраты, растворы которых испытывали спектроскопически.

Во фракции 1 были обнаружены сильные полосы гольмия, диспрозия и следы неодима и эрбия. Во фракции 2 полосы гольмия и диспрозия еще более усиливались, для неодима наблюдались слабые линии и для эрбия—следы. Во фракции 3 обнаруживались сильные линии (полосы) неодима, диспрозия, гольмия, а также едва заметные следы эрбия. Во фракции 4 обнаруживались сильные полосы неодима, тогда как у диспрозия и гольмия они были слабыми. Наконец, в маточном растворе оставшиеся соли р. з. элементов содержали главным образом иттрий.

Для дальнейшего фракционирования фракцию 1 разбавляли водой, кипятили и при кипении к ней дополнительно прибавляли раствор $K_3Fe(CN)_6$. Образующийся осадок отфильтровывали, и из фильтрата осаждали оксалаты. Таким образом были получены фракции 5 и 6, которые переводили в окислы. Фракция 5 была растворена в азотной кислоте и разделена на две фракции, как и фракция 1. Весь ход фракционирования может быть изображен следующей схемой.

Схема фракционирования



Цвет окислов при фракционировании изменялся параллельно изменению атомного веса от шоколадно-бурого до светло-серого. Это указывало на то, что тербий концентрировался в наименее растворимой конечной фракции.

Изменение атомного веса фракций при этом способе работы может характеризоваться следующими данными:

Фракции	2	3	4	6	7	8
Атомный вес	109,5	95,2	89,0	102,3	132,9	122,4

При определении атомного веса окислы кипятили с водой, чтобы освободить их от щелочного металла [179].

Осаждение нитритом натрия

Окислы р. з. элементов, полученные фракционированием броматным методом и содержащие иттербий, кассиопей, эрбий, тулий, иттрий и следы тория, растворяют в азотной кислоте и раствор разбавляют до 1500 *мл*. К этому раствору при кипении и перемешивании паром прибавляют концентрированный раствор нитрита натрия в количестве, которое осаждает 1/3 всех р. з. элементов. Подобным же путем из маточного раствора выделяют другой осадок, в результате получается две фракции (1 и 2). Третью фракцию получают из фильтрата от фракции 2 осаждением щавелевой кислотой после разрушения азотистой кислоты. Каждую фракцию очищают осаждением в виде оксалатов прокаливанием, кипячением окислов с водой для удаления натрия, растворением в соляной кислоте, переосаждением щавелевой кислотой и последующим прокаливанием оксалатов до окислов.

Дальнейший ход фракционирования соответствует приводимой схеме.

Схема фракционирования нитритом натрия

Фракцию 1 растворяют в азотной кислоте и раствор разбавляют водой до 750 *мл*, прибавляют небольшое количество нитрита натрия (в растворе) и все переносят в колбу, в которой создают вакуум при комнатной температуре. В результате получается фракция 1_1, в которой доказывается присутствие тория.

Маточный раствор от этой фракции используют для получения следующей фракции при прибавлении каждый раз небольших количеств нитрита натрия. Таким путем получается 5 фракций и из фильтрата от фракции 5 осаждением щавелевой кислоты—шестая фракция (1_1, 1_2, 1_3, 1_4, 1_5 и 1_6).

Фракцию 2 растворяют в азотной кислоте и разбавляют водой до 700 *мл*, раствор кипятят и перемешивают паром. К кипящему раствору прибавляют такое количество нитрита натрия, чтобы 1/4 часть присутствующих р. з. элементов выделилась в осадок, который образует фракцию 2_1. Подобным же способом получают фракции 2_2, 2_3, 2_4, а фракцию 2_5 выделяют осаждением щавелевой кислотой из фильтрата от фракции 2_6 после удаления из него азотистой кислоты при прибавлении азотной кислоты. Для определения атомного веса фракции очищают, как прежде.

Фракцию 3 также растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой до 700 *мл* и, как прежде, получают четыре фракции: 3_1, 3_2, 3_3 и 3_4.

Во фракции 1_2 спектрально доказывается иттербий, тогда как во фракции 1_3 он уже не содержится. Фракция 3_3 практически состоит из чистого иттрия.

В табл. 25 приводятся данные по изменению атомных весов смеси окислов, фракционированных по указанной методике. Эти данные показывают эффективность метода по выделению иттрия из тяжелых р. з. элементов.

Таблица 25

Изменение атомных весов смеси окислов

№ фракций	Атомный вес	№ фракций	Атомный вес
1	117,2	2_1	111,0
2	95,9	2_2	105,3
3	91,4	2_3	104,5
	Th	2_4	96,4
1_1	—	2_5	91,0
1_2	148,5	—	—
1_3	136,25	3_1	94,0
1_4	124,6	3_2	91,10
1_5	110,2	3_3	89,5
1_6	95,2	3_4	

Проведение фракционирования окислов из гадолинита этим методом приводило также к быстрому выделению иттрия [176].

Осаждение в виде какодилатов [177]

Окислы, богатые иттрием, диспрозием и гольмием, превращали в нейтральный раствор хлоридов, который разбавляли водой и нагревали до кипения. К кипящему раствору при энергичном перемешивании прибавляли постепенно раствор какодилата натрия. В начале осадок не образуется, так как возникает двойной какодилат, и лишь после некоторого времени осаждается кристаллический нормальный какодилат. Когда образуется достаточное количество осадка, его отделяют фильтрованием, жидкость собирают и осаждение какодилата повторяют. Таким образом получают три фракции кристаллов. Четвертая фракция получается осаждением фильтрата от фракций 3 щавелевой кислотой.

Окислы фракции 1 имели желтоватую окраску и были богаче иттрием, чем первоначальный материал. Окислы фракции 4 имели оранжево-бурую окраску. Раствор их в азотной кислоте показывал абсорбционные полосы Nd, Dy и Ho. Все р. з. элементы от La до Sm содержались в этой фракции, в которой присутствовало также много Gd и большее, чем в первоначальном материале, количество Tb. Присутствие Nd затрудняет наблюдение за ходом разделения Ho и Dy.

Окислы фракции 4 далее, после переведения их в гидроокиси, кипячением с какодиловой кислотой переводят в раствор, и нормальные какодилаты фракционируют дробной кристаллизацией, кипячением и испарением. Неодим при этом быстро концентрируется в более растворимой части, тогда как тербий и диспрозий остаются в части, малорастворимой в холодной воде. Какодилат неодима хорошо растворим в воде, особенно в кипящей, но имеет тенденцию к соосаждению с малорастворимыми какодилатами других р. з. элементов. Фракционированием какодилатами легко удается удаление последних следов легких р. з. элементов, гадолиния и тербия из тяжелых р. з. элементов [178].

Осаждение стеаратом калия [181]

Окислы р. з. элементов растворяют в азотной кислоте, избыточную кислоту испаряют и сиропообразный остаток обрабатывают водой. Охлажденный разбавленный нейтральный раствор нитратов энергично перемешивают и смешивают с прибавляемым по каплям горячим спиртовым раствором стеарата калия. После добавки определенного количества осадителя продолжают перемешивание в течение еще нескольких часов. Осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера и по возможности быстро промывают. Фильтрат испаряют до первоначального объема и после охлаждения добавляют следующую порцию стеарата. Осадки стеаратов можно сжигать в случае определения атомного веса. В случае их дальнейшего фракционирования действуют на суспензию азотной кислотой и механически удаляют стеариновую кислоту, после чего раствор нитратов используют для дальнейших операций.

Для приготовления раствора стеарата употребляется продажная стеариновая кислота (т. пл. 55°), которая содержит стеариновую кислоту и 50% пальмитиновой и олеиновой кислот, а также чистая стеариновая кислота. Кислота растворяется в 95%-ном спирте, нейтрализуется едким калием в присутствии фенолфталеина, как индикатора, разбавляется водой до образования 50%-ного спиртового раствора (1 *мл* этого раствора должен содержать 0,2 *г* стеариновой кислоты).

Разделение этим методом тяжелых р. з. элементов, исключая гадолиний и соседние с ним элементы, не эффективно, и применялось для разделения легких и средних (около гадолиния) р. з. элементов.

Осаждение в виде янтарнокислых солей

Метод опробовался с целью фракционирования тяжелых р. з. элементов и иттрия.

Около 100 *г* окислов растворяли в азотной кислоте и раствор нейтрализовали аммиаком. Нейтральный раствор разбавляли водой до 1 *л*, нагревали до ки-

пения и прибавляли порциями по 100 *мл* насыщенный нейтральный раствор янтарнокислого натрия. Затем содержимое кипятили в течение 15 мин., тонкокристаллический осадок янтарнокислых солей отфильтровывали и промывали 400 *мл* горячей воды. Осадки отдельных фракций высушивали и прокаливали до окислов. У полученных таким образом 12 фракций атомный вес изменялся от 114,2 до 95,8. После трехкратного дополнительного фракционирования наиболее легко растворимая часть содержала в основном иттрий с малым содержанием самария, европия и гольмия. Наиболее трудно растворимая фракция давала окислы желтого цвета с атомным весом 139, которые содержали Y, Tb, Ho, Eu, Sm и Er [81].

Осаждение в виде миндалятов

Фракционное разделение смеси р. з. элементов этим способом основано на том, что их соли с миндальной кислотой состава $Ln(C_8H_7O_3)_3 \cdot nH_2O$ (n=2 или 3) значительно различаются по растворимости (легко растворяются миндаляты легких р. з. элементов, трудно—тяжелых). Кроме того, их растворимость зависит от pH раствора и температуры. В то время как тяжелые р. з. элементы образуют с миндальной кислотой осадки при pH ниже 0,5, самарий — при pH 3 сразу, а неодим при pH 4 образует осадок после трехнедельного стояния раствора.

Фракционирование проводилось по следующей методике. Раствор смеси хлоридов, полученных из окислов от 1 *мг* до 100 *г*, разбавляли до требуемого объема и прибавляли миндальную кислоту как в твердом виде, так и в виде насыщенного раствора (16 *г* на 100 *мл*) или раствора миндалята аммония. Для достижения определенного значения pH к раствору добавляют разбавленного раствора аммиака. Растворы после стояния фильтруют и осадки промывают. Отжатые осадки при систематическом фракционировании смешивают с соответствующими фильтратами или осадками и растворяют в соляной кислоте при нагревании. Следующее осаждение проводят (при необходимости) после уменьшения объема раствора выпариванием. Все осадки миндалятов превращают в оксалаты, которые затем прокаливают до окислов. Непосредственное прокаливание миндалятов протекает с образованием большого количества копоти.

Метод исследован на смесях Nd—Sm, Sm—Nd, Gd—Sm, Tb—Gd, Dy—Tb, Dy—Y, Y — Tb, Dy—Gd, Ho—Dy, Er—Ho, Yb—Y, Ср—Tu и рекомендуется для отделения иттрия и разделения тяжелых р. з. элементов. Коэффициент разделения для пары Nd—La равен 14[300].

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Различие в термической устойчивости отдельных соединений р. з. элементов используется для их разделения и для очистки их солей от других сопутствующих им соединений. Все сюда относящиеся методы можно разделить на методы термического разложения соединений и методы перегонки. Первый тип разделения несколько более разработан и более широко применяется, тогда как второй, следует признать, находится в периоде разработки и не нашел широкого признания. Необходимо открытие такого класса соединений р. з. элементов, которые бы имели большую упругость пара при невысоких температурах. Эти соединения нам пока не известны.

Разложение нитратов. Многие исследователи еще в середине девятнадцатого столетия заметили, что нагревание нитратов до плавления приводит к частичному разделению р. з. элементов [183—185], однако более детальные исследования этого метода относятся к концу прошлого столетия [26, 59, 186, 187]. В первый период использования метода растворы нитратов р. з. элементов упаривали до начала разложения и расплавленную массу вливали в воду. Так как нитраты более слабых оснований легче разлагаются и превращаются в основные соли, трудно растворимые в воде, то эти основные соли выпадали в осадок и удалялись фильтрованием. Многократное повторение этой операции приводило к разделению как легких, так и тяжелых р. з. элементов.

Дальнейшее развитие метода привело к использованию смесей нитратов р. з. элементов с нитратами калия и натрия. Еще в 1883 г. показана возможность выделения чистого церия разложением смеси нитратов р. з. элементов при сплавлении с 8—10-кратным количеством нитрата калия в фарфоровом тигле в течение нескольких часов при температуре 300—350°С. При этом происходило разложение нитрата церия. Отмытый осадок основного нитрата церия превращали снова в нитрат и операцию повторяли до полной очистки препарата. В свою очередь растворы от осадка основного нитрата церия испаряли и нитраты плавили при 350°С, причем после охлаждения сплава и растворения его в воде получали свободные от церия смеси La и Di или всех остальных р. з. элементов [186]; дальнейшие исследования однако не подтвердили отсутствие в них церия.

Точка плавления смеси нитратов р. з. элементов и калия соответствует 325°С и немного ниже точки плавления нитрата калия [188]. Если выдерживать смесь нитратов при этой температуре, нерастворимый осадок даже после двухкратного сплавления содержал заметное количество дидима [188, 189].

Исследованием термической устойчивости нитрата церия было найдено, что он разлагается уже при 200°С, а нитрат дидима начинает разлагаться при 300°С. Поэтому применение в качестве плавня нитрата калия или натрия не может привести к их разделению. Смесь нитрата калия и натрия в эквимолекулярных количествах плавится при 231°С, поэтому она была предложена в качестве плавня [188]. Была разработана следующая методика работы [188].

Раствор нитратов р. з. элементов испаряют до сиропообразной консистенции и еще горячим переливают в большой фарфоровый тигель, наполненный хорошо перемешанной смесью нитрата калия и натрия. Тигель помещают в другой большой тигель или воздушную баню. Для контроля как в тигель со смесью, так и в воздушную баню вставляют термопары или термометры. Так как быстрое нагревание может вызвать вспучивание содержимого тигля, что ведет к переливанию через края, повышение температуры должно производиться постепенно до достижения в наружной бане 300°С. Шарик термопары или термометра дол-

жен находиться на одной высоте с дном тигля. Смесь плавится при 230°С, и почти тотчас наступает разложение нитрата церия. Дальнейшее повышение температуры ведет к выделению бурых паров, прекращение которых указывает на конец разложения. Разложение обычно протекает в течение 4—5 часов после повышения температуры до 300°С. Однако при 350°С нитрат церия полностью еще не разлагается, в то же время уже при 320° двуокись церия содержит дидим.

После прекращения выделения окислов азота тиглю с содержимым позволяют быстро охладиться, обычно при поворачивании его так, чтобы сплав затвердел тонким слоем на стенках тигля и легко удалялся раскаливанием. Сплав выщелачивают горячей водой, отсасывают и декантируют через фильтр. Затем остаток вносят в горячую воду, содержащую 4—5% азотной кислоты, доводят жидкость до кипения, горячей фильтруют. Последнюю операцию повторяют шесть раз и в заключение промывают горячей водой до полного отсутствия в промывных водах осадка от аммиака. Четырехкратным сплавлением получаются 63%-ные концентраты церия, свободные от дидима [186, 190]. По данным других исследователей, чистые соединения церия получаются при 310—325° и при промывании экстрагированного водой остатка на фильтре раствором азотнокислого аммония [17, 191].

Описанный метод использовался также для выделения соединений лантана [191, 192], дидима [17, 193, 194] и фракционирования тяжелых р. з. элементов [26, 176, 192, 195]. Метод был исследован более детально во второй половине 40-х годов XX столетия [196, 198, 279, 301].

Он может быть применен с успехом для получения концентратов лантана и празеодима, а также для очистки празеодима [196, 198]. Установлено, что эффективность разделения лантана и празеодима в значительной мере зависит от присутствия церия. В температурных условиях образования окислов при плавлении нитратов, как выяснено, окись празеодима может находиться в двух аллотропических видоизменениях, которые отличаются кристаллической структурой. Эти две модификации находятся в равновесии, которое зависит, с одной стороны, от температуры, с другой—от присутствия двуокиси церия. Присутствие двуокиси церия сдвигает это равновесие в сторону окиси празеодима кубической системы, которая склонна к окислению с образованием двуокиси празеодима.

При температуре 450—500°С это равновесие и все происходящие при плавлении нитратов процессы можно выразить схемой:

$$Ce(NO_3)_3 \begin{cases} CeO_2 \\ NO_2 + O \end{cases} \begin{matrix} + Pr_2O_3\,[\textit{куб.}] + O \rightarrow PrO_2 \\ \downarrow\uparrow \\ + Pr_2O_3\,[\textit{гексаг.}] + La(NO_3)_3 \rightarrow Pr(NO_3)_3. \end{matrix}$$

Эта схема ярко иллюстрирует, что превращение окиси празеодима в высший окисел будет происходить более полно в присутствии двуокиси церия. Это особенно имеет значение при получении концентратов лантана. Плавление нитратов празеодима и лантана в

смеси с нитратом щелочных металлов в отсутствии двуокиси церия для разделения их оказалось совершенно не эффективным.

Для получения концентратов празеодима и смеси окислов (82% La_2O_3 и 18% Pr_2O_3) описан следующий способ. Около 17 *г* этих окисей переводят в нитраты, смешивают с KNO_3 и $NaNO_3$ по 50 *г* каждого и смесь плавят при 440—450°С в течение 3-х часов с прибавкой в это же время сплавленной смеси нитрата церия (эквивалентное количество 7 *г* CeO_2), калия и натрия. Охлажденный сплав обрабатывают водой, осадок отделяют от раствора фильтрованием, раствор испаряют и плавление дважды повторяют с прибавкой нитратов церия, натрия и калия при максимальной температуре 470°С.

Полученный осадок при первом экстрагировании частично растворяют в разбавленной уксусной кислоте, отфильтрованный осадок переводят в раствор смесью азотной кислоты и перекиси водорода и из нейтрального раствора церий удаляют осаждением перманганатом в присутствии соды ($KMnO_4+Na_2CO_3$) (см. стр. 390 и 391). После удаления церия смесь р. з. элементов содержала в основном окись празеодима. При втором и третьем плавлении осадка уксусной кислотой ничего не извлекалось, что указывало на отсутствие в нем лантана. Сплав первого плавления содержал растворимую часть в уксусной кислоте, состоящую из 65% Pr_2O_3, и нерастворимую, содержащую 70% Pr_2O_3. При прибавлении нитрата церия, эквивалентного 21 *г* CeO_2 к 14 *г* La_2O_3, смешанной с 0,45 *г* Pr_2O_3, или при добавке 14 *г* CeO_2 и двойной плавке выделялось 66% празеодима с увеличением его концентрации в остатке от 18 до 64%.

Получение концентратов лантана с содержанием выше 80% рекомендуется проводить следующим образом. Около 10,7 *г* окисей плавят с 70 *г* нитратов калия и натрия при температуре 420°С. При этом происходит энергичное разложение, и сплав загустевает; при нагревании до 500°С спек делается рыхлым и слегка темноватым. К нему прибавляют смесь 16 *г* нитратов церия, натрия и калия (4 *г* CeO_2) и в течение 15 мин. удерживают температуру 470°С. Вся реакция протекает за 90 мин. В результате этой операции 65% La_2O_3 превращается из 41%-ного в 86%-ный La_2O_3. Повышением температуры до 500°С и плавлением в течение 3,5 часов с добавкой 75% CeO_2 от количества смеси содержание окиси лантана в ней увеличивается от 35 до 93% за одну операцию.

Для концентрирования окиси празеодима, содержащей 13—15% примесей La_2O_3, Nd_2O_3 и CeO_2, рекомендуется следующий способ. Окись превращают в нитрат и, после смешения ее одной части с пятью частями эквимолекулярной смеси KNO_3+NaNO_3, плавят при 300—350°С. Двуокись церия остается нерастворенной при обработке водой охлажденного сплава. При плавлении остатка при 440°С происходит образование желто-зеленых чешуек и бурых паров. Сплав становится более плотным. По истечении 80 мин. температура повышается до 460°С, наблюдается помутнение сплава, у которого достигается максимальная плотность.

После 2,5 часа последующего нагревания и повышения температуры до 480°С сплав становится светло-зеленым и довольно хорошо сливается с черного осадка. Если температуру повысить до 500°С, сплав становится почти бесцветным, более подвижным и еще лучше сливается с осадка. Охлажденный сплав обрабатывают водой и фильтруют. Из фильтрата осаждают щелочью гидроокись лантана, которая имеет светло-бурую окраску. Осадок обрабатывают уксусной кислотой и из раствора ацетата выделяют гидроокись, которую прокаливанием превращают в окись бледно-бурого цвета, содержащую до 16% La_2O_3. Остаток после обработки уксусной кислотой содержит около 1—2% La_2O_3. Он очень плотный и окрашен в черный цвет. Смесь, содержащая до 70% Pr_2O_3, по этому способу давала три фракции: 97,5, 70 и 27,5%-ный Pr_2O_3.

Метод термического разложения нитратов эффективен для концентрирования церия, лантана, и празеодима. Очистка празеодима по вышеуказанной прописи также эффективна [386] и может быть рекомендована при получении соединений празеодима в больших количествах.

Попытки интенсифицировать процесс окисления празеодима при сплавлении нитратных смесей пропусканием O_2, N_2O или воздуха с парами HNO_3 через расплавленную массу, либо добавлением $AgNO_3$, Na_2O_2 или BiO_2, либо при замене $NaNO_3$ на $NaNO_2$ или смесь $KClO_4$ и NaCl не привели к достаточно заметным изменениям результатов [197].

Однако Рябчиковым и Терентьевой [247] обнаружено, что при прокаливании оксалата празеодима при 800°С, выделенного из $Pr[Cr(C_2O_4)_3]$, получается двуокись совершенно черного цвета. Они полагают, что следы хрома в окиси катализируют окисление празеодима до двуокиси.

Окислительно-щелочное сплавление

При сплавлении окислов или гидроокисей р. з. элементов со щелочами образуются прозрачные сплавы. Это свойство окислов или гидроокисей предложено использовать для отделения лантана, неодима и самария от празеодима [196, 198, 199, 385]. Для этого 70 *г* едкого калия смешивают с 11 *г* смеси р. з. элементов (Nd_2O_3—83,5, Pr_2O_3—15,5, La_2O_3—1% и следы CeO_2) и плавят при 320°С до образования прозрачного сплава. Этот сплав далее подвергают в течение 45 мин. окислительному электролизу (при плотности тока 0,507 *а/см*^{2} и напряжении 4 *в*) с повышением температуры до 360°С. Во время электролиза внезапно появляется бурый осадок, который постепенно темнеет. Электролиз продолжают в течение 10 мин. при 380°С. После короткой остановки сливают с осадка (1) расплавленную часть и, прибавив 10 *г* едкого натрия, снова сплавляют; в результате получается осадок (2). Третье нагревание дает осадок (3). В первом осадке содержание Pr_2O_3 равно 25%, во втором—13% и в третьем—5%. Большая часть других р. з. элементов также переходит в осадок.

Если осадки обрабатывать водой и уксусной кислотой, то образующаяся PrO_2 остается без изменения, тогда как все остальные окислы и гидроокиси переходят в раствор. Окисление тербия осуществляется при щелочной плавке с добавкой бертолетовой соли. Окисление производится дважды. Операция дает быстрое концентрирование тербия. Из фракции Sm, Gd и Tb получается при одной операции 50% Tb_2O_3. Выщелачивание производят водой и разбавленной уксусной кислотой [198]. Однако способность к образованию твердых растворов высшего окисла тербия с окисью гадолиния и диспрозия не позволяет получить таким образом чистой окиси тербия [196].

Термическое разложение солей

Эти методы разделения относятся, главным образом, к отделению церия от остальных р. з. элементов вследствие превращения его в двуокись при прокаливании.

1) Если прокаливать оксалаты, карбонаты, ацетаты, формиаты и другие соли смесей р. з. элементов, получается смесь окислов, из которых при обработке разбавленной азотной кислотой может быть выделена трудно растворимая в разбавленных минеральных кислотах двуокись церия.

2) Нагревание хромовокислых солей до 110°С приводит к разложению соли церия, которая таким образом может быть отделена от всех остальных солей [199] при выщелачивании водой [200].

3) Нагревание сульфатов р. з. элементов до высоких температур приводит к образованию окислов по трем основным уравнениям [201]:

$$Ln_2(SO_4)_3 = Ln_2O_3 + 3SO_3,$$
$$Ce_2(SO_4)_3 = 2CeO_2 + 2SO_3 + SO_2,$$
$$4Ce(SO_4)_2 = 2Ce_2(SO_4)_3 + 2SO_3 + O_2.$$

Давление диссоциации безводных сульфатов для отдельных р. з. элементов несколько различно [201, 202], особенно сильно в этом отношении отличается от других р. з. элементов церий.

Сульфат церия оказывается менее стойким и разлагается с образованием двуокиси церия. Таким образом он может быть отделен от других компонентов.

Более детальным исследованием [201] установлено, что смеси неизоморфных сульфатов разлагаются так, что сульфат, обладающий большим давлением диссоциации при данной температуре, превращается в основной сульфат или окисел, который может быть отделен от неизменившейся части простым растворением. В случае же смеси изоморфных кристаллов безводных сульфатов образуются смешанные кристаллы основных сульфатов или окислов, которые ведут себя как одна фаза, характеризуемая определенным давлением диссоциации при данной температуре. Это давление соответствует промежуточному значению между давлением диссоциации чистых составляющих частей и зависит от их соотношения. Так как сульфаты р. з. элементов, исключая церий, при прокаливании образуют изоморфные основные соли или окислы, то термическое разложение их не может быть использовано для разделения.

4) Рябчиковым и Волковой [203] подмечено, что нагревание до 800—1000°С различно действует на тиосульфат церия и тиосульфаты других р. з. элементов. Тогда как тиосульфат церия при этих условиях превращается в двуокись, тиосульфаты остальных лантанидов переходят в оксисульфиты типа $Ln_2O(SO_3)_2$. Если CeO_2 в соляной кислоте почти нерастворим, соединения $Ln_2O(SO_3)_2$ хорошо растворяются даже в разбавленной HCl (1:4). Это позволило указанным исследователям разработать метод отделения церия от остальных легких р. з. элементов, заключающийся в следующем.

Смесь тиосульфатов, выделенных при действии на раствор хлоридов р. з. элементов раствора тиосульфата натрия и последующем прибавлением метилового спирта, прокаливают в течение часа при 1000°С. Продукты прокаливания

обрабатывают разбавленной кислотой (1:4) и нерастворимый остаток отделяют фильтрованием.

Возгонка хлоридов и металлов

Хлориды р. з. элементов при атмосферном давлении мало летучи даже при высоких температурах. Поэтому еще в начале XIX столетия они очищались от железа хлорированием, а в наше время это их свойство использовано Уразовым, Морозовым и Шпанцырь для отделения от Nb и Ta [204].

Таблица 26

Температуры начала дистилляции хлоридов при различных давлениях

Трихлорид	При давлении 760 *мм*	При давлении в 1 *мм*
La	950	476
Ce	900	400
Pr	930	425
Nd	925	425
Sm	795	410
Gd	865	395
Tb	730	360
Dy	780	370
Er	925	420
Yb	930	425

Очень низкая летучесть и малая разница температур кипения хлоридов отдельных р. з. элементов делает почти невозможным их разделение при обыкновенном давлении. Однако, как показано недавними исследованиями [205], температуры кипения хлоридов снижаются до доступных для фракционной дистилляции при низких давлениях, что видно из табл. 26.

Температуры кипения при давлении 1 *мм* у хлоридов колеблются в пределах 360—476°С. Различие температур кипения было использовано для проверки возможности разделения фракционной перегонкой смеси хлоридов р. з. элементов, составленных из двух и трех компонентов.

Для исследования были взяты смеси хлоридов $LaCl_3$—$NdCl_3$, $CeCl_3$ — $TbCl_3$, $LaCl_3$ — $YbCl_3$, $TbCl_3$ — $ErCl_3$ и $PrCl_3$ — $GdCl_3$; 0,4 *г* каждого хлорида и каждая смесь отдельно подвергались фракционной перегонке соответственно при температурах 430, 375, 450, 390 и 410°С. В результате получались остатки: 0,385 *г* $LaCl_3$, свободного от $NdCl_3$; 0,392 *г* $CeCl_3$, свободного от $TbCl_3$; 0,404 *г* $LaCl_3$ со следами $YbCl_3$; 0,368 *г* $ErCl_3$ со следами $TbCl_3$ и 0,400 *г* $PrCl_3$ со следами $GdCl_3$.

Такой же перегонке были подвергнуты тройные смеси по 0,3 *г* каждого хлорида: $LaCl_3$—$CeCl_3$—$YbCl_3$, $PrCl_3$—$NdCl_3$—$SmCl_3$ и $TbCl_3$—$DyCl_3$—$ErCl_3$ соответственно при температурах 410, 415 и 360°С. При этом получалось 0,307 *г* дистиллята $CeCl_3$, содержащего $YbCl_3$; 0,315 *г* $SmCl_3$, содержащего $PrCl_3$ и $NdCl_3$ и 0,304 *г* $TbCl_3$, содержащего $DyCl_3$. Остатки от первой дистилляции первой и третьей тройной смеси были подвергнуты вторичной дистилляции соответственно при 440 и 400°С. Получились дистилляты: 0,222 *г*

$YbCl_3$, свободного от $LaCl_3$ и 0,295 *г* $DyCl_3$ с $TbCl_3$. Остатки от дистилляции, таким образом, были: 0,296 *г* $LaCl_3$, свободного от $YbCl_3$ и $CeCl_3$; 0,586 *г* $NdCl_3$ и $PrCl_3$, свободных от $SmCl_3$, и 0,298 *г* $ErCl_3$, свободного от $DyCl_3$ и $TbCl_3$.

Приведенные данные показывают хорошую действенность метода, что подтверждается также проверкой на смеси хлоридов р. з. элементов, которые были получены из монацитового песка. В этом случае хлориды р. з. элементов подвергались фракционной дистилляции при 380 и 420°С и давлении 1 *мм* рт. ст. Первая фракция содержала Gd, Tb, Dy и немного Ce и Y. Вторая фракция состояла из Ce, Sm, Er, Tu, Y и небольших количеств Pr, Nd, Yb. Остаток включал Pr, Nd, Yb и La.

Последующая проверка и разработка этого метода, вероятно, может сыграть значительную роль в деле производственного разделения р. з. элементов. Это становится вполне реальным, если использовать для переработки монацита на хлориды реакцию [206]

$$LnPO_4+3C+3Cl_2 \longrightarrow LnCl_3+POCl_3+3CO.$$

Мы уже указывали (см. том 1, стр. 192), что скорость и степень восстановления галогенидов отдельных р. з. элементов зависит от природы этих элементов. Для различных р. з. металлов восстановление их галогенидов происходит при различных температурах. Оно производится обычно водородом или водородом в смеси с другими поддерживающими определенную среду веществами (HJ, HCl и другими).

Метод применяется для удаления элементов, способных переходить в двухвалентное состояние. Например, $SmCl_3$ переходит в токе H_2+HJ при 650°С в SmJ_3, но не восстанавливается, а $EuCl_3$ в такой среде восстанавливается до двухвалентного состояния уже при довольно низкой температуре. В этой же среде $YbCl_3$ при 500°С переходит в YbJ_3 и при более высокой температуре восстанавливается до двухвалентного состояния; восстановление протекает более полно, когда оно проводится в вакууме.

Самарий может быть отделен от соседних с ним легких р. з. элементов восстановлением $SmCl_3$. Если нагревать смесь хлоридов самария и неодима в токе влажного H_2 в смеси с HCl, то процесс протекает с образованием хлорокиси самария, хлорид неодима при этом остается без изменения. При обработке водой хлорокись самария остается нерастворимой, а хлористый неодим переходит в раствор. Таким образом достигается их разделение.

В 1953 г. показано, что при нагревании карбидов тяжелых р. з. элементов до 2600°С происходит отгонка карбида иттербия [302]. Дистилляцией могут быть выделены из суммы р. з. элементов самарий, европий и иттербий. Другие р. з. металлы обладают меньшей способностью к испарению [302, 303].

Несколько лет назад (1957 г.) [306, 307] показано, что при нагревании смеси окислов р. з. элементов с углем в вакууме наблюдается возгонка главным образом металлических европия, самария и иттербия, имеющих повышенную упругость пара; они обладают

двухвалентным состоянием и сравнительно большими атомными объемами (исключая самарий).

Для выделения иттербия смесь окислов р. з. элементов (50 *г*) с 13% окиси иттербия смешивают с 20—30% графита, спрессовывают, и брикетики нагревают в графитовом тигле в индукционной печи при 1400°С и давлении 10^{-3} *мм* рт. ст. в течение 3 часов. Тигель соединен с танталовым конденсатором, охлаждаемым водой, в котором иттербий конденсируется с примесью YbO и 4—5% угля. Таким образом путем трехкратного повторения смесь 52% Yb и 48% Ср была разделена количественно. При более высокой температуре ~ 1550°С разделение протекает значительно хуже. Получаемый металлический иттербий может быть очищен возгонкой при 1250°С и давлении 10^{-4} *мм* рт. ст. без добавки восстановителя в танталовом тигле, который тщательно притерт и соединен с вольфрамовым конденсатором. Металл при этой операции образует блестящий налет на стенках вольфрамового конденсатора [306].

Для получения самария и европия смесь окислов р. з. элементов с углеродом нагревают до 1600°С в графитовой трубке, служащей колонной с тремя графитовыми тарелками, температура на которых изменялась от 1100 до 600°С. Сублимат на первой тарелке (при 1100°С) состоял из самария, загрязненного следами европия, иттербия и диспрозия, на второй тарелке (при 800°) находился также самарий со значительным количеством иттербия и следами европия.

При очистке самария, содержащего 0,7% европия и следы гадолиния, при умеренно высоких температурах, первые фракции содержали чистый европий. Из такой смеси можно получить 50% европия в виде концентрата с 80% Eu и 20% Sm. Повышение температуры ускоряет процесс, но продукт содержит только 4—5% Eu.

При содержании в исходной смеси гадолиния отгоняется большая часть самария, в остатке происходит концентрация гадолиния.

Очистка металлического самария, содержащего ~ 1—2% углерода и SmO, производилась нагреванием в вакууме при давлении 10^{-4} *мм* рт. ст. до 1300—1400°С в описанном аппарате для очистки иттербия. Для очистки европия окислы смешивают с углеродом и нагревают до 1300°С в течение 4 часов, в конденсате при этом оказывается 80% Eu, свободного от самария и гадолиния. Европий, содержащий 1% углерода и EuO, подвергался вакуумной дистилляции при 1200°С. В результате получается металлический европий, который содержит только небольшие количества EuO [307].

Дробная дистилляция ацетилацетонатов

Метод разделения р. з. элементов фракционной дистилляцией их ацетилацетонатов был предложен в начале XX столетия [17]. Довольно низкая температура кипения ацетилацетонатов р. з. элементов должна бы способствовать широкому практическому применению этого метода, однако близость температур кипения требует многократного повторения операции и тем усложняет его использование. Но наличие летучих соединений р. з. элементов типа ацетилацетонатов позволяет надеяться на отыскание их органических соединений, которые сыграют прогрессивную роль в деле развития подобного метода разделения р. з. элементов. Зейдель отрицает летучесть ацетилацетонатов р. з. элементов без разложения [207].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Как уже указывалось при описании свойств р. з. элементов, некоторые из них обладают переменной валентностью: церий и празеодим — валентностью три и четыре, самарий, европий и иттер-

бий — два и три. Свойства соединений, если так можно выразиться, «аномальной» валентности резко отличаются от свойств соединений с «нормальной» валентностью. Это дает возможность отделить соединения с «аномальной» валентностью от остальных. Используются различные средства — окисление для церия и празеодима и восстановление для самария, европия и иттербия. Окисление празеодима осуществляется при сплавлении с окислительными плавнями или в окислительных условиях в среде щелочных плавней и рассмотрено нами на стр. 255—258.

Окисление церия осуществляется довольно легко как в сухом состоянии, так и в водных растворах, что обусловливает широкое употребление этого процесса для отделения церия от остальных р. з. элементов.

Употребление в качестве окислителя хлора или брома является наиболее старым методом перевода церия в соединения высшей валентности. Несколько позже для окисления стали пользоваться раствором перманганата калия.

$$3\,Ce(NO_3)_3+KMnO_4+3\,H_2O=2\,Ce(NO_3)_4+Ce(OH)_4+KNO_3+$$
$$+H_2MnO_3 \text{ и } Ce(NO_3)_4+4\,H_2O=Ce(OH)_4+4\,HNO_3.$$

Для нейтрализации кислоты в этом случае употребляется едкий натр или сода. Окисление перманганатом калия может применяться и в азотнокислом растворе.

Трехвалентные соединения церия могут быть окислены в нейтральном растворе броматом калия, в присутствии уксуснокислого натрия или в кислом растворе в присутствии ионов серебра персульфатом аммония или калия, перекисью свинца в азотнокислом растворе, перекисью водорода в присутствии уксуснокислого натрия, анодным окислением и т. д.

После переведения церия в соединения высшей ступени валентности его отделение от остальных р. з. элементов осуществляется чаще всего методами осаждения, основанными на значительной разнице pH осаждения $Ce(OH)_4$ или основных солей в сравнении с гидроокисями или основными солями трехвалентных р. з. элементов, или методами осаждения в виде хромата, фосфата, иодата и т. д.

Подробно эти методы нами рассматриваются в главе IX при разборе методов получения чистых соединений церия и его отделения от других р. з. элементов.

Восстановление трехвалентных соединений самария, европия и иттербия до двухвалентных осуществляется термическим методом в восстановительной атмосфере, что нами уже кратко рассмотрено на стр. 261, и катодным восстановлением с ртутным катодом в растворах; кроме того, для европия оно может быть выполнено также восстановлением металлическим цинком или его амальгамой. В восстановленной форме эти соединения выделяются из растворов в виде сульфатов типа $MeSO_4$, образующих осадки различной окраски в зависимости от осаждающегося элемента.

В последнее тридцатилетие подробно разработан вопрос о возможности отделения европия, самария и иттербия путем образования амальгам, что происходит лучше всего при электролизе со ртутным катодом водных растворов двойных карбонатов, тартратов, цитратов и лучше всего — ацетатов р. з. элементов в растворе цитрата калия или лития, подщелоченного поташом [212—214]. Помимо электролитического способа получения амальгам, впоследствии было предложено их получение при действии на растворы солей р. з. элементов амальгамами щелочных металлов.

Склонность к образованию амальгам выражена у всех р. з. элементов, но более резко у самария, европия и иттербия, что используется для отделения этих трех элементов от других лантанидов. Однако такое селективное образование амальгам ограничивается специальными условиями, выбор которых зависит главным образом от относительного содержания выделяемого элемента в смеси. Например, при выделении самария из раствора в виде амальгамы наиболее подходящими условиями является pH 8—9, причем остаток металлического натрия в амальгаме должен составлять не менее 10%. Если же желательно иметь в амальгаме гадолиний, в растворе лучше поддерживать pH 4—5.

Менее сильно действующая амальгама кальция или стронция применяется для получения двухвалентных соединений самария, европия и иттербия. Так, при встряхивании раствора безводного $SmCl_3$ в абсолютном спирте с 10%-ной амальгамой кальция раствор окрашивается в кирпично-красный цвет, и выделяется кристаллический осадок двухлористого самария, который при отделении от раствора и при промывке водой переходит в оксихлорид, содержащий почти чистый самарий.

Более подробно эти методы разделения р. з. элементов нами рассматриваются в главе IX при разборе методов получения чистых соединений европия, самария, иттербия и отделения их от других р. з. элементов.

Разделение, основанное на различной подвижности ионов р. з. элементов в растворах

Попытка использовать подвижность ионов р. з. элементов для их разделения была сделана еще в конце 20-х годов нашего столетия [208, 209]. Для выполнения разделения был сконструирован прибор (рис. 43), представляющий собой изогнутую кварцевую трубку. Трубка заполнялась агар-агаром, отдельные части которого насыщались хлористым натрием (часть А), едким натрием (часть В) и уксуснокислым натрием (часть С). Электродами служили платиновые пластинки, опущенные в растворы: катод — в раствор хлористого натрия (*Е*) и анод — в раствор едкого натрия (Д). Соли р. з. элементов помещались в наиболее удаленную от электродов заполненную агар-агаром часть трубки.

Все содержимое трубки подвергалось электролизу, продолжение которого в течение нескольких часов приводило к тому, что ионы р. з. элементов располагались у катода отдельными зонами в зависимости от подвижности их ионов. Контроль за ходом процесса осуществлялся просматриванием слоя агар-агара с помощью ручного спектроскопа. Положительные результаты были получены при разделении смесей Y—Er, Gd—Sm, а также Pr и Nd.

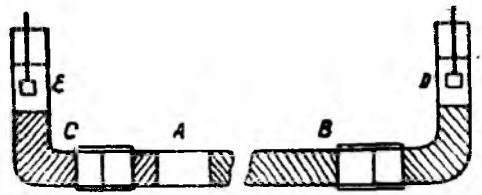


Рис. 43. Прибор для разделения р. з. ионов с использованием различия в их подвижности.

Повторение этих исследований не дало положительного результата [211], особенно для смесей: Sm—Nd, Pr и Nd, которые при поведении электролиза распределяются совершенно равномерно по всей длине трубки. У смесей же Sm, Gd, Er и Y наблюдалось лишь частичное разделение.

Подвижности ионов р. з. элементов настолько близки, что разделение с использованием этой физико-химической особенности иона затруднено. Так, числа переноса, которыми характеризуется подвижность ионов при 25°С для 0,1 *N* растворов хлоридов неодима, самария и гадолиния, соответственно равны 0,442, 0,433 и 0,433 [210].

Метод был повторен при использовании радиоактивных La^{140}, Ce^{144}, Pr^{143} в стеклянной трубке диаметром 6,5 *мм* и длиной 75 *см*, заполненной гелем агар-агара с хлористым калием (0,7*N*). Перепад напряжения на электродах составлял 2,5—4 *в/см*. Опыт длился 25—40 часов. Первая фракция, полученная из смеси 50:50 церия и лантана, содержала 53% Ce и 47% La, а полученная из смеси 50:50 лантана и празеодима — 54% La и 46% Pr [304].

В 1953 г. опубликована работа [305], в которой была предпринята снова попытка разделения р. з. элементов по подвижности их ионов. Растворитель направляется навстречу движущимся ионам с определенной скоростью, которая по величине занимает среднее значение между скоростью менее подвижных ионов и скоростью более подвижных ионов. Поэтому менее подвижные ионы отмываются, а более подвижные движутся навстречу потоку растворителя.

Устройство и расположение аппаратуры, с помощью которой осуществлялось разделение, схематически представлено на рис. 44. Труба для разделения *1* имеет длину 40—100 *см* и диаметр 20 *мм*. Для водяного охлаждения электролита в ней

расположена трубка диаметром 5 *мм*. На нее нанизывались диафрагмы из бумаги для диализа на расстоянии 2,5—5 *мм*. Для сохранения расстояния между ними дигфрагмы связывались четырьмя нитями. На расстоянии 10 *см* от конца к трубе *1* припаяна трубка *2*, которая необходима для удаления пузырьков газа.

В анодную часть *A* поступает промывная жидкость по каплям из сосуда *3*, избыток которой отводится сифоном 4. Капельный способ подачи жидкости обеспечивает изоляцию системы подачи жидкости от анода, находящегося под напряжением 600—2300 *в*. Скорость потока жидкости в анодной части регулируется количеством газа, который выделяется в электролитной ячейке *5*, и мо-

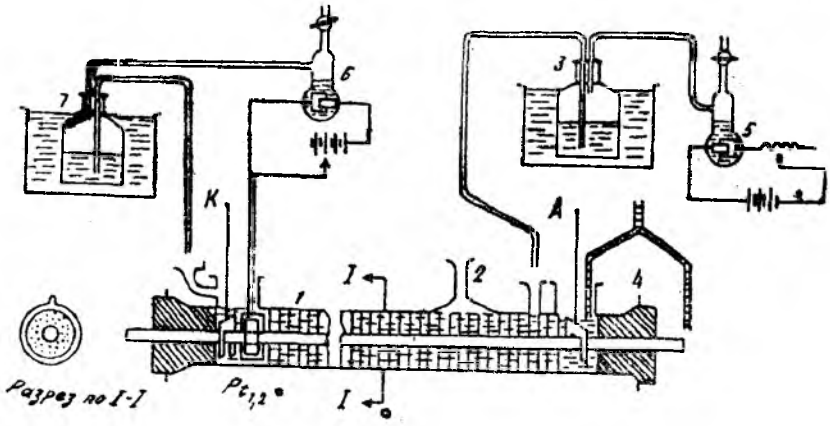


Рис. 44. Прибор для разделения р. з. ионов с использованием различия в их подвижности с движущимся навстречу потоком жидкости.

жет варьировать в известных границах. Количество жидкости в катодной части *K*, чтобы создать строго определенный противоток продвижению ионов, должно точно регулироваться. Последнее достигалось увеличением концентрации катионов, повышающим электропроводность в катодном пространстве, и между обеими платиновыми пластинками протекал более сильный ток, который выделял в ячейке *6* большие, чем прежде, количества газа. Дозировка жидкости (0,3 *N* уксусная кислота) в катодное пространство из сосуда *7* увеличивается, отчего происходит восстановление электропроводности. Электропроводность дозируемой жидкости должна быть всегда меньше электропроводности катодной жидкости. Колебание окружающей температуры устранялось погружением сосудов *3* и *7* в проточную воду. Сила тока в ячейке *6* регулируется в соответствии с сохранением требуемого значения силы тока в трубе *1* для разделения, хотя загрязнениями, которые накапливаются в катодном пространстве, она может нарушаться.

В катодной части *K* могут быть получены только более подвижные катионы. В анодной части с некоторыми изменениями, которые представлены на рис. 45, могут быть получены и менее подвижные катионы. Анодная жидкость через сифон *1* подается в промежуточный сосуд *2* и по каплям в испаритель *3*, который содержит *4* платиновых электрода. Одна пара этих электродов расположена выше другой. Ток, идущий через нижнюю пару электродов, нагревает электролит до кипения. Когда кипение сильное, верхние пластинки погружаются в раствор и усиливают его, жидкость в соединительной трубке *4* будет стоять высоко, так что сконцентрированный электролит потоком воздуха, создаваемого насосом *5* типа Шпренгеля, забросится в воронку *6*, из которой он через фильтр по кап-

лям попадает в трубу для разделения. Из холодильника 7 выходит разбавленная уксусная кислота.

В качестве источника тока служит двухфазный трубчатый выпрямитель на 2500 *в* и 1 *квт*, питаемый от сети трехфазного тока напряжением 500 *в*.

Катодная жидкость имела pH 4, осадков в катодной части не наблюдалось. Количество ацетат-ионов в трубке для разделения было втрое больше, чем концентрация р. з. ионов.

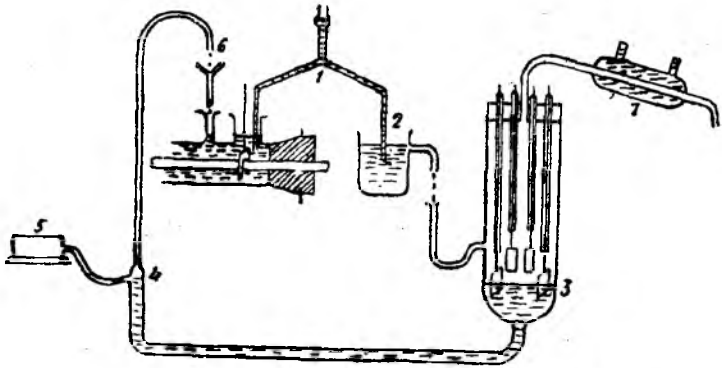


Рис. 45. Анодная часть прибора (рис. 44).

При использовании описанной установки были количественно отделены La от Nd, Pr от Nd и Sm. Все легкие р. з. элементы концентрируются в катодной части, а тяжелые — в анодной. При отделении лантана от неодима и самария были следующие условия опыта: длина трубы для разделения —40 *см*, число диафрагм — 105, концентрация раствора 0,15–0,18 *N* Ln^{3+} напряжение —600 *в*, сила тока 130±10 *ма*, температура 40±5°, скорость потока — 55 *мл/час*. Отделение празеодима от неодима и самария достигалось за счет существенного удлинения трубки, причем были использованы следующие условия опыта: длина разделительной трубы —100 *см*; число диафрагм —245; 0,09 *N* раствор Ln^3 (смесь 82% Pr и 18% Nd), напряжение —2300 *в*, сила тока —105 *ма*, температура 60°C и скорость противотока жидкости —85 *мл/час*.

АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Впервые адсорбционный метод для разделения р. з. элементов был предложен в 1893 г.

Прозрачный раствор хлоридов, освобожденный от соляной кислоты, был смешан при нагревании с аммиаком до образования осадка, который отфильтровывался. В фильтрат объемом 200 *мл* с содержанием 3 *г* окисей р. з. элементов вносился предварительно прокаленный костяной уголь в расчете 10 *г* угля на 1 *г* окисей. После двухчасового нагревания на водяной бане и осветления при охлаждении уголь был отфильтрован и промыт дистиллированной водой до прекращения образования осадка при смешении фильтрата с раствором аммиака. Затем уголь был прокален и остаток растворен в соляной кислоте, раствор осажден щавелевой кислотой и отфильтрованные оксалаты прокалены. Выделенные таким образом окислы р. з. элементов характеризовались атомным весом 155,94, вместо 138,7 у исходных. Таким образом было подмечено, что первыми адсорбиру-

ются более слабые основания, то есть в порядке от Ср к La [213]. Наметилась возможность отделения иттрия от лантана.

Далее, на возможность применения хроматографического адсорбционного метода Цвета для разделения р. з. элементов было указано в 1936 г. [220]. В 1939 г. [221] было найдено, что гадолиний и самарий адсорбируются более легко, чем церий и празеодим. Дальнейшие исследования с использованием в качестве адсорбента окиси алюминия подтвердили это положение. Было установлено, что ион трехвалентного церия более сильно адсорбируется, чем ион лантана. Адсорбция производилась при пропускании раствора через тонкие трубки, наполненные окисью алюминия, и зависела от концентрации ионов водорода и от вводимых в раствор добавок. Так, добавка лимонной кислоты значительно изменяла границы участков адсорбции отдельных р. з. элементов [222—225]. Возможность разделения р. з. элементов с применением в качестве адсорбента окиси алюминия была подтверждена также при использовании техники меченых атомов [225, 226].

Методы разделения р. з. элементов на ионообменных смолах

В последнее двадцатилетие опубликован ряд исследований, относящихся к разделению р. з. элементов как продуктов радиоактивного распада урана, их микро- и макро-количеств методом ионного обмена на органолитах при использовании избирательных растворов — элюантов (лимонная кислота+лимоннокислый аммоний) с определенным pH [227—238, 310, 319—322]. В дальнейшем изложении эти растворы нами будут называться избирателем или элюантом.

В литературе описано использование следующих ионообменных смол для разделения р. з. элементов: амберлит IR-1, амберлит IR-100, дауэкс-50, дауэкс-30, дуолит-С, пермутит-50, нальцит HCR, сульфостирольная смола С-300, цеокарб-225—иномарки и сильфокатионит КУ-2, эспатит-1, катионит СДВ-3. Эффективность этих смол увеличивается в указанном порядке [229, 308—310], хотя большинство исследований проведено с первыми двумя смолами: амберлит IR-1 и дауэкс-50. Коэффициенты разделения индикаторных количеств р. з. элементов при применении комплексообразующих элюантов зависят от объемной емкости смолы и практически не зависят от жесткости структуры смолы благодаря превышению избирательности комплексообразования над избирательностью сорбции на смоле [469]. В качестве избирателя применяются главным образом буферные растворы лимонной кислоты с лимоннокислым аммонием и, кроме того, винная, молочная, сульфосалициловая, щавелевая кислоты, этилацетоацетат и ацетилацетонат. Винная, молочная, сульфосалициловая кислоты и ацетилацетонаты обладают даже более повышенной склонностью к комплексообразованию с р. з. элементами [229], чем широко используемая лимонная кислота. В последнее десятилетие предложены в качестве элюантов также аминоуксусные кислоты (нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная и другие кислоты).

Эффективность разделяющего действия элюантов

Сравнительная эффективность разделения р. з. элементов элюированием на ионообменных колоннах рассмотрена многими исследователями [331—335]. В результате исследования этого вопроса высказаны следующие общие положения.

Прежде всего, эффективность действия различных элюантов и оптимальные условия их использования при ионообменном разделении р. з. элементов зависят от константы стабильности комплексов, образующихся между ионами лантанидов и элюирующим агентом [331]. Оптимальные значения pH элюирующего раствора должны быть тем ниже, чем прочнее соединение р. з. элементов с элюирующим агентом [333]. Как правило, при высоких значениях pH лучше разделяются легкие р. з. элементы, при низких—тяжелые р. з. элементы.

Далее, эффективность разделения должна зависеть от относительного сродства к ионообменнику (F), которое соответствует отношению величины изменения свободной энергии процессов взаимодействия иона соответствующей функциональной группы ионообменника и р. з. иона. Чем ближе F к единице, тем эффективнее должно быть разделение. Последнее указывает на то, что при прочих равных условиях эффективность разделения различными элюантами зависит также от формы смолы — ионообменника. Наконец, разделение может зависеть от состава смеси [331], по нашему мнению, благодаря поляризационному взаимодействию разделяемых ионов, которое в значительной мере изменяет состояние системы.

Остается невыясненной зависимость эффективности разделения от скорости потока элюанта и его природы. В литературе по этому вопросу можно встретить лишь отдельные замечания. Например, отмечено увеличение эффективности разделения этилендиаминтетрауксусной кислотой при высоких скоростях потока элюанта (см. рис. 46) и при более низких молярных концентрациях, чем для цитратов. Такую разницу в поведении элюантов пытались объяснить устойчивостью комплексных соединений между р. з. ионом и элюантом. Тогда как соединения с более низкой устойчивостью требуют более полного достижения равновесия, то есть малых скоростей потока элюанта, в то же время элюанты, образующие комплексы с большей устойчивостью, допускают большие скорости потока [330]. С другой стороны, имеются опытные данные по элюированию 0,5 M раствором лактата при pH 3,04 и 87°С, показавшие, что коэффициент разделения двух р. з. элементов не зависит от скорости протекания избирателя [332].

Наконец, исследование равновесия в статических условиях при различных pH между катионитом цеокарб-225 и растворами р. з. элементов и этилендиаминтетрауксусной кислоты или

лимонной кислоты указывает, что коэффициенты распределения в первом случае различаются между собой в большей мере, чем у соответствующих комплексов цитратов. Однако опыты с этим катионитом при комнатной температуре и при 80°С указывают на лучшую разделяемость цитратным элюантом. Элюирование этилендиамитетрауксусной кислотой сопровождается образованием более широких полос с меньшей симметрией. Сделана попытка это расхождение объяснить влиянием замедленной кинетики некоторых стадий сложного процесса. Показано, что при элюировании европия растворами цитрата кинетика процесса определяется скоростью диффузии, тогда как при элюировании растворами трилона Б диффузия не лимитирует процесса [334].

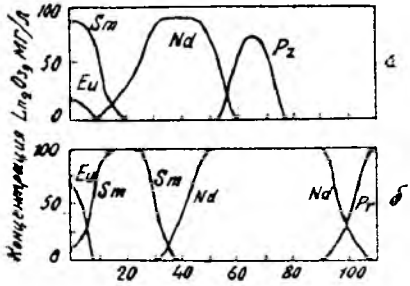


Рис. 46. Элюирование легких р. з. элементов этилендиаминтетрауксусной кислотой при высоких концентрациях и больших скоростях потока элюанта: а) концентрация H_4Edta 5,2.10−3 мол. %, скорость потока 750 *мл/час*, б) концентрация H_4Edta 5,2. 10−3 мол. %, скорость потока 1,5 *л/час*.

Изучение эффективности разделения лантанидов на смоле дауэкс-50 в аммонийной форме элюированием различными алифатическими карбоновыми кислотами [330, 331] показало, что эти кислоты, используемые в качестве элюантов, по возрастанию остроты разделения могут быть расположены в следующий ряд: уксусная < малеиновая < винная < лимонная < аминоуксусная < нитрилотриуксусная < этилендиаминтетрауксусная кислота.

Разделение европия и самария на катионите дауэкс-50 в аммонийной форме при 87°С и скорости потока элюанта 0,5—4,5 *мл/час* показало, что ряд элюантов по эффективности разделения выглядит следующим образом: этилендиаминтетрауксусная кислота > яблочная кислота > молочная кислота > гликолевая кислота > лимонная кислота.

Одновременно было найдено правило, которое позволяет найти объем раствора элюанта (V_{Sm}), прошедшего через слой смолы к моменту достижения максимума концентрации самария в элюате, по тем же характеристикам для европия и тербия, а именно [332]:

$$\left(\frac{v_{Sm}}{v_{Eu}}\right)^{2,7} = \frac{v_{Eu}}{v_{Tb}}.$$

Сопоставлением разделения смеси легких р. з. элементов на катионите нальцит HCR с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты, о-циклогександиаминтетрауксусной кислоты, β-диаминоэтилового эфира тетрауксусной кислоты и этиленгликоль-

бис-β-аминоэтилового эфира тетрауксусной кислоты установлено возрастание разделяющей способности в приведенном порядке. Одновременно показана более высокая разделяющая способность нитрилотриуксусной кислоты по сравнению с лимонной кислотой [333].

Андреева и Костыгов [335] указывают, что трилон А при элюировании легких р. з. элементов в колоннах с катионитом КУ-2 обеспечивает более высокую концентрацию р. з. элементов в выходящих фракциях элюата (5 *г/л* окисей), чем трилон Б (1 *г/л* окисей).

Применение в качестве избирателя-элюанта растворов лимонной кислоты и ее солей

Использование лимонной кислоты и ее солей нашло широкое отражение в литературе по разделению р. з. элементов. Основным недостатком буферных растворов лимонной кислоты как избирателя является легкая их порча под влиянием микроорганизмов, попадающих в растворы из воздуха и производящих в них брожение. Для уничтожения действия микроорганизмов к буферным лимоннокислым растворам добавляется фенол (обычно 0,1%), который в определенных концентрациях не изменяет избирательного действия этих растворов.

В отличие от обычных адсорбционных—хроматографических—методов при ионообменных способах имеют место равновесные процессы комплексообразования. В связи с этим при избирательных ионообменных процессах, наряду с химической адсорбционно-гетерогенной реакцией типа

$$Me^{3+} + 3\,NH_4R \rightleftarrows MeR_3 + 3\,NH_4^+ \text{ (аммонийная форма)} \qquad (1)$$

или

$$Me^{3+} + 3\,HR \rightleftarrows MeR_3 + 3\,H^+ \text{ (кислотная форма),} \qquad (1а)$$

в водных растворах цитратного избирателя имеет место гомогенное равновесие между свободным и связанным в комплексное соединение ионом Me^{3+} р. з. элемента [229]:

$$Me^{3+} + 3\,H_2Cit^- \rightleftarrows Me\,(H_2Cit)_3. \qquad (2)$$

Количество иона р. з. элемента, поглощаемого ионообменной смолой, зависит от ее обменной способности (обменной емкости) и коэффициента распределения, причем под обменной емкостью необходимо понимать величину, показывающую количество граммов максимально поглощаемого иона р. з. элемента на 1 *г* смолы, а коэффициент распределения равен концентрации иона р. з. элемента в твердой фазе, деленной на его концентрацию в жидкой фазе. Величина коэффициента распределения характеризует избирательное поведение той или иной ионообменной смолы в присутствии избирателя по отношению к отдельным р. з. элементам. Если обозначать коэффициент распределения через $K_{\text{распр.}}$, будем иметь:

$$K_{\text{распр.}} = \frac{M - M_1}{M_1} \cdot \frac{v_p}{M_c}, \qquad (3)$$

где M_1 — часть иона р. з. элемента в растворе, M — общее количество р. з. элемента в равновесной системе, $V_р$. — объем раствора в *мл* и $M_с$. — масса смолы в граммах. Рассматривая количество смолы и объем раствора постоянными, будем иметь:

$$K_{\text{распр.}} = R\frac{M - M_1}{M_1}, \qquad (4)$$

где R — отношение объема раствора к массе смолы.

Постоянство $K_{\text{распр.}}$ при изменениях величины R хорошо подтверждается экспериментальными данными табл. 27, полученными изучением распределения смеси иона Pr^{3+} и Ce^{3+} в 10 *мл* 0,23 *М* раствора цитрата аммония при pH 2,8, с различным количеством смолы дауэкс-50 в аммонийной форме и величиной зерна 40—60 *меш*.

Таблица 27

Изменение отношения объема раствора R к массе смолы и их коэффициент распределения [229]

Граммов смолы	R	$M - M_1/M_1$		$K_{\text{распр.}}$	
		Pr	Ce	Pr	Ce
0,686	14,57	1,24	2,26	18	33
1,371	7,29	2,60	5,10	19	37
2,743	3,65	4,90	9,60	18	35
5,486	1,822	10,4	19,20	19	35
13,526	0,798	—	27,10	—	34

Допуская в равновесной системе малые количества р. з. иона, можно получить комбинированием констант равновесия системы для $K_{\text{распр.}}$ следующее выражение:

$$K_{\text{распр.}} = K_{\text{обм.}} \times K_{\text{компл.}} \left(\frac{NH_4R}{NH_4^+}\right)^3 \frac{1}{(H_2Cit^-)^3}. \qquad (5)$$

где $K_{\text{обм.}}$ — константа равновесия обмена на ионообменной смоле, $K_{\text{компл.}}$ — константа равновесия образования компексного иона, NH_4R — масса аммонийной формы смолы; остальные обозначения отвечают составу иона. Если в этом выражении сомножитель $1/(H_2Cit^-)^3$ заменить соответствующим выражением для константы первой диссоциации лимонной кислоты, получим:

$$K_{\text{распр.}} = \frac{K_{\text{обм.}} \times K_{\text{компл.}}}{K_{\text{лк}}^3} \left(\frac{NH_4R}{NH_4^+}\right)^3 \left(\frac{H^+}{H_3Cit}\right)^3 \qquad (6)$$

где $K_{\text{лк}}$ — константа первой диссоциации лимонной кислоты.

Так как обычно для достижения определенной величины pH к цитратному буферу прибавляется NH_4OH и уменьшение конц. ионов водорода должно быть параллельным увеличению ионной концентрации NH_4, то, как видно из уравнения (6), величина коэффициента распределения должна быстро уменьшаться с увеличением pH, как и с увеличением общего содержания в растворе цитрата. Это хорошо демонстрируется данными табл. 28 и 29.

Таблица 28

Влияние pH на коэффициент распределения
Раствор 0,23 *M* цитратов, 0,5 *M* NH_4ClO_4 и TR<10^{-6} *M*—10 *мл*, смола дауэкс-50, аммонийная форма, 0,3657 *г*, размер зерна 40—60 *меш*

Ce		Pr		Pm		Tb		Y		Tu	
pH	$K_{распр.}$	pH	$K_{распр.}$	pH	$K_{распр.}$	pH	$K_{распр.}$	pH	$K_{распр.}$	pH	$K_{распр.}$
2,38	21,6	2,80	15	2,88	3,8	2,89	3,0	2,88	3,6	2,58	4,1
2,86	56	2,72	23,2	2,72	10,4	2,73	7,1	2,59	12,0	2,41	12,3
2,53	126	2,67	27,9	2,49	36,9	2,59	14,2	2,41	31,4	2,17	50,6
2,44	189	2,34	156	2,22	150	2,42	33,9	2,14	15	—	—
2,21	615	—	—	—	—	2,18	128	—	—	—	—

Таблица 29

Влияние общей концентрации цитрата на коэффициент распределения [229] 10 *мл* цитрата с $5 \cdot 10^{-6}$ *M* Eu, смола дауэкс - 50 аммонийной формы — 0,4572 *г*, 40 — 60 *меш*

Количество цитрата, *г*	pH	$[H_2\ Cit^-]$	$[NH_4^+]$	$K_{распр}$	Количество цитрата, *г*	pH	$[H_2\ Cit^-]$	$[NH_4^+]$	$K_{распр}$
0,25	3,21	0,0460	0,126	472	0,50	3,25	0,0966	0,265	5,2
0,25	3,36	0,0584	0,149	159	1,00	2,72	0,0832	0,264	8,5
0,25	3,50	0,0644	0,173	66	1,00	2,79	0,0944	0,294	4,4
0,50	2,90	0,0580	0,173	92	1,00	2,85	0,1056	0,321	2,4
0,50	3,08	0,0777	0,218	18,8					

Хотя влияние температуры на коэффициент распределения согласно теоретическим положениям предусмотреть нельзя, однако уже общие рассуждения приводят к заключению о прямой зависимости в изменении этих двух величин.

Если коэффициент распределения показывает распределение отдельного иона р. з. элемента между ионообменной смолой и избирателем, то для характеристики разделения двух р. з. элементов

Таблица 30

Влияние pH избирателя на фактор сепарации Eu и Pm.
Раствор $5 \cdot 10^{-6}M$ Eu, $<10^{-6}M$ Pm—10 *мл*, смола дауэкс-50, аммонийная форма, 0,4572 *г*, размер зерна 40—60 *меш*.

Цитрат *мол.*	pH	$[H_2Cit^-]$	$[HCit^{--}]$	$[NH_4^+]$	Eu		Pm		Pm / Eu
					$K_{распр.}$	$K_{распр.} \times 10^6 \times [NH_4^+]^3 \times [H_2Cit^-]^3$	$K_{распр.}$	$K_{распр.} \times 10^6 \times [NH_4^+]^3 [H_2Cit^-]^3$	$\frac{K_{распр.}}{K_{распр.}}$
0,46	2,40	0,0460	0,0001	0,154	2600	93	4000	144	1,52
0,46	2,72	0,0832	0,0008	0,284	85	90	125	133	1,47
0,46	2,85	0,1056	0,0014	0,321	2,4	93	35	136	1,46
0,23	3,08	0,0777	0,0016	0,218	18,8	92	27,1	132	1,44
0,23	3,25	0,0966	0,0028	0,265	5,2	89	7,3	122	1,40
0,115	3,63	0,0713	0,0048	0,195	260	70	360	94	1,33
0,115	3,90	0,0805	0,0115	0,235	80	54	95	65	1,18
0,018	4,35	0,0126	0,0038	0,046	74	0,14	86	0,16	1,16
0,018	4,73	,0085	0,0085	0,058	5,0	0,001	5,7	0,001	1,14

должно быть проведено сравнение их коэффициентов распределения. В этом случае для сравнения степени разделения вводится так называемый фактор сепарации (α), являющийся отношением коэффициентов распределения пары р. з. элементов:

$$\alpha = K_{\text{распр.}1}/K_{\text{распр.}2} = (K_{\text{обм. }1}/K_{\text{обм. }2})(K_{\text{компл.}1}/K_{\text{компл.}2}) \qquad (7)$$

Индексами 1 и 2 обозначены два различных р. з. иона. Фактор сепарации не зависит от концентрации NH_4, цитрат-иона [см. уравнение (6)] и pH, пока не изменится состав комплексного иона. В табл. 30 приводятся данные по влиянию pH на фактор сепарации Eu и Pm. Из этих данных видно, что повышение pH раствора ведет к увеличению содержания цитрата в виде ионов $HCit^{2-}$ и Cit^{3-}, одновременно с этим наблюдается уменьшение фактора сепарации, то есть ухудшаются условия разделения двух р. з. элементов.

Для церия и иттрия экспериментально получено $K_{\text{обм.}}/K_{\text{омб.}} = 1,55$ и $K_{\text{компл.}}/K_{\text{компл.}} = 2,9$. Этим подтверждается несомненная роль цитрата в разделении р. з. элементов, которая сводится в основном к увеличению разницы гомогенного равновесного состояния в водном растворе. Значения фактора сепарации для тяжелых р. з. элементов на смоле дауэкс-50 при 100°C приводятся в табл. 31. Перенося положения хроматографии на

Таблица 31

Значение факторов сепарации тяжелых р. з. элементов [234]

Элементы	Фактор сепарации
Ср—Yb	1,21
Yb—Tu	1,44
Tu—Er	1,55
Er—Ho	1,57
Ho—Y	1,30
Y—Dy	1,20

явления, наблюдаемые в слое колонны при разделении р. з. элементов ионообменными избирательными процессами, можно предполагать образование адсорбционных полос с резко очерченными краями. Тогда при движении избирателя по колонне можно представить движение этой полосы вдоль слоя адсорбента со скоростью

$$C(1 + \delta/f),$$

где C — линейная скорость течения избирателя вдоль слоя адсорбента, δ — равновесный коэффициент распределения и f — показатель свободного пространства — неэффективного объема слоя.

Равновесный коэффициент распределения δ связан с коэффициентом распределения $K_{\text{распр.}}$ выражением: $K_{\text{распр.}} = \frac{\delta}{\rho}$,

где ρ —плотность слоя, равная отношению объема высушенной в сушильном шкафу смолы к объему ее в слое. Увеличение δ замедляет движение полосы по колонне. Скорость движения полосы по слою адсорбента увеличивается с увеличением pH, концентрации лимонной кислоты в избирателе при постоянном pH и уменьшается с увеличением температуры и объемной емкости адсорбента.

Величина δ может быть рассчитана из времени t_H, требуемого для передвижения полосы по слою ионообменной смолы высотой H согласно выражению:

$$\delta = (C_v T_H/H) - f, \tag{8}$$

где C_v — объемная скорость течения (*мл/см²·мин.*). Величина f определяется временем распространения неадсорбируемого, проходящего через слой ионообменной смолы иона, временем проскока t_p и выражается уравнением

$$f = t_p C_v/H. \tag{9}$$

Тогда

$$\delta = [t_H/t_p - 1][C_v t_p/H] = [C_v/H][t_H - t_p]. \tag{10}$$

Если плотность слоя ρ точно известна, значение $K_{\text{рас р.}}$ может быть определено из наблюдений, сделанных на ионообменной колонне.

Минимальная высота слоя адсорбента H_c или объем избирателя (аммоний-цитратного буферного раствора) V_c определяется эффективностью разделения двух веществ. Если равновесные коэффициенты распределения их δ_1 и δ_2 при $\delta_2 > \delta_1 > 1$, V_0 — объем используемой в качестве адсорбента смолы и A — поперечное сечение слоя, то

$$H_c = [v_0 fA][\delta_1 \delta_2 - \delta_1] = [v_0 fA][\alpha - 1]. \tag{11}$$

В табл. 32 представлено соотношение между объемом избирателя и фронтом полосы разделения в сантиметрах для смеси Ce и Y по 250 *мг* каждого при использовании колонны 610 *см* высотой и 25 *мм* в диаметре, избирателя с pH 2,66 и скоростью течения 5 *см* длины колонны в минуту.

Характер и величина полос адсорбции однотипных ионов при избирательных ионообменных процессах определяется параметром γ, который связан с линейной скоростью течения C, константой скорости процесса K, равновесным коэффициентом распреде-

Таблица 32

Влияние объема избирателя на фронт полосы разделения

Объем избирателя	Фронт полосы разделения, *см*
16	137 + 15
20	193 + 15
24	218 + 15
28	236 + 20
32	297 + 20

ления δ, высотой слоя H и показателем свободного пространства неэффективного слоя f зависимостью:

$$y = (K\delta/f)(H/C). \qquad (12)$$

Широкие полосы, характерные для нерезко разделяющихся ионов, обычно наблюдаются при относительно малых значениях y. Характер полос в значительной мере зависит, как видно из уравнения (12), от скорости процесса. Изучение избирательного ионообменного процесса вскрыло соответствие его закономерностей с фильмовой теорией, по которой K зависит от коэффициента диффузии адсорбируемых ионов D, радиуса частиц адсорбента r_0, толщины жидкой пленки Δe, равновесного коэффициента распределения δ и выражается уравнением:

$$K = 3D/r_0 \Delta e \delta. \qquad (13)$$

Подстановка значения K в уравнение (12) приводит к выражению:

$$y = 3D/r_0 \Delta e. \qquad (14)$$

Если при избирательно ионообменных процессах действительно имеет место диффузия через жидкую пленку, скорость адсорбции должна зависеть главным образом от этого процесса.

Согласно уравнению (14) более отчетливые и узкие полосы могут получаться при наличии малых размеров частиц ионообменной смолы. Однако эта зависимость действительна до определенного предела, ограниченного возможностью бокового вымывания глубоких слоев и неравномерного распределения частиц по размерам диаметра по высоте слоя. Это ярко демонстрируется рис. 47 [234], на котором представлены кривые изменения активности растворов при десорбции Y^{91} во времени при применении в качестве адсорбента смолы амберлит IR-1 с разными размерами зерен. Десорбция проводилась 5%-ным раствором цитратного буфера при pH 2,64 и скорости течения 0,35 *мл/см. мин* в колонне через слой в 4 *мм* высотой и 1 *см* поперечного сечения. Кривая *A*, полученная

при десорбции со смолы величиной зерна 270/325 *меш*, более крутая, тогда как кривая *D* при 30/40 *меш* очень пологая.

То же наблюдается и в случае разделения отдельных тяжелых р. з. элементов друг от друга. На рис. 48 представлены две кривые изменения во времени активности вытекающего из колонны избирателя (5%-ного цитратного буфера с pH 3,2), десорбирующего активированный нейтронами Er_2O_3. Кривые получены при 100°С в почти совершенно одинаковых условиях, но нижняя кривая при размере зерен смолы дауэкс-50 120/140 *меш*, верхняя — 270/325 *меш*. Пики максимумов верхней кривой более крутые, чем пики минимумов нижней кривой. Кроме того, пик минимума на нижней кривой для Yb почти не заметен, тогда как пик максимума для Yb верхней кривой отчетлив, как и все остальные пики. Толщина жидкой пленки приблизительно обратно пропорциональна линейной скорости течения, поэтому ее действие уменьшается под влиянием линейной скорости течения.

Величина свободного пространства—неэффективного слоя — должна уменьшаться до минимума при максимальном значении *Y*. Она зависит, главным образом, от формы частиц и минимальна для их сферической формы одинакового диаметра.

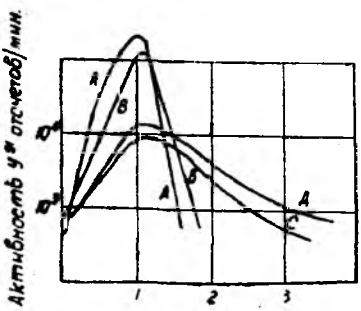


Рис. 47. Влияние величины зерна смолы на ширину десорбционной полосы А—270/325 *меш*; В—170/200 *меш*; С—50/60 *меш*; Д—30/40 *меш*.

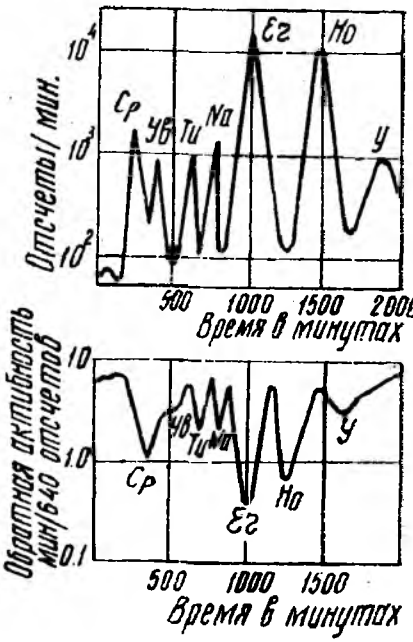


Рис. 48. Элюирование тяжелых р. з. элементов при различной величине зерна смолы.

Единственной величиной, зависящей от температуры в уравнении (14), является коэффициент диффузии адсорбируемых ионов *Д*, который значительно увеличивается при повышении температуры. По этой причине с повышением температуры края полос адсорбции становятся более резкими, сами полосы более узкими, вследствие чего разделение ионов облегчается [234]. То же самое явление имеет место, вероятно, при определении коэффициентов

распределения, которые не имеют явной зависимости от температуры.

Экспериментально влияние температуры может быть подтверждено следующим опытом по разделению Yb и Tu, загрязненных малыми количествами Ср и Er.

Смесь окисей Yb и Tu, (по 0,1 *г* каждой) подвергалась нейтронному облучению и использовалась для разделения на колонне, заполненной смолой дауэкс-50 размером зерна 270/325 *меш*, слоем 91 *см* и поперечным сечением 0,26 *см*, при скорости течения избирателя 0,55 *мл/см. мин* и температурах 20 и 100 С; pH избирателя, применяемого при 20° был 2,98, применяемого при 100°С — 3,20. Результаты разделения показаны на рис. 49. Верхняя кривая соответствует избиранию при 100°С, нижняя — при 20°С. Минимумы на кривой при 20°С проявились только для Yb и Tu; они несколько размыты, что указывает на размытость полос адсорбции. На кривой при 100°С появляются минимумы для загрязнений — Ср и Er, они более резки, чем при 20°С. Таким образом, повышение температуры при избирательном разделении адсорбируемых р. з. элементов не только делает более острыми края адсорбции, но дополнительно проявляет присутствие неподозреваемых загрязнений [234].

Указанные элементарные теоретические основы избирательных ионообменных процессов не лишены даже принципиальных недостатков.

Основным принципиальным недостатком, по Рябчикову [238], является то, что при всех расчетах в растворах с pH 3,2 состав цитратной комплексной соли был совершенно неверно принят отвечающим формуле $Ln(H_2Cit)_3$, хотя при разработке теории избирательных ионообменных процессов он не был установлен. В действительности состав комплексного соединения, по исследованиям Рябчикова, соответствует формуле $Na_3[Ln\ (Cit)_2]$.

Неправильным также является положение о том, что понижение эффективности разделения с повышением pH раствора зависит от увеличения количества ионов $HCit^{2-}$ и Cit^{3-} вместо существующего при более низких pH иона H_2Cit^-. Действительно с повышением величины pH за счет добавления NH_4OH увеличивается количество соли лимонной кислоты, которая диссоциирует на ионы, однако это не является определяющим.

По мнению Рябчикова, главное заключается в том, что при более высоких значениях pH создаются условия одинаковой прочности комплексных молекул всех р. з. элементов. Эффективное разделение будет происходить только тогда, когда значения pH соответствуют устойчивому существованию комплексного соединения одного р. з. элемента (например, неодима) при отсутствии этого для другого (празеодима).

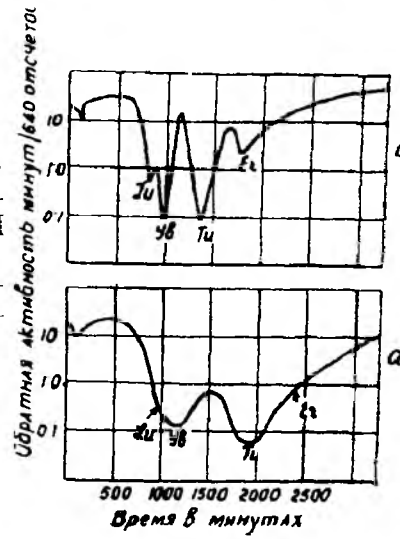


Рис. 49. Влияние температуры на элюирование.

Безусловно, это мыслимо только при принятии состава комплексного соединения, соответствующего формуле $Na_3[Ln(Cit)_2]$; по принятой же при приведенных расчетах формуле $Ln(H_2Cit)_3$ этого вывода сделать нельзя. Металл этой соли, будучи в ионном состоянии, должен адсорбироваться на смоле по схеме $3RH + Ln^{3+} \rightarrow R_3Ln + 3H^+$, и разделение могло быть только за счет различия прочности связи р. з. элементов со смолой. Тогда раствор цитрата не должен был бы оказывать эффективного действия, так как соединение $Ln(H_2Cit)_3$ является простым соединением. Между тем склонность р. з. элементов к комплексообразованию с лимонной кислотой велика. Образуются комплексные анионы состава $[Ln(Cit)_2]^{3-}$.

Исходя из этих представлений Рябчикова, рассмотрим избирательное действие колонны на паре р. з. элементов, близких по химическим свойствам, например, празеодима и неодима.

В первый момент в верхней части колонны при введении раствора, содержащего смесь нитратов или хлоридов празеодима и неодима, на поверхности зерен происходит адсорбция ионов по схеме

$$3RNH_4 + Ln^{3+}(NO_3)_3 \rightarrow Ln^{3+}R_3 + 3NH_4NO_3.$$

При последующем промывании колонны 5%-ным раствором избирателя при pH 2,6 сохраняется химическая связь ионов празеодима с активными группами смолы в виде R_3Pr, тогда как ионы неодима взаимодействуют с кислотными остатками цитрат-иона с образованием ацидокомплексного иона по уравнению

$$Nd^{3+} + H_3Cit + (NH_4)_3Cit = H_3[Nd(Cit)_2] + 3NH^+. \qquad (15)$$

Освободившиеся ионы аммония замещают ионы неодима, связанные со смолой, по схеме

$$R_3Nd + 3NH_4^+ \rightarrow 3RNH_4 + Nd^{3+} \qquad (16)$$

При переходе иона неодима в раствор образуется комплексная кислота $H_3[Nd(Cit)_2]$, во много раз более сильная, чем H_3Cit, поэтому кислотность среды в момент образования ее изменяется, pH раствора снижается. При повышении кислотности раствора прочность комплексной молекулы уменьшается, и в растворе появляются свободные ионы неодима в результате распада

$$H_3[Nd(Cit)_2] = Nd^{3+} + H_3Cit + Cit^{3-}.$$

Свободные ионы неодима снова взаимодействуют с активными группами поверхности зерна смолы $3RNH_4 + Nd^{3+} = R_3Nd + 3NH$. Кислотность раствора возвращается к исходному значению, характеризующемуся pH 2,6. За время перехода иона с поверхности зерна смолы в раствор и обратно он перемещается вместе с жидкостью, и вторичное присоединение его к смоле происходит в другом месте колонны, ниже.

Многократным повторением этого элементарного процесса разделения адсорбированных на смоле ионов Pr и Nd за счет ком-

плексообразования с цитратом в узком пределе значений pH избирателя достигается постепенное образование самостоятельных зон отдельных р. з. элементов. Сверху вниз эти зоны распределяются в соответствии с возрастанием комплексообразующей способности, что связано с уменьшением атомных радиусов р. з. элементов.

Воззрения Рябчикова о существовании в растворах лимонной кислоты в довольно широких границах pH комплексного иона $[LnCit_2]^3$ подтверждены в 1954 г. [327, 328]. Эти исследования были проведены с ионообменником нальцит НСК в H^+-и NH_4^+-форме с диаметром частиц 0,3—0,42 *мм*, при высоте слоя смолы 100 *см* и адсорбционной емкости нальцита НСК относительно ионов H^+ и Nd^{3+} Q=4,26 *мг-экв/г* воздушносухой смолы. Они показали, что передний фронт адсорбционной полосы неодима движется при элюировании равномерно, а задний—сперва медленнее, а затем с той же скоростью, что и передний фронт. Этот момент связан с наступлением равновесного состояния, для которого характерно сохранение длины полосы при движении ее по колонне. При наступлении равновесного состояния сумма эквивалентов Nd^{3+} и NH_4^+, адсорбированных на смоле, равна Q, а сумма концентрации Nd^{3+} и NH_4^+ в растворе равна исходной концентрации NH_4^+ в элюанте. Как правило, равновесие реакции $Nd_p^{3+} + 3H_c \rightleftarrows Nd_c^{3+} + 3H_p^+$, (где знаки *p* и *c* относятся к раствору и твердой фазе — смоле) сдвинуто в основном вправо.

Исходя из этих положений, при равновесном состоянии объем элюанта, вводимого в колонну до проскока Nd^{3+} может быть найден делением остаточной емкости нальцита в H^+-форме в *мг-экв* после адсорбции неодима на концентрацию NH_4^+ в *мг-экв* в элюанте. Наконец, концентрация неодима в элюате — фильтрате должна быть равна разнице между концентрациями ионов аммония в элюанте (избирателе) и элюате — фильтрате. Наличию равновесного состояния соответствуют кривые избирания — элюирования с плоской вершиной в широком интервале как концентрации раствора цитрата, так и его pH. Эти факты, подтвержденные для равновесных систем в растворах на основе законов термодинамики, электрической нейтральности и материального баланса, сделали возможным проведение количественных расчетов явлений, происходящих в колоннах [238].

Для проведения этих количественных расчетов могут быть учтены все виды простых и комплексных ионов и при наличии n независимых переменных можно написать n независимых уравнений. В таком случае, если известен состав элюанта, принципиально можно рассчитать концентрации всех видов ионов, которые могут находиться в слое смолы и элюате — фильтрате, равновесном с адсорбционной полосой.

Возьмем для примера условия опыта при концентрации лимонной кислоты 1 *г/л* и аммиака 10—16 *мг-экв/л*, которые имели место в работе [238]. При этих условиях следует ожидать, что основ-

ными ионами в элюате должны быть в довольно широких пределах pH ионы NH_4^+, H^+, H_2Cit^-, $HCit^{2-}$, Cit^{3-}, $LnCit_2^{3-}$, $HLnCit_2^{2-}$ и $LnCitOH^-$. Ионы Ln^{3+} (ион лантанида), H_3Cit, $LnCit$, $H_2LnCit_2^+$ могут находиться в малых количествах, и при составлении материального баланса процесса элюирования ими можно пренебрегать.

Введем обозначения, выражая концентрации веществ в растворах в молях на литр, а в смоле—в молях на килограмм воздушносухой смолы:

$L_э$ — общая концентрация лимонной кислоты в элюанте;
$A_э$ — общее количество аммиака в элюанте, требуемое для поддержания необходимой величины pH;
$C_э$ — концентрация H_3Cit в элюанте;
$x_э$ — концентрация H_2Cit^- в элюанте;
$y_э$ — концентрация $HCit^{2-}$ в элюанте;
$z_э$ — концентрация Cit^{3-} в элюанте;
$F_э$ — концентрация фенолят-иона в элюанте;
$H_э$ — концентрация замещающегося водорода (водорода, способного ионизироваться) в элюанте:
$A_ф$ — концентрация иона аммония в элюате—фильтрате;
$C_ф$ — концентрация H_3Cit в элюате;
$x_ф$ — концентрация H_2Cit^- в элюате;
$y_ф$ — концентрация $HCit^{2-}$ в элюате;
$z_ф$ — концентрация Cit^{3-} в элюате;
$H_ф$ — общая концентрация замещающегося водорода в элюате;
$H_ф^+$ — концентрация иона водорода в элюате;
$Ln_ф$ — общая концентрация р. з. элемента (все виды ионов) в элюате;
$U_ф$ — концентрация иона $LnCit_2^{3-}$ в элюате;
$V_ф$ — концентрация иона $HLnCit_2^{2-}$ в элюате;
$P_ф$ — концентрация $LnCitOH^-$ в элюате;
$Ln_ф^{3+}$ — концентрация иона р. з. элемента в элюате;
$A_с$ — концентрация иона аммония в ионите;
$Ln_с$ — концентрация иона р. з. элемента в ионите;
$H_с$ — концентрация иона водорода в ионите;
Q — общая емкость ионита (*экв кг* воздушносухого ионита);
$K_т$ — константа термодинамического равновесия;
F—отношение коэффициентов активности;
$K_к$—кажущаяся константа равновесия.

В характеристику состава элюата—фильтрата входит восемь неизвестных концентраций, и для него можно составить семь независимых уравнений.

В условиях элюирования цитрат-ионы не сорбируются смолой, поэтому общие количества цитрата, поступающего в колонну с элюантом и уходящего из колонны с элюатом, равны, то есть

$$L_э = x_ф + y_ф + z_ф + 2U_ф + 2V_ф + P_ф. \qquad (1)$$

В то же время количество замещающегося водорода, уходящего из колонны, равно количеству замещающегося водорода, поступающего в колонну, исключая количество сорбируемого и десорбируемого водорода смолой-ионитом, то есть

$$H_\Phi = 2x_\Phi + y_\Phi + V_\Phi - P_\Phi (+ H_\Phi^+). \qquad (2)$$

Общее количество р. з. элемента в фильтрате является суммой всех видов ионов, причем концентрацией свободных ионов Ln^{3+} можно пренебречь:

$$Ln_\Phi = U_\Phi + V_\Phi + P_\Phi (+ Ln_\Phi^{3-}). \qquad (3)$$

Константа равновесия $H_2Cit^- \rightleftarrows HCit^{2-} + H^+$, выраженная через активности, будет $K_2 = \dfrac{a_{H^+} \cdot a_{HCit^{2-}}}{a_{H_2Cit^-}}$

и кажущаяся константа

$$K_{к2} = \frac{\gamma_{H_2Cit^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{HCit^{2-}}} \cdot K_2 = F_2 K_2 = \frac{H_\Phi^+ \cdot y_\Phi}{x_\Phi} = \frac{[H_\Phi^+]^2 \cdot z_\Phi}{x_\Phi \cdot K_{к3}}. \qquad (4)$$

константа равновесия $HCit^{2-} \rightleftarrows H^+ + Cit^{3-}$ будет

$$K_{к3} = F_3 K_3 = \frac{H_\Phi^+ \cdot z_\Phi}{y_\Phi}; \qquad (5)$$

константа равновесия $HLn\,Cit_2^{2-} \rightleftarrows H^+ + Ln\,Cit_2^{3-}$ будет

$$K_{к5} = F_5 K_5 = \frac{H_\Phi^+ \cdot U_\Phi}{v_\Phi} = \frac{H_\Phi^+ \cdot Ln_\Phi^{3+} \cdot z_\Phi^2}{v_\Phi \cdot K_{к4}}; \qquad (6)$$

константа равновесия $Ln\,Cit_2^{3-} \rightleftarrows Ln^{3+} + 2\,Cit^{3-}$ будет

$$K_{к4} = F_4 K_4 = \frac{Ln_\Phi^{3+} \cdot z_\Phi^2}{U_\Phi}; \qquad (6а)$$

ионы $LnCit_2^{3-}$ при высоких значениях pH могут гидролизоваться с образованием ионов $LnCitOH^-$ при обычных условиях элюирования, и будет иметь место равновесие $LnCit_2^{3-} + H_2O \rightleftarrows LnCitOH^- + H^+ + Cit^{3-}$, для которого константа равновесия может быть выражена следующим образом:

$$K_{к6} = F_6 K_6 = \frac{P_\Phi \cdot H_\Phi^+ \cdot z_\Phi}{U_\Phi}. \qquad (7)$$

В случае систем неодима $K_{к5} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $K_{к6} = 2 \cdot 10^{-11}$ [328].

Если в уравнение (1) подставить значения из уравнения (4)—(7), получится выражение

$$L_э = \left[\frac{(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + \frac{H_ф^+}{K_{к3}} + 1\right] z_ф + \left[2 + 2\frac{H_ф^+}{K_{к5}} + \frac{K_{к6}}{H_ф^+\cdot z_ф}\right] U_ф, \quad (8)$$

Из уравнения (1) и уравнений (3)—(5) может быть получено выражение

$$L_э - 2\,Ln_ф = \left[\frac{(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + \frac{H_ф^+}{K_{к3}} + 1\right] z_ф - P_ф. \quad (9)$$

Путем подстановок могут быть получены также уравнения

$$H_ф = \left[\frac{2(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}}\right] z + \left[\frac{H_ф}{K_{к5}} + \frac{K_{к6}}{H_ф^+\cdot z_ф}\right] U_ф =$$

$$= \left[\frac{2(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + \frac{H_ф^+}{K_{к3}}\right] z_ф + v_ф - P_ф \quad (10)$$

и

$$A_э = 3L_э - H_ф = \left[\frac{(H_ф^+)}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + 2\frac{H_ф^+}{K_{к3}} + 3\right] + \left[6 + 5\frac{H_ф^+}{K_{к5}} + 4\frac{K_{к6}}{H_ф^+\cdot z_ф}\right] U_ф. \quad (11)$$

Наконец, при перегруппировке уравнений (8) и (11), а также при делении одного уравнения на другое имеем:

$$\frac{A_э - \left[\frac{(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + 2\frac{H_ф^+}{K_{к3}} + 3\right] z_ф}{L_э - \left[\frac{(H_ф^+)^2}{K_{к2}\cdot K_{к3}} + \frac{H_ф^+}{K_{к3}} + 1\right] z_ф} = \frac{\left[6 + 5\frac{H_ф}{K_{к5}} + 4\frac{K_{к6}}{H_ф^+ z_ф}\right]}{\left[2 + 2\frac{H_ф^+}{K_{к5}} + \frac{K_{к6}}{H_ф^+ z_ф}\right]}. \quad (12)$$

В уравнении (12) независимые переменные $H_ф^+$ и $Z_ф$, величины $A_ф$ и $L_э$ определяются составом элюанта, которым питается колонна. Так как в каждом элюанте можно определить $A_ф$, $Ln_ф$, $H_ф^+$, то величины $K_{к5}$ и $K_{к6}$ могут быть вычислены для любого опыта.

Основным уравнением электронейтральности является баланс положительных и отрицательных зарядов ионов:

$$A_ф + 3\,Ln_ф^{3+}(+H_ф^+) = x_ф + 2y_ф + 3z_ф + 3U_ф + 2V_ф + P_ф. \quad (13)$$

Комбинированием уравнений (1)—(13) может быть получено $A_ф = 3L_э - 3Ln_ф - H_ф$. В то же время баланс зарядов для элюанта соответствует $3L_э - [H_э - F_э] = A_э$, $H_э - F_э = H_ф$ и $3L_э - H_ф = A_ф$.

Объединяя уравнения, можно получить выражение

$$A_э = A_ф + 3Ln_ф. \qquad (14)$$

Это уравнение показывает, что при любой концентрации иона аммония в элюанте она равна общему числу эквивалентов ионов р. з. элемента и аммония в элюате—фильтрате. Оно также показывает, что в колонне сорбированного смолой замещающегося водорода так мало, что им можно пренебрегать.

Для состояния смолы в среде элюанта с используемой концентрацией р. з. элемента, иона аммония и иона водорода может быть составлено уравнение материального баланса или электрической нейтральности следующего вида:

$$Q = 3Ln_c + A_c + H_c. \qquad (15)$$

Состояние равновесия в системе раствор—смола можно характеризовать тремя уравнениями

$$H_c^+ + NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_{4c}^+,$$

$$K_{к7} = \frac{f_{NH4c} \cdot \gamma_{H+}}{\gamma_{NH4}^+ \cdot f H_c^+} K_7 = F_7 K_7 = \frac{A_c \cdot H_ф^+}{A_ф \cdot H_c}; \qquad (16)$$

$$3H^+ + Ln_c^{3+} \rightleftarrows Ln^{3+} + 3H_c^+,$$

$$K_{к8} = F_8 K_8 = \frac{H_c^3 \cdot Ln_ф}{(H_ф^+)^3 Ln_c}; \qquad (17)$$

$$3NH_4^+ + Ln_c^{3+} \rightleftarrows Ln^{3+} + 3NH_{4c}^+,$$

$$K_{к9} = F_9 K_9 = \frac{A_c^3 \cdot Ln_ф}{A_ф \cdot Ln_c}. \qquad (18)$$

Эти уравнения показывают, что состояние равновесия в данной системе определяется двумя независимыми уравнениями, так как третье может быть получено из двух других.

Равновесие между раствором и смолой определяется, прежде всего, равновесием эквивалентов, то есть условием, когда эквивалентные доли ионов водорода, аммония и р. з. элементов в смоле в пределах равновесной полосы, для которой действительно это равновесие, равны соответственно эквивалентным долям ионов водорода, аммония и р. з. элемента в фильтрате, находящемся в со-

прикосновении с данным слоем смолы. При условии эквивалентного равновесия действительны уравнения

$$\alpha = \frac{Ln_c}{Ln_\phi} = \frac{A_c}{A_\phi} = \frac{H_c}{H_\phi^+} \qquad (19)$$

$$\alpha = \frac{\Sigma R}{\Sigma S} = \frac{Q}{A_э}, \qquad (20)$$

где ΣR—общее число эквивалентов катионов на 1 *кг* воздушно сухого ионита и $\Sigma S = H_\phi^+ + A_\phi + 3Ln_\phi$, то есть соответствует общему числу эквивалентов ионов, способных к обмену с 1 *л* элюата—фильтрата. Уравнение (19) вытекает из определения равновесной полосы, тогда как уравнение (20) может быть получено следующим образом. Так как

$$3Ln_c + A_c + H_c = \Sigma R = Q = \alpha(H_\phi^+ + A_\phi + 3Ln_\phi) = \alpha \Sigma S = \alpha A_э, \qquad (21)$$

то $\alpha = \frac{\Sigma R}{\Sigma S} = \frac{Q}{A_э}$.

Для всей системы при элюировании лимонной кислотой имеется 11 неизвестных и 11 независимых уравнений.

Кроме уравнений (19) и (20), очень важным уравнением является также полученное из уравнений (3), (6), (7), (18) и (19) выражение для константы равновесия:

$$K = K_{кд} \cdot K_{кд} \cdot Q^2 = A_э^2 Z_\phi \left(1 + \frac{H_\phi^+}{K_{кs}} + \frac{K_{кв}}{H_\phi Z_p}\right) \qquad (22)$$

Значения H_ϕ и Z_ϕ могут быть найдены при совместном решении уравнений (12) и (22). Все кажущиеся константы вышеприведенных уравнений могут быть найдены, если подставить в эти уравнения экспериментально найденные величины.

Наконец, следует остановиться на исследовании Лаврухиной [378], которая еще в 1954 г. на примере иттрия показала, что положение и характер пиков на кривой элюирования зависит от концентрации элементов. Такое изменение положения пиков на кривой элюирования с изменением элюируемых элементов она объясняет следующим образом [379]. Разделение р. з. элементов на катионитах с использованием реагентов, которые образуют с ними ацидокомплексы, зависит от константы равновесия, установившегося в элюирующем растворе $Ln^{3+} + mR^{-n} \rightleftarrows [LnRm]^{3-mn}$, где Ln^{3+} — р. з. ион, R^{-n} — адденд в виде кислотного остатка (аниона).

При наличии малых (ультраколичеств) р. з. элементов это равновесие будет сдвинуто вправо, так как концентрация адденда велика относительно концентрации иона-комплексообразователя. Сдвиг равновесия вправо увеличивает концентрацию ацидокомплекса и соответственно уменьшает концентрацию свободных ионов р. з. элементов (Ln^{3+}), что приводит к быстрому продвижению р. з. элемента вниз по колонне. Увеличение скорости движения индикаторных количеств р. з. элементов по колонне находится в согла-

сии с соотношением, приведенным Синявиным и Тихоновой [382]

$$C_{зоны} = U_{раст.}\,\alpha,$$

где $C_{зоны}$ — скорость прохождения зоны р. з. элемента, $V_{раст.}$ — объем раствора и

$$\alpha = \frac{[(LnRm)^{3-mn}]}{[Ln^{3+}] + [(LnRm)^{3-nm}]};$$

то есть соответствующей доле р. з. элемента в ацидокомплексе.

При сдвиге указанного равновесия вправо увеличивается величина α, и происходит увеличение скорости движения элемента по колонне. Увеличение скорости элюирования способствует уменьшению ширины пиков. Наблюдаемое уменьшение концентрации несвязанных кислотных остатков—анионов в ацидокомплекс приводит к увеличению пиков в случае больших количеств разделяемых р. з. элементов, но не имеет места при индикаторных (ультрамалых) концентрациях. По Лаврухиной [169, 378] форма и положение пиков на кривой элюирования зависят от количеств р. з. элементов.

Элюирование следов, микро-и макроколичеств р. з. элементов. Устройство колонны и методы контроля за ходом избирательного ионообменного процесса зависят от разделяемых количеств и от температуры, хотя разница в закономерностях хода процесса почти совершенно отсутствует.

А. Разделение р. з. элементов в количестве следов [228—230]. Исследование производилось на материале, получаемом при радиоактивном распаде урана или при облучении малых количеств соединений р. з. элементов потоком нейтронов, что приводило к образованию их радиоактивных изотопов.

Аппарат для разделения р. з. элементов в количестве следов представлен на рис. 50. Основная часть его — стеклянная трубка — колонна *А*, наполненная ионообменной смолой. Один конец колонны соединен с сосудом *Е*, содержащим избиратель — элюант, другой — с сосудом *Д*, в котором собирали отдельные фракции элюата. На дно колонны перед ее заполнением смолой вставляли тампон *В* из стеклянной ваты или волоса, и после заполнения — такой же тампон *С*. Длина колонны определяется отдельным экспериментом и колеблется от 60 *см* до нескольких метров, диаметр — от долей до 1 *см*. Для заполнения колонны употреблялась смола с величиной зерна от 40 — 60 до 270—325 *меш*. Когда колонна заполнена смолой, через нее из сосуда пропускалась вода, чтобы удалить мелкие частицы, пропускаемые тампоном. Затем для приведения смолы в рабочее состояние через ее слой пропускали в течение 30 мин. 5%-ный раствор HCl и 20%-ный

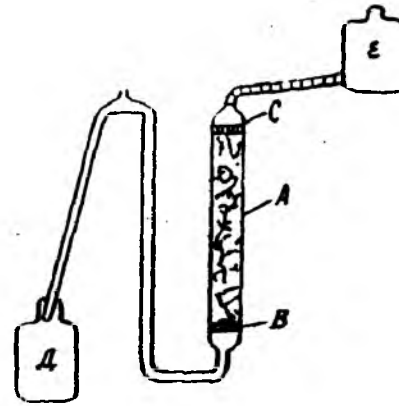


Рис. 50. Аппарат для разделения р. з. элементов в количестве следов.

раствор NaCl или 10%-ный раствор NH_4Cl, повторяя эту операцию два-три раза, и заканчивали, после кислотной обработки, промыванием водой.

После этого смесь р. з. элементов в виде разбавленного раствора хлоридов пропускали через колонну. Для ввода этого раствора в верхней части некоторых колонн была устроена дополнительная подводящая трубка с краном и воронкой.

Высота абсорбционной полосы при этой методике равна приблизительно 2 *см* на каждые 100 *мг* р. з. элемента при поперечном сечении в 1 $см^2$.

Процесс элюирования был осуществлен пропусканием через колонну лимоннокислого буферного раствора, который приготовляли растворением 50 *г* кристаллов моногидрата лимонной кислоты в 1 *л* дистиллированной воды. Для получения буферного раствора с определенным pH к нему прибавляли концентрированный раствор аммиака. Чем меньше концентрация буферного раствора, тем труднее получить определенное значение pH.

Избиратель-элюант пропускали через колонну со скоростью 0,1—0,4 $мл/см^2$ *мин*. Раствор, вытекающий из колонны, собирали порциями в сосуд *Д*, из них периодически отбирали аликвотные части и определяли радиоактивность с помощью торцового счетчика Гейгера-Мюллера. Для этого аликвотную часть фракции элюата помещали в цилиндрическую фарфоровую капсулу диаметром 35 *мм* и высотой 12 *мм*, прибавляли столько 5%-ного буферного раствора лимонной кислоты, чтобы общий объем был равен 5 *мл*. При выпаривании цитраты образовали однородный слой на дне тарелочки, и во всех случаях наблюдалась постоянная величина самопоглощения. Пробы различных фракций для определения в них содержания р. з. элементов сравнивались со стандартами, приготовленными таким же способом.

Рассмотрим элюирование смеси радиоизотопов Pr^{143} и Ce^{141}. Pr^{143} обладает β-излучением и периодом полураспада 13,8 дней, а Ce^{141} — β- и γ-излучением с периодом полураспада 28 дней.

Прежде всего строятся абсорбционные кривые для чистых радиоизотопов, получаемые определением активности при накрывании стандартов алюминиевыми поглотителями различной толщины. Абсорбционные кривые показаны для Pr^{143} на рис. 51 и для Ce^{141} — на рис. 52. Как видно, оба изотопа отличаются друг от друга по ходу изменения активности β-лучей; кроме того, Ce^{141} обладает γ-излучением, а Pr^{143} — нет.

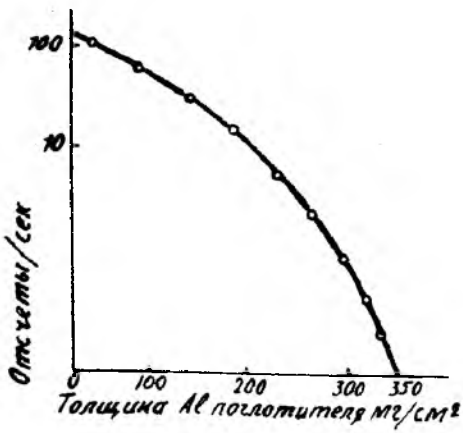


Рис. 51. Абсорбционная кривая Pr^{143}.

Обнаружение γ-излучения в предполагаемом чистом образце Pr^{143} при покрытии его алюминиевым поглотителем 350 $мг/см^2$ (больше чем диапазон действия β-лучей Pr^{148}) доказывает наличие Ce^{141}. Наличие празеодима в церии обнаруживается накрыванием образцов алюминиевыми поглотителями 350 $мг/см$ и 140 $мг/см^2$ (последний за диапазоном β-лучей Ce^{141}, но внутри действия β-лучей Pr). Если подсчеты отличаются на 10—11%, то празеодим, ве-

роятно, присутствует. Таким образом может быть установлена чистота образцов качественно. Для количественных представлений о процентном содержании каждой составной части необходимо получать еще два отчета внутри хода абсорбционной кривой β-лучей, например, без поглотителя и с алюминиевым поглотителем 40 *мг/см²*. Указанные четыре отсчета наносятся в систему координат с теми же осями, что и на рис. 51 и 52, то же — на полулогарифмическую бумагу.

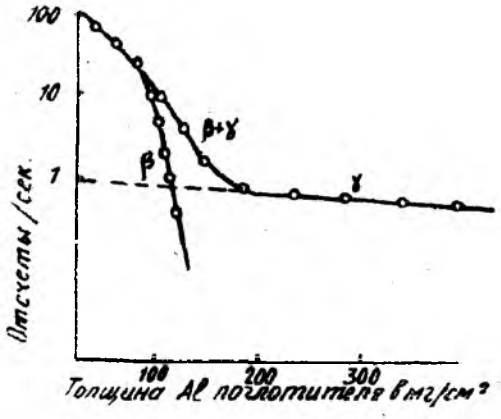


Рис. 52. Абсолютная кривая Ce^{141}.

Гамма-кривая Ce^{141} чертится от точки 350 *мг/см²* до оси ординат, как показано на рис. 53. Затем отсчитывают по этой кривой значение при 140 *мг/см²* и вычитают из общего значения, полученного с этим поглотителем. Разность, нанесенная на рис. 53, дает точку *A*. β-кривая Pr^{143} пройдет через эту точку к оси ординат с наклоном, как на рис. 51. Значения β-активности Pr^{143} и γ-активности Ce^{141} без поглотителя и с поглотителем 40 *мг/см²*, взятые по соответствующим кривым, вычитаются из общего показания через эти абсорберы, чтобы определить значения, относящиеся к β-активности Ce^{141}. Наклон кривой, проведенной через эти две точки, должен быть равен наклону β-кривой Ce^{141}, как на рис. 52. Количественное выражение в процентах составной части получается сравнением значений β-активности Pr^{143} и Ce^{141} без поглотителя.

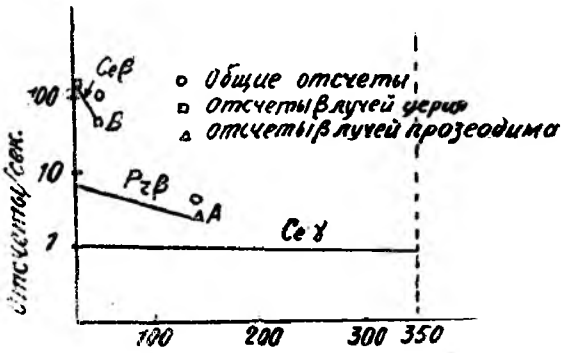


Рис. 53. Графический анализ смеси Ce^{141} и Pr^{143}

Метод дает приблизительные результаты. Он более точен, если содержание одной из частей обусловливает не менее 5% общей радиоактивности. Качественно обнаруживается 1% примеси Pr в Ce или Ce в Pr.

Описано исследование разделения по данной методике получающихся при делении урана Y, Ce, La, Pr, Nd, Pm и Eu. Рядом опытов прежде всего была выяснена возможность разделения изотопов Y^{91} с периодом полураспада 57 дней и Ce^{141}, охарактеризованного выше. Значительное влияние на элюирование их оказывает изменение pH избирателя—элюанта. На рис. 54 [239] и рис. 55 [239] показаны кривые избирания этих изотопов в зависимости от pH избирателя. Они получены на экспериментальной

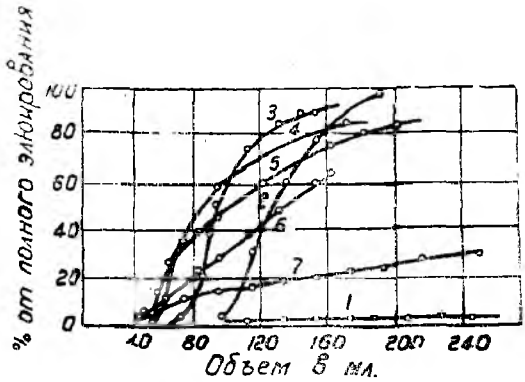


Рис. 54. Элюирование радиоактивного Y^{91} 2%-ным цитратным раствором.

Кривая	1	2	3	4	5	6	7
pH	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,5	8,0

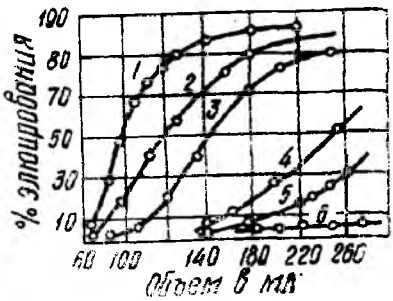


Рис. 55. Элюирование 5%-ным цитратным раствором $Ce^{141,143}$ и Y^{91} при различных pH

Кривая	Элемент	pH
1	Y	2,85
2	Ce	3,00
3	Y	2,75
4	Y	2,70
5	Ce	2,90
7	Ce	2,80

колонне, заполненной амберлитом IR-1 с размером зерна 40—60 *меш*, слоем в 10 *см* и поперечным сечением 1 $см^2$. Повышение

pH избирателя—элюанта от 2,7 до 4 для Y и от 2,7 до 3,0 для Ce приводит к более крутой кривой элюирования. Крутизна подъема кривых элюирования, особенно для церия, в значительной степени зависит от концентрации элюанта, что можно видеть по рис. 56 [230], данные которого получены на колонне в 60 *см* высотой и 1 *см* диаметром, заполненной смолой амберлит IR-1. Так как 5%-ный раствор давал удовлетворительные результаты, его использование наиболее выгодно.

На рис. 57 [230] приводятся кривые элюирования отдельно следов Ce и Y при pH 2,74 и линейной скорости течения 3 *см*

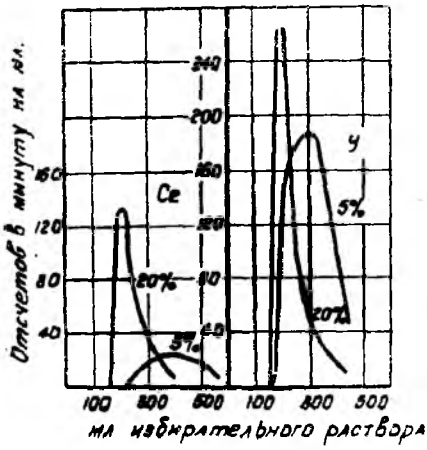


Рис. 56. Элюирование радиоизотопов церия и иттрия с помощью 5-и 20%-ного раствора лимонной кислоты.

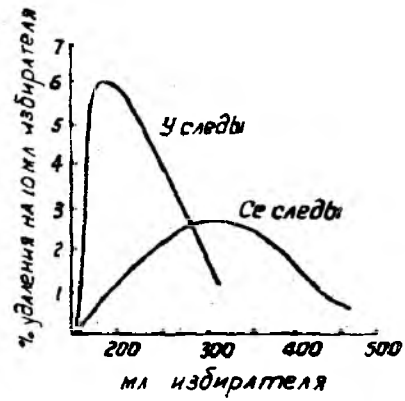


Рис. 57. Кривые элюирования радиоизотопов церия и иттрия в индикаторных количествах.

в минуту в колонне, заполненной смолой амберлит IR-1 слоем в 160 *см* и 1 *см* в диаметре. Они указывают, что иттрий вымывается много быстрее, чем церий при тех же условиях.

На рис. 58 [239] приведены кривые элюирования следов Y, Pm, Nd и Pr, полученные на колонне, заполненной смолой амберлитом IR-1 кислотной формы, размером зерна в 100 *меш*, с высотой слоя 125 *см* и поперечным сечением 1 $см^2$ элюант-избиратель — 4,75%-ная лимонная кислота, доведенная раствором аммиака до pH 2,75 при скорости течения 1—2 *мл/мин.* и на рис. 59 [239] — кривые элюирования Y, Nd, Eu, Pr, Ce, La, полученные на колонне, заполненной смолой амберлит IR-1 кислотной формы, размером зерна 40—60 *меш*, слоем в 12,5 *см* и поперечным сечением 0,75 $см^2$, при элюировании 5%-ным раствором лимонной кислоты, доведенным водным раствором аммиака до pH 2,74—2,95, при скорости течения 1 $мл/см^2мин$.

Б. Разделение микро- и макроколичеств легких р. з. элементов. Методика проведения разделения на ионооб-

менных колоннах однотипна с описанной для следов. Контроль за ходом разделения осуществляется регистрацией активности радиоактивных изотопов, спектрографическими, спектрофотометрическими и в возможных случаях обычными аналитическими методами для определения макроколичеств.

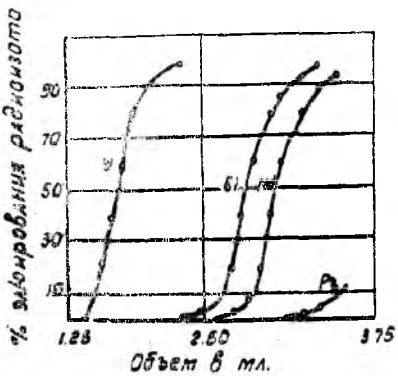


Рис. 58. Кривые элюирования иттрия, прометия, неодима и празеодима.

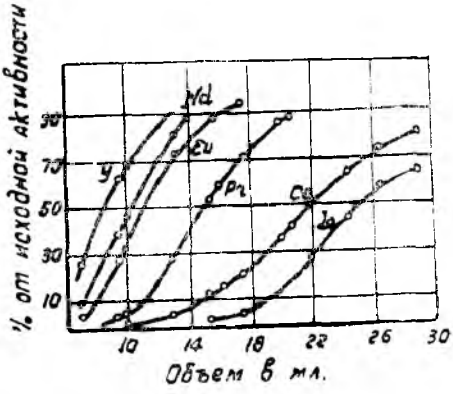


Рис. 59. Элюирование радиоизотопов р. з. элементов 5%-ным раствором цитрата.

Разделение церия и иттрия. Макроколичества церия и иттрия разделяются совершенно однотипно разделению следов и несколько лучше, как это ясно видно из табл. 33.

Таблица 33

Сравнение процессов элюирования смеси следов иттрия и церия и их макроколичеств [230]

Процент избираемого иттрия	Отношение Y/Ce в элюате	
	при разделении следов	при разделении макроколичеств
10	5,0	—
20	4,0	42
30	3,7	30
50	2,6	8,3
70	1,9	3,7

Данные табл. 33 получены при проведении операции в колонне диаметром 16 *мм* и высотой 190 *см* при pH 2,6 с использованием смеси 250 *мг* Ce_2O_3 и 250 *мг* Y_2O_3. Большее количество иттрия из этой смеси согласно рис. 60 (около 98,5%) выделяется при pH 2,60 [230]. Достаточно большой (60%) выход иттрия по-

лучается при отделении его от церия даже из смеси в отношении 1:25. Кривые элюирования смеси Y и Ce в соотношении 1:25 представлены на рис. 60. Они получены на указанной выше колонне при исходной смеси 10 *мг* Y и 230 *мг* Ce, при использовании в качестве элюанта-избирателя цитратного буферного раствора с pH 2,77 и при скорости течения раствора — 5 *см/мин*.

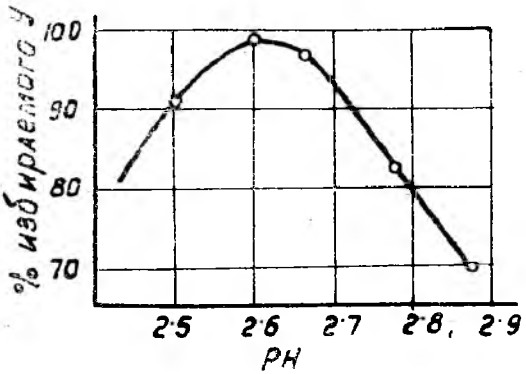


Рис. 60. Влияние pH на элюирование иттрия.

Разделение неодима и празеодима. Выделение неодима из смесей с празеодимом в значительной степени зависит от pH избирателя. При проведении разделения на колонне диаметром 16 *мм* и высотой 175 *см*, при скорости течения 5—6 *см/мин*, лучшие результаты получаются при меньших значениях pH, то есть в пределах 2,5—2,6 (см. рис. 62).

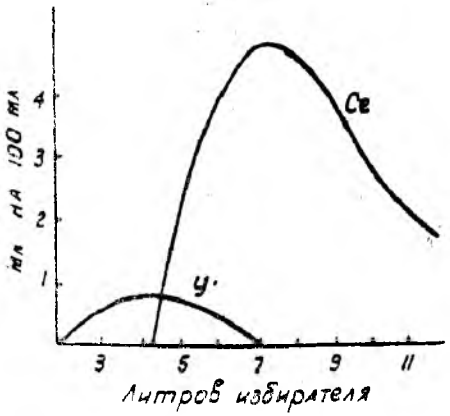


Рис. 61. Выделение малых количеств иттрия в присутствии больших количеств церия.

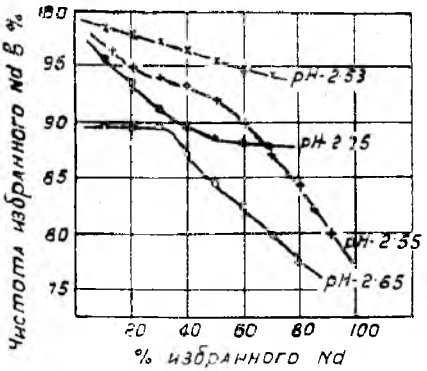


Рис. 62. Влияние pH на разделение празеодима и неодима.

Эффективность разделения зависит также от веса исходной пробы. Данные табл. 34 получены при использовании 4 колонн, каждая 16 *мм* диаметром и 170—180 *см* высотой слоя смолы ам-

берлит IR-1, при избирателе—цитратном растворе с pH 2,65 и скорости течения 6 *см/мин*, при составе исходной смеси 83% Nd и 17% Pr. Из этих данных следует, что увеличение веса пробы на 1 $см^2$ поперечного сечения слоя адсорбента ведет к уменьшению эффективно действующего слоя, уменьшает холостой проскок избирателя-элюанта и увеличивает содержание р. з. элемента в максимуме кривой элюирования, что подтверждается данными табл. 35, которые получены при разделении смеси 56,6% Nd и 43,4% Pr на колонне 16 *мм* диаметром и 350 *см* длиной, с использованием цитратного избирателя с pH 2,66, и при скорости течения по колонне 6 *см/мин*.

Таблица 34

Зависимость слоя ионообменника от величины пробы

Колонна	Вес пробы, $г/см^2$	Общая длина слоя, *см*	Адсорбционная полоса, *см*	Длина эффективного слоя, *см*
1	0,238	178	8,9	170
2	0,476	173	19	154
3	0,953	168	35–38	131
4	1,906	168	68–71	100

Таблица 35

Влияние величины пробы на проскок холостого объема избирателя

Колонна	Вес пробы, $г/см^2$	Общая длина слоя, *см*	Эффективная длина слоя, *см*	Холостой проскок, *л*	Ln_2O_3 в максимуме, *мг/л*
1	0,254	361	353	22,8	23
2	0,509	354	336	15,1	77
3	1,018	353	315	11,7	199
4	2,036	344	274	9,9	488

Удлинение колонны увеличивает выход более чистого препарата. В табл. 36 приводятся результаты двух серий опытов. Первая серия опытов относится к разделению 1 *г* смеси 56,6% Nd и 43,4% Pr на двух колоннах диаметром 16 *мм* при использовании цитратного избирателя с pH 2,65 и скорости течения избирателя 6 *см/мин*. Во второй серии опытов использовалась смесь 79,5% Nd, 18% Pr и 2,5% Sm, и разделение проводилось на колоннах диаметром 49 *мм* при употреблении цитратного избирателя с pH 2,65

и скорости течения 5 *см/мин*. Для малой колонны были использованы 9 *г*, для большой — 49 *г* смеси окислов.

Таблица 36

Влияние длины колонны на чистоту извлекаемого неодима

% избираемого Nd	Серия I, % чистоты избираемого Nd		Серия II, % чистоты избираемого Nd	
	175 *см* колонна	350 *см* колонна	175 *см* колонна	350 *см* колонна
10	99,1	—	93,6	99,8
30	89,0	99,1	97,4	99,1
50	85,1	95,5	95,4	97,6
70	79,5	91,9	92,6	95,7
80	77,8	—	91,8	93,8

Возрастание скорости течения цитратного избирателя ведет к уменьшению максимума элюируемого количества и быстрому снижению чистоты получаемого неодима. При проведении опытов на колонне размером 175 × 16 *мм* с цитратным избирателем pH 2,65, с пробой весом 0,476 *г/см*^{2}, при скорости течения 3 *см/мин* максимум избираемого количества окиси достигал 372 *мг/л*; при 6 *см/мин* — 246 *мг/л* и при 12 *см/мин* — 182 *мг/л*. На рис. 63 при-

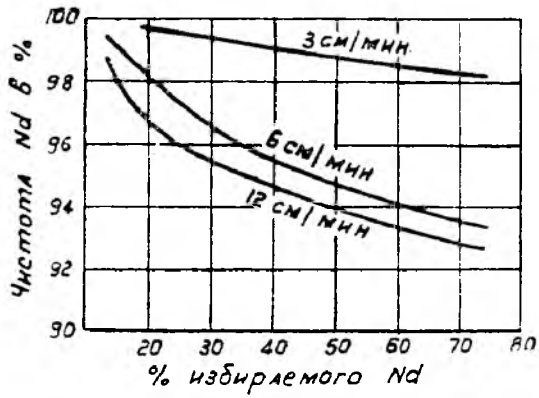


Рис. 63. Влияние скорости протекания элюанта на разделение празеодима и неодима.

водятся кривые, показывающие зависимость чистоты извлекаемого неодима от процента его избирания, полученные при указанных выше условиях. Но уменьшение скорости течения элюанта

приводит к увеличению затраты времени на операцию, что обычно бывает нежелательно при проведении ее в крупных масштабах.

Таким образом, на разделение неодима и празеодима влияет ряд факторов, с учетом которых был выявлен процент выхода неодима в зависимости от состава исходного материала. Навеску смеси 1,8 *г*, содержащую 98% Nd, разделяли с помощью двух колонн длиной по 175 *см* на две фракции. Одна фракция — 1,3 *г* окиси—после пропускания через вторую колонну содержала по анализу $<$ 0,1% Pr. При разделении смеси 50% Nd с 50% Pr выход чистого неодима, свободного от празеодима, составлял 22,5% и выход более 98%-ной чистоты—50%. При вторичном пропускании через колонну 98%-ного продукта был получен чистый неодим с 75% выходом, и его общий выход увеличивался до 37—40%. Как показали опыты, пропускание через одну колонну 50%-ной смеси ведет к увеличению концентрации неодима до 90% и более.

Для получения чистого празеодима использовались богатые этим элементом фракции. Эти фракции обрабатывались в колонне цитратным избирателем для удаления последних количеств неодима. Так, при употреблении 2,8 *г* окиси с 2% Nd получалось более чем 1,3 *г* окиси, содержащей $<$ 0,1% Nd при единичной операции элюирования. Несмотря на то, что получение богатых празеодимом фракций требовало многократного повторения операции элюирования, осуществление ее несравненно быстрее приводило к цели, чем все существующие до этого методы [231].

Таблица 37

Влияние pH на холостой проскок и общий объем избирателя-элюанта

pH	Холостой проскок избирателя, *л*	Общий объем избирателя, *л*
4,10	10,5	26,5
4,0	17,0	33,0
3,90	25,5	43,0

Опыты по применению в качестве избирателя — элюанта 0,5%-ного цитрата при работе с колонной, заполненной смолой амберлит IR-1, 1,16 *мм* диаметром и слоем смолы в 1,83 *м*, показали лучшие результаты при pH 3,9, хотя, как видно из табл. 37, уменьшение pH увеличивает холостой проскок цитратного избирателя и его используемый объем. Кривые избирания смеси Nd_2O_3 и Pr_6O_{11} при pH 3,9 приведены на рис. 64 [232]. Они показывают возможность эффективного разделения неодима и празеодима при использовании в качестве элюанта 0,5% раствора лимонной кислоты. При употреблении 1 *г* смеси, состоящей из 27% Pr_6O_{11} и 73% Nd_2O_3, получается 27,5% чистой Nd_2O_3 и 23,9% более чем 80%-ной чистоты

Pr_6O_{11}. По данным работы [364], элюирование протекает хорошо при скорости потока 0,5 *см/мин* и pH 3,8, но увеличение значения pH до 4,2—4,4 приводит также к отчетливому разделению и сокращает время на $^1/_3$.

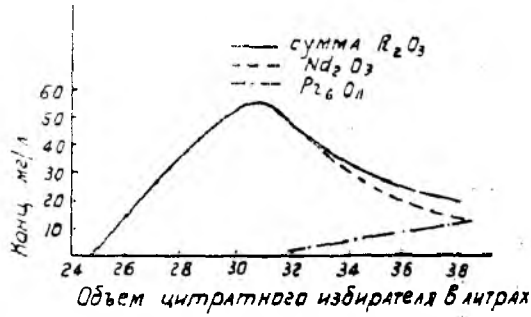


Рис. 64. Общая кривая элюирования при условиях процесса, близких к оптимальным

Разделение церия и празеодима. Удаление следов празеодима из церия, как и разделение их эквивалентных макроколичеств, при использовании колонны с ионообменной смолой происходит довольно легко. Удаление следов Pr^{143} из церия производилось на колонне, заполненной смолой дауэкс-50. Интересно отметить, что при пропускании избирателя в колонне сверху вниз и наоборот были получены различные результаты.

При направлении вниз струи избирателя—5%-ного буферного раствора цитрата с pH 3,10 со скоростью течения 0,19 *мл/см²мин*—при использовании кислотной формы смолы размером зерна 40—60 *меш*, слое 108 *см* высотой и 1,24 *см²* поперечного сечения кривые элюирования (рис. 65) празеодима и церия почти совпадают,

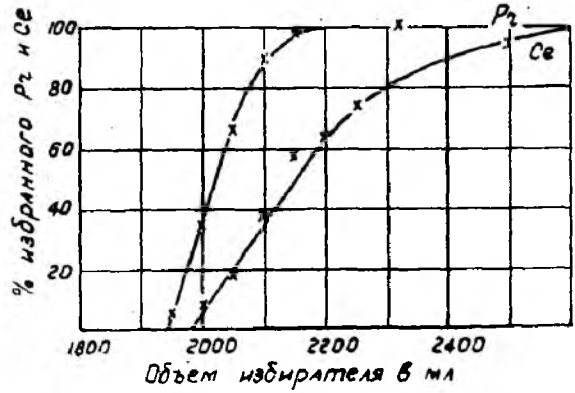


Рис. 65. Кривые элюирования празеодима и церия при движении элюанта вниз по колонне.

и разделить эти два элемента трудно. При направлении вверх струи элюанта—5%-ного раствора с pH 3, со скоростью течения 0,368 *мл/см²мин* — при использовании аммонийной формы смолы с величиной зерна 50—60 *меш*, при высоте слоя 120 *см* и поперечном сечении 0,5 *см²* кривые элюирования (рис. 66) раздвигаются, и происходит полное удаление следов празеодима из церия при потере последнего в количестве 10,1%. В результате одной операции 150 *мг* церия освобождается полностью от следов празеодима. Ряд

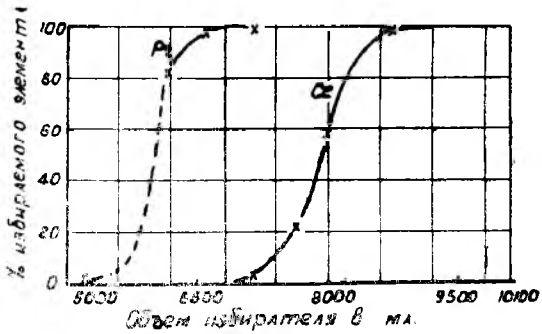


Рис. 66. Кривые элюирования празеодима и церия при движении элюанта вверх по колонне.

других опытов показал, что удаление следов иона от основной массы другого иона улучшается при потоке элюанта вверх, если ион, присутствующий в виде следов, избирается раньше иона основной массы. Макроколичества празеодима и церия разделяются почти количественно.

На рис. 67 даются кривые элюирования 15 *мг* Ce и 20 *мг* Pr (с 30% La), полученные с помощью колонны, заполненной смолой дауэкс-50 кислотной фор-

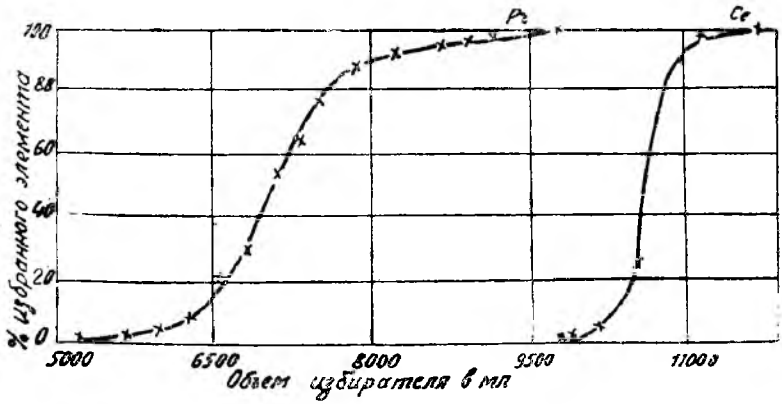


Рис. 67. Кривые элюирования празеодима и церия в количествах десятых долей грамма.

мы (величина зерна 40—60 *меш*, высота слоя смолы 108 *см*, поперечное сечение 1,24 *см²*) при использовании 5%-ного цитратного элюанта с pH 3,00 и для ко-

ечных фракций — 3,5. Скорость течения избирателя — 0,186 *мл/см²* *мин.* Выход чистого церия составлял 99,2% и чистого празеодима—99,8%.

На рис. 68 представлены кривые элюирования 10-кратных количеств празеодима и церия: 210 *мг* Ce^{3+} и 150 *мг* Pr^{3+}, полученные на колонне вышеуказанных размеров, заполненной смолой амберлит IR-1 аммонийной формы. В качестве избирателя использовался 5%-ный буферный раствор цитрата с pH 2,8—3,10. В этом случае выход чистого Pr составлял 99,5% и чистого церия—98,6%. В общих случаях объем элюанта, содержащий оба элемента, незначителен.

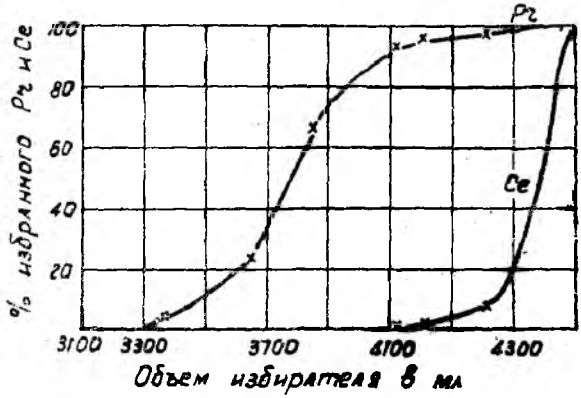


Рис. 68. Кривые элюирования празеодима и церия в количествах десятков миллиграммов.

Таким образом, разделение больших количеств церия и празеодима, несомненно, может быть проведено успешно.

Разделение церия, неодима и празеодима [228]. Отделение Ce, Pr, Nd друг от друга не встречает затруднений, как и отделение церия от празеодима. Также хорошо разделяются празеодим и неодим в присутствии церия.

На рис. 69 приведены кривые элюирования этих элементов: 93 *мг* Nd, 100 *мг* Pr и 80 *мг* Ce. Операция производилась на колонне с поперечным сече-

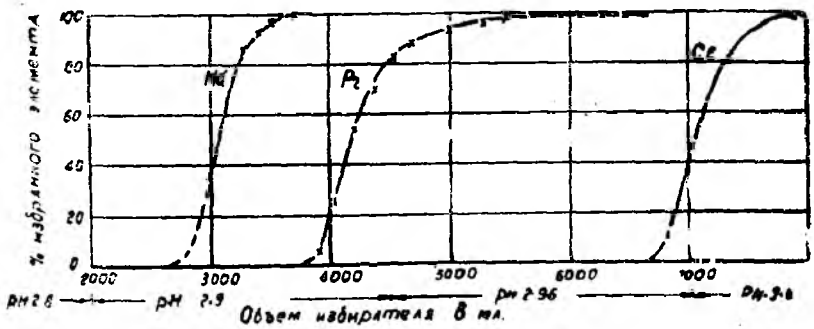


Рис. 69. Кривые элюирования неодима, празеодима и церия.

нием 0,5 *см²*, заполненной смолой дауэкс-50 аммонийной формы, размером зерна 60—80 *меш*, слоем в 122 *см*, при использовании 5%-ного раствора цитратно-

го избирателя с вариацией pH 2,8—3,6. В результате операции получено: чистого Nd — 85%, чистого Pr — 91% и чистого Ce — 88%.

Разделение неодима и самария [232]. Выделение чистого самария или неодима из их смесей с использованием 0,5% раствора цитратного избирателя единичной операцией не удается, так как кривые избирания в значительной части покрывают друг друга.

Для исследования этого вопроса была взята смесь 35% Sm_2O_3 и 65% Nd_2O_3 в количестве 0,9 *г*, которая растворялась в соляной кислоте и вводилась для адсорбции в колонну, заполненную смолой амберлит IR-1, высотой 71 *см* и диаметром 16 *мм* при скорости течения избирателя 3 *см/мин*. Попытка провести разделение указанным цитратным избирателем с pH 5,0 не привела к успешным результатам. Результаты разделения с избирателем pH 4,5 и 4,0 приведены на рис. 70, из которого следует, что даже при использовании избирателя с pH 4,0 могут быть получены лишь обогащенные самарием или неодимом окислы.

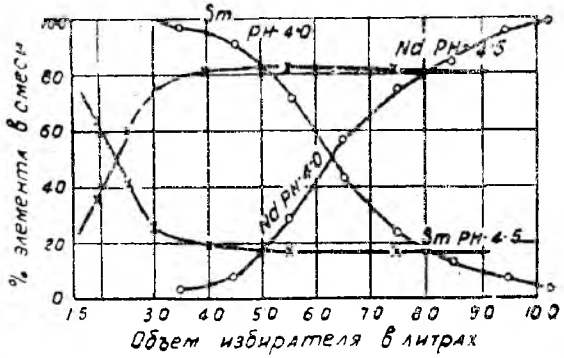


Рис. 70. Кривые элюирования смеси неодима и самария при различных pH.

Разделение неодима и самария элюированием лимонной кислотой возможно при употреблении бо́льшей концентрации избирателя, чем 0,5%, и при температурах около 100°C или удлинении колонны. Действительно, при элюировании в колонне с катионитом амберлит IR-1 в водородной форме 1%-ным раствором лимонной кислоты с добавкой 0,4% фенола с pH 3,85 со скоростью пропускания элюанта 100 *мл/час* удалось осуществить их разделение [331]. Успех элюирования зависел от скорости введения растворов при адсорбции. Наилучшие результаты имели место при медленном введении разделяемых солей в виде цитратов.

Попытки получения в полузаводском масштабе легких р. з. элементов (цериевой группы) [232]. Для полузаводского разделения легких р. з. элементов [232, 317] описано использование ионообменной смолы амберлит IR-1 (или амберлит IR-100) с применением 0,5%-ного (или 5%-ного) раствора цитратного избирателя с pH 3,9 и скоростью течения 0,5 *см/мин*. К избирателю для устойчивости добавлялся фенол в количестве, необходимом для получения 1% раствора.

Установка состояла из 24 вертикальных колонок и трубки пейрекс длиной 3 *м* и диаметром 10 *см*. Деревянные опоры их установлены таким образом, что-бы можно было собирать самотоком 45 *л* цитратного элюата. Верхние края колонн закрывались стандартными фланцами из стальных пластин 12 *мм* толщиной, между которыми и стеклом закладывался неопреновый прокладочный материал для создания герметичности соединений. Днища колонн прикрывались таким же образом; кроме того, между нижним концом колонны и фланцем между двумя прокладками вставляется удерживающая смолу сетка из монельметалла с отверстиями в 40 *меш*. Верхний фланец последующей колонны и нижний предыдущей соединялись неподвижной стальной трубкой 0,6 *см* в диаметре. Такие же трубки использовали для ввода раствора в первую колонну и для вывода раствора из колонн. Избирательный раствор из напорного бака, соединенного с главным хранилищем через центробежный насос, протекал по всем колоннам под силой тяжести. Для собирания элюата использовался мерный бачок.

После разгрузки смолой каждая колонна приводилась в рабочее состояние, что осуществлялось обработкой в перечисленном порядке следующими количествами 5%-ных растворов: каменной соли и цитрата (pH 5) — по 135 *л*, хлористого натрия — 90 *л*, соляной кислоты — 90 *л*, цитрата (pH 5) — 90 *л*, соляной кислоты — 90 *л* и дистиллированной воды — 20 *л*. Затем проводилась адсорбция ионов р. з. элементов из раствора хлоридов, вводимого в верхнюю часть первой колонны.

В качестве исходного вещества применяли карбонат неодима, содержащий 73,5% окисей р. з. элементов состава: 80,1% Nd_2O_3, 10,4% Sm_2O_3, 8,4% Pr_6O_{11} и 1% Gd_2O_3. Карбонат неодима превращали в хлорид и использовали для адсорбции. Рядом экспериментов было установлено, что разделение принципиально возможно при употреблении навески в 100 *г* окисей на каждую колонну.

Типичные кривые элюирования, полученные при работе указанной установки, даны на рис. 71 и 72. Кривая элюирования самария (рис. 71) лежит немного ниже общей кривой элюирования за счет присутствия тяжелых р. з. элементов и главным образом гадолиния. Приблизительный состав комбинированных фракций представлен в табл. 38.

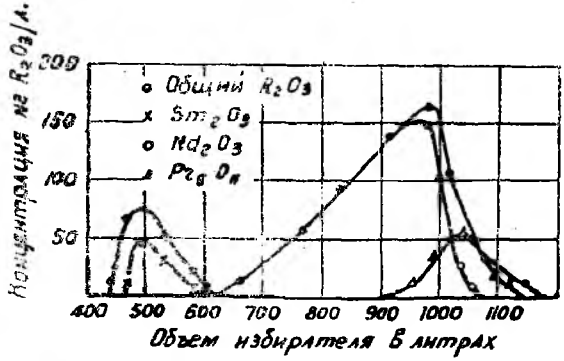


Рис. 71. Кривые элюирования смеси легких р. з. элементов.

Самарий-гадолиниевая фракция далее была разделена амальгамой натрия [240—242]. В результате этой операции получено

160 г Sm_2O_3 99,9%-ной чистоты, загрязненной 0.01% Eu_2O_3 и 0,05% CaO.

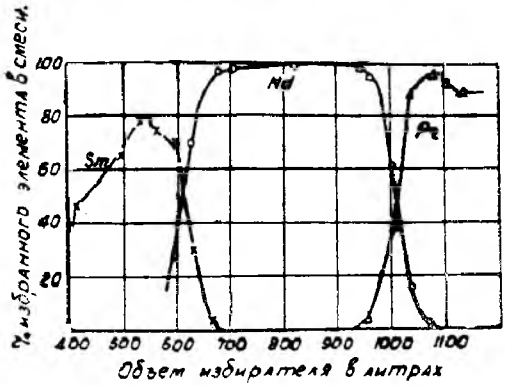


Рис. 72. Кривые элюирования празеодима, неодима и самария.

Таблица 38

Приблизительный состав фракций потока элюата

№ фракции	Приблизительный состав
1	50% Sm_2O_3, 30% Gd_2O_3
2	50% Sm_2O_3, 50% Nd_2O_3
3	2% Sm_2O_3, 98% Nd_2O_3
4	99,5% Nd_2O_3, 0,5% Sm_2O_3
5	99,9% Nd_2O_3, 0,05% Sm_2O_3, 0,1% Pr_6O_{11}
6	98% Nd_2O_3, 2% Pr_6O_{11}
7	90% Nd_2O_3, 10% Pr_6O_{11}
8	50% Nd_2O_3, 50% Pr_6O_{11}
9	90% Pr_6O_{11}, 10% Nd_2O_3
10	99% Pr_6O_{11}, 1% Nd_2O_3
Остаток	90% Pr_6O_{11}, 10% загрязнений окислов La, Ce и Ca.

Кроме того, на этой установке была сделана попытка разделения элементов, составляющих оксалат иттрия, содержащий по анализу (%): 15 Sm_2O_3, 24 Gd_2O_3, 1 Nd_2O_3, 1 Dy_2O_3, 90 Y_2O_3, а также смешанного оксалата (%): 10 CeO_2, 72 Nd_2O_3, 5 Sm_2O_3, 6Gd_2O_3, 15Y_2O_3, 3Dy_2O_3 0,2—0,5 Er_2O_3, 0,2—0,5 Ho_2O_3, 10SiO_2. Как видно из рис. 73, на данной установке разделение самария и гадолиния невозможно, так как кривые элюирования находятся друг над другом. Рис. 74 показывает ход кривых элюирования, полученных при разделении смешанного оксалата на описанной

установке. В результате операции получены чистые соли гадолиния (после операции восстановлением амальгамой натрия) и чистые соли иттрия, а также значительные количества эрбиевых и диспрозиевых фракций.

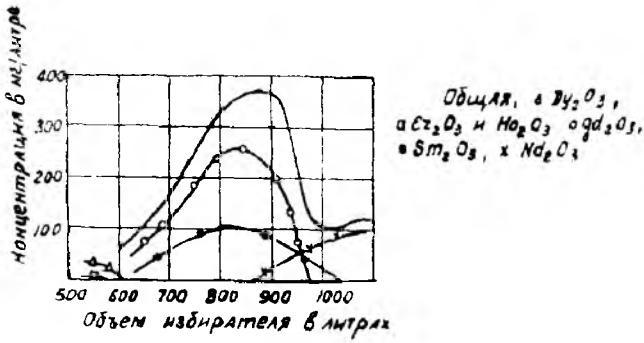


Рис 73. Кривые элюирования смеси р.з. элементов при pH 3,9.

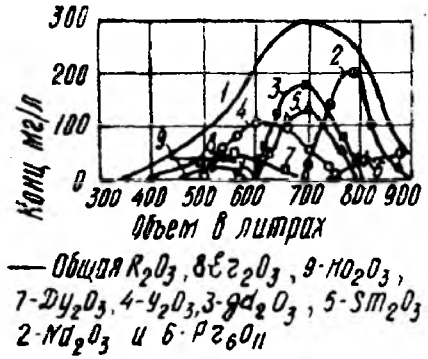


Рис. 74. Кривые элюирования при pH 3,9.

Описанный метод пригоден для разделения малых количеств и уступает другому методу, вымывание абсорбционного слоя р. з. элементов, по которому производится 0,1%-ным раствором лимонной кислоты с pH 5—8 [308, 311—313] (удобнее с pH 8, так как при этом повышается производительность колонны). Границы вымывания между полосами отдельных элементов четкие; зачастую образуются на некотором расстоянии отдаленные друг от друга полосы. По этому методу в Америке работала установка, насчитывающая до 45 колонн диаметром 15 *см* и до 100 колонн диаметром 10 *см*, высота слоя ионообменника в которых достигала 120 *см*. Колонны можно было загружать через 10—15 дней соединениями р. з. элементов до 22,6 *кг*. Элюант протекал

по колоннам самотоком. Р. з. элементы получались в таком состоянии, что могли быть выделены многие отдельные элементы 99—99,9%-ной чистоты при выходе 40—90%.

При элюировании смеси диспрозия, иттрия и тербия в колонне, заполненной смолой нальцит HCR, показано, что порядок элюирования зависит от концентрации раствора цитрата и его pH. С 1%-ным раствором цитрата при pH 5,8—6,1 иттрий элюируется между диспрозием и тербием, тогда как при элюировании 5%-ным раствором цитрата с pH 2,8 иттрий вымывается из колонны последним [316].

При получении 99,5%-ного кассиопея из его 85%-ного концентрата Рябчиков и Синявин [381] использовали 0,1%-ный раствор лимонной кислоты при pH 4,3. Значение pH элюанта было определено при наблюдении положения максимума активности по длине колонны с помощью γ-счетчика УР-4.

Разделение р. з. элементов при повышенных температурах [234]. При температурах, близких к комнатным (18—25°С), разделение лимоннокислым элюированием тяжелых р. з. элементов должно протекать особенно трудно. Последнее подтверждается данными Лищенко и Андреевой [326] по изотермам сорбции эрбия и иттербия на катионитах СДВ-3 и КУ-2 в аммонийной форме из 2%-ных растворов лимонной кислоты при pH 2,9 и 20°С. Изотермы сорбции указанных элементов располагаются близко одна от другой, что указывает на их трудную разделяемость.

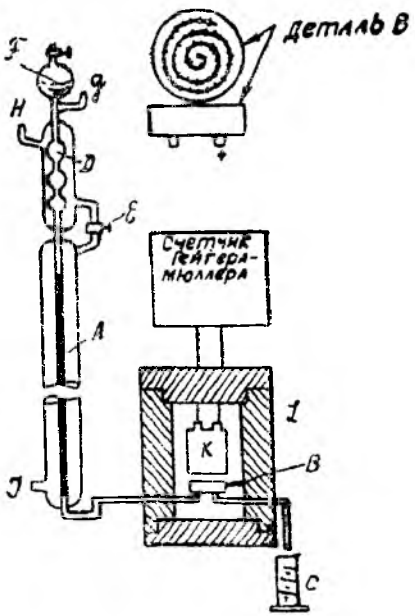


Рис. 75. Аппарат для разделения р. з. элементов при повышенных температурах.

Проведение избирательного ионообменного процесса наиболее эффективно при температурах, близких к кипению раствора цитратного избирателя, то есть около 100°С, так как с увеличением температуры края адсорбционных полос становятся более резкими.

Элюирование при температурах около 100°С было проведено на колонне специальной конструкции (см. рис. 75). Она состоит из трубки стекла пейрекс длиной 120 *см* и диаметром 6 *мм*, окруженной муфтой из стеклянной трубки большего диаметра для сохранения постоянства температуры путем циркуляции воды или пропускания водяного пара. Слой смолы удерживается тампоном из стеклянной ваты пейрекс, вставленным в нижнюю часть внутренней трубки на ее сетчатое дно.

Элюант или промывные воды, под собственным весом всегда уже подо-

гретые в резервуаре, входят в верхнюю часть конденсатора через вводную трубку *g*, текут через набивку из стеклянных шариков или стеклянной ваты, через слой понообменной смолы *A*, через счетную камеру *B* в сборник *C*.

Жидкость или пар, регулирующие температуру в конденсаторе и колонне, входят в муфту конденсатора по трубе *H*, проходят через клапан *E* перед входом в муфту колонны и выходят через выпускную трубку *I* внизу колонны.

Камера *B* представлят люситовый (разновидность пластмассы) цилиндрик 3,17 *см* диаметром и 1,27 *см* толщиной. На лицевой стороне этого цилиндра вырезан спиральный канал 0,79 *мм* шириной и 2,38 *мм* глубиной. Спиральный канал накрыт окном из слоя полистирола 3,2 *мг/см*^{2} с помощью клея амфенол. Два конца этого спирального канала переходят в отверстия, которые посредством нарезных ниппелей соединяются через трубку с остальной частью аппаратуры. Объем жидкости, вмещаемой в камеру, составлял 0,6 *мл*.

Операция избирательного ионообмена в описанной колонне производилась следующим образом. Около 1—2 *мл* раствора радиозотопов р. з. элементов (не более 3 *мг* Me_2O_3) в 1 N HCl или 5%-ной лимонной кислоте вводится через делительную воронку *F* посредством тонкой стеклянной трубки, имеющей на конце резиновую грушу, в самую верхнюю часть слоя адсорбента. Вода из делительной воронки при этом должна стекать в колонну. Введение таким образом раствора для адсорбции создает условия образования узкой полосы адсорбции с резкими нижними краями в верхней части адсорбционного слоя. Далее, избирательным цитратным раствором вытесняют воздух из конденсатора *D*, который находится при одинаковой температуре с колонной и служит для подогрева элюанта. Температура в конденсаторе регулируется клапаном *E* так, чтобы раствор слегка кипел. Этим достигалось удаление растворенного газа из раствора по всему слою. Удаляющийся газ собирается в делительную воронку *F*. Контроль за ходом разделения проводится измерением радиоактивности протекающего через камеру *B* раствора. Радиоактивность измерялась счетчиком Гейгера-Мюллера колокольного типа через тонкое слюдяное окошечко трубки *K*, которая вместе с камерой *B* помещалась в свинцовый домик *L* с толщиной стенок 2,5 *см*.

Таким образом можно было осуществить непрерывную запись радиоактивностей, выделяемых из слоя адсорбирующего вещества.

Время между импульсами обратно пропорционально активности раствора, находящегося в счетной камере *B*. Изменение во времени концентрации р. з. элементов в вытекающем избирателе выражалось обратными активностями, соответствующими промежутку времени в минутах на 640 импульсов, или числом импульсов в минуту.

Для контроля за элюированием подходящими являются изотопы, указанные в табл. 39.

Описанная выше установка была использована для выяснения возможности разделения р. з. элементов от лантана до кассиопея при 100°С. Применение ее целесообразно главным образом по отношению к тяжелым р. з. элементам, большинство которых в тех же условиях при температуре 20°С не разделяются.

Колонна заполнялась смолой дауэкс-50, с величиной зерна 270/325 *меш*, слоем 97 *см* и поперечным сечением 0,26 *см*^{2}, при скорости течения 1 *мл/см*^{2} *мин*. 5%-ного цитратного буфера с pH 3,20—3,25.

На рис. 76 представлена кривая изменения активности вытекающего элюата из колонны, в которой были адсорбированы облученные нейтронами смеси окисей Ср, Yb, Но и Tu по 0,1 *мг* каждой. Полосы Ср и Yb разделяются нерезко, вероятно, вследствие повышенного pH.

Более резкое разделение должно быть при pH 3,1 вместо 3,2. Элементы Tu, Y и Dy присутствуют, и как загрязнения Ср и Но. Кривая изменения активности рис. 77а относится к разделению

Таблица 39

Радиоактивные изотопы р. з. элементов, применяемые для контроля хроматографического разделения

Изотоп	Период полураспада	Макс. энергия в *Мэв*
Ce^{137}	3,4 часа	1,2
Yb^{177}	2,6 часа	1,3
Yb^{175}	4,2 дня	0,48
Tu^{170}	125 дней	1,9
Er^{171}	7,5 часа	1,6
Er^{169}	9,4 часа	0,33
Ho^{166}	27 часов	1,9
Y^{91}	65 часов	2,2
Dy^{165}	2,5 часа	0,2
Tb^{160}	72 дня	0,7
Tb^{161}	6,75 дня	0,52
$Gd^{159, 153}$	80 дней	0,7
Eu^{152}	9,2 часа	1,9
Sm^{153}	47 часов	0,8
Pm^{149}	47 часов	1,1
Nd^{147}	11 дней	0,9
Pr^{142}	19,3 часа	2,4
Ce^{141}	28 дней	0,6
La^{140}	40 часов	2,1

смеси окисей 0,1 *мг* Ho_2O_3 и по 1,0 *мг* окисей Dy и Gd, Eu, Sm. Десорбционный буфер в этом случае в течение первых 4450 мин. имел pH 3,25 и затем 3,33. Наконец, рис. 77 б относится к разделению смеси по 0,1 *мг* окиси Sm и Nd и по 0,1 *мг* окисей празеодима, церия и лантана, которые подвергались предварительно нейтронному облучению. Цитратный буфер имел в течение первых 1610 мин. pH 3,33 и в последующее время — 3,40. Высокое значение pH элюанта в этом случае обусловливает размытость пиков особенно для церия, а для лантана пик совершенно не проявляется.

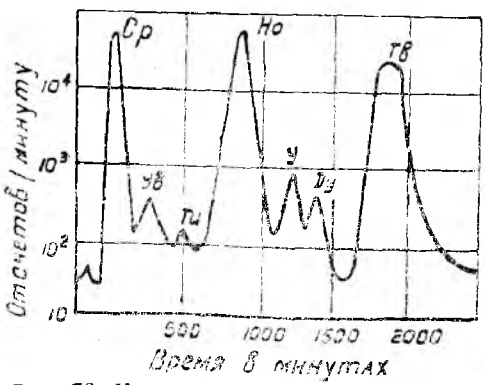


Рис. 76. Кривая изменения активности при элюировании смеси тяжелых р. з. элементов.

Обнаруживаемый по кривой европий присутствовал как загрязнение. Прометий получался в результате перехода Nd^{149} (1,7 часа) → Pm^{149} (47 часов) и обнаруживался так же отчетливо, как при исследовании продуктов деления урана таким же способом [236, 314, 315].

В аналогичной колонне диаметром 11,5 *мм* при температуре 75—85°C 5%-ной лимонной кислотой с 0,1% фенола были разде-

лены тулий, тербий и европий [310]. Для разделения в верхнюю часть колонны вводят 6 *мл* раствора хлоридов и после 30 мин. пропускают его через весь слой сорбента. Колонну промывают 3 раза по 30—35 *мл* воды и затем элюируют со скоростью 25 *мл/час*. Перед разделением элюант доводят аммиаком до pH 3,1 и извлекают тулий, повышают затем pH до 3,2 и последовательно извлекают тербий и европий, которые отделяются менее четко, чем тулий.

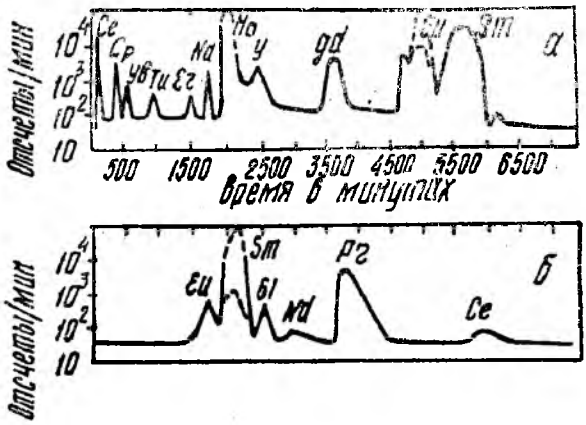


Рис. 77. Кривые изменения активности при элюировании различных смесей р. з. элементов.

Додонов, Храмов и Колосов [318], разделяя легкие р. з. элементы на катионите НСК с 5%-ными растворами цитрата (pH 3,84), показали, что решающее значение в получении чистых соединений имеет скорость истечения цитратного раствора и коэффициент насыщенности $K = \frac{l - l_н}{l_н}$, где l и $l_н$ — соответственно общая длина слоя катионита и длина насыщенной катионами зоны. Коэффициент K должен быть по меньшей мере больше единицы.

Разделение с помощью батареи колонн. Разделение р. з. элементов по описанным выше методам включает три основных операции: 1) фиксация смеси р. з. элементов на ионообменнике, 2) элюирование раствором цитрата аммония при определенном pH и 3) осаждение р. з. элементов из элюата в виде оксалатов. Осуществление последней операции требует упаривания растворов, на что затрачивается значительное время. При таком способе работы невозможно также повторное использование лимонной кислоты после отделения оксалатов, что приводит к повышению стоимости полученных соединений отдельных р. з. элементов.

Чтобы избежать указанных недостатков этого метода, предложено [323] устранить выпаривание и производить регенерацию лимонной кислоты, что может быть осуществлено за счет изменения

сорбируемости р. з. элементов ионообменной смолой при достаточной вариации pH элюирующего раствора. Так, если поддерживать у вытекающего 5%-ного раствора цитрата pH меньше 2, то все р. з. элементы сорбируются очень малым количеством смолы в коротких вспомогательных ионообменных колоннах.

В результате можно получить лимонную кислоту, которая может быть использована в последующей операции или в следующем цикле разделения. Р. з. элементы, сорбированные на вспомогательных колоннах, далее могут быть десорбированы небольшим количеством цитратного элюанта, и тем самым раствор будет сконцентрирован без упаривания.

Способ разделения с помощью батареи колонн, который предусматривает регенерацию лимонной кислоты в элюате, основан на следующем. Если в верхней части колонны, заполненной смолой, сорбируют смесь р. з. элементов и пропускают цитратный раствор-элюант, то образуются полосы отдельных р. з. элементов, движущиеся по направлению к выходу из колонны. Имея достаточной длины колонну, в течение определенного времени элюирования можно получить последовательные участки смолы с отдельными р. з. элементами или некоторыми наложениями соседних элементов друг на друга. В этом случае, чтобы выделить р. з. элементы, следует только возможными средствами разделить эти участки смолы. Предложено [320] такое разделение осуществлять путем замены одной колонны классического метода рядом маленьких колонн, которые соединены последовательно и могут выделять элюаты при наличии трехходовых соединительных кранов.

Действие батареи колонн заключается в следующем (рис. 78). Исходный раствор смеси р. з. элементов подается на вход *1* в первую колонну. Затем вход *1* переключают на подачу в колонну элюанта и пропускают его, пока наиболее быстро продвигающиеся р. з. элементы не достигнут выхода *2*. При

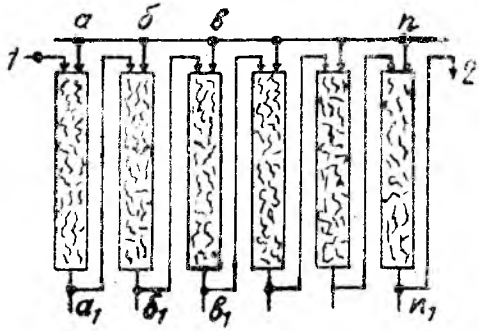


Рис. 78. Схема батареи колонн для разделения р. з. элементов.

достаточном количестве колонн может быть достигнута локализация р. з. элементов по колоннам, причем некоторые из них могут содержать (иногда) один р. з. элемент. Как только будет наблюдаться на выходе *2* проскок р. з. элементов, что может быть установлено обычной пробой со щавелевой кислотой, закрывают краны 1 и 2, открывают краны на пути $аа_1$, $бб_1$, $вв_1$, $пп_1$ и извлекают р. з. элементы из каждой колонны, разделяя растворы на фракции. Та-

кая схема работы колонн позволяет производить без промежуточных операций повторное разделение и очистку р. з. элементов, задержанных в каждой колонне, и уменьшает возможность наложения различных фракций друг на друга. Кроме того, без затруднений могут быть использованы для десорбции элюанты с повышенным pH, и тем самым получаются концентрированные растворы, из которых р. з. элементы можно осадить в виде оксалатов.

На установке из 6 колонн с диаметром 4 *см* и высотой 50 *см*, заполненных смолой типа пермутит-50, обрабатывалось 40 *г* окислов р. з. элементов (30% Nd_2O_3, 31,5% Pr_6O_{11}, 35% La_2O_3, остальное Ce и Sm); за одну операцию были выделены соединения 95—99,5%-ной чистоты с выходом более 80%. На установке, состоящей также из 6 колонн высотой 1,5 *м* и диаметром 11 *см*, в течение 8 суток перерабатывали 1—2 *кг* окислов р. з. элементов.

На двух последовательно соединенных колоннах при элюировании 5%-ным цитратным раствором с pH 2,8 из 200 *г* 90%-ного концентрата окиси иттрия было получено 50 *г* 99%-ной и ~ 100 *г* 98%-ной окиси иттрия [325]. Таким образом, метод может быть использован для приготовления чистой окиси иттрия и концентратов иттриевых земель.

Элюирование растворами трилона Б (этилендиаминтетраацетатов) и этилендиаминтетрауксусной кислоты

Определение констант стабильности комплексных соединений этилендиаминтетрауксусной кислоты с р. з. элементами показало, что они в ряду р. з. элементов отличаются в 10^5 раз [246, 271, 296, 298, 329]. Этот факт использован для эффективного и быстрого разделения р. з. элементов элюированием растворами этилендиаминтетраацетатов на ионообменных смолах. Преимуществом применения этилендиаминтетрауксусной кислоты или ее соли натрия (трилон Б) и аммония в качестве элюанта является возможность использования более концентрированных растворов, недостатком — осаждение этилендиаминтетрауксусной кислоты в кислой среде ниже pH 3,5.

Последнее свойство элюанта требует наличия в колонне ионообменника смолы в аммонийной или другой какой-либо форме, но не дает возможности использовать ее в водородной форме. При дальнейшем изложении кислотный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты будем обозначать Edta.

Методика работы при разделении с этилендиаминтетрауксусной кислотой аналогична в основном, но более разнообразна, чем с лимонной кислотой. Разработка отдельных, принципиально новых методов стала возможной главным образом после опубликования в литературе величин логарифмов констант стабильности, проводимых нами по [230] для р. з. элементов и двухвалентных металлов в табл. 40. Если обратить внимание на данные этой таблицы, то бросится в глаза внедрение двухвалентных металлов в ряд лантанидов. Это было использовано для раздвигания полос элюирования соседних р. з. элементов. Однако при элюировании

Таблица 40

Характеристика стабильности комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой

Ион	lg K	Ион	lg K	Ион	lg K	Ион	lg K
Mn^{2+}	13,47	Zn^{2+}	16,15	Sm^{3+}	17,20	Pb^{2+}	18,20
Fe^{2+}	14,22	Cd^{2+}	16,48	Gd^{3+}	17,20	Cu^{2+}	18,38
La^{3+}	15,30	Pr^{3+}	16,55	Y^{3+}	18,00	Ni^{2+}	18,45
Ce^{3+}	16,05	Nd^{3+}	16,75	Er^{3+}	18,15	Yb^{3+}	18,70
Co^{2+}	16,10						

смесей с преобладанием трехвалентных элементов места внедрения двухвалентных ионов несколько перемещаются, что отчетливо видно при сопоставлении данных табл. 40 и рис. 79. Ион железа (2) элюируется между самарием и неодимом, тогда как марганец избирается между неодимом и празеодимом. Двухвалентный

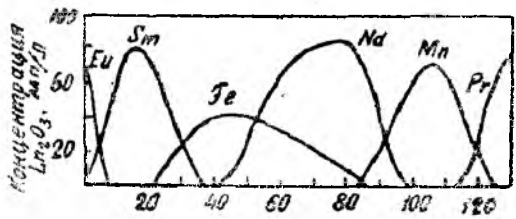


Рис. 79. Вклинивание кривых элюирования железа (3) и марганца (2) среди кривых элюирования р. з. элементов.

металл, элюируясь между двумя соседними р. з. элементами, становится разделителем, аналогично двойным нитратам, используемым при фракционной кристаллизации.

Элюирование с разделителем произведено при применении в качестве разделителя трехвалентного железа [336, 338] и двухвалентной меди [337, 339, 312]. Так как константа стабильности комплекса трехвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой равна 10^{25}, то в процессе элюирования при прохождении через колонну со смолой в железной форме комплексные соединения р. з. элементов обмениваются с железом, и происходит перераспределение р. з. элементов. Комплексное соединение железа хорошо растворимо и продвигается вниз по колонне. Используя трехвалентное железо в качестве разделителя, поступают следующим образом.

Раствор хлоридов р. з. элементов (равные количества Pr_6O_{11} и Nd_2O_3) с pH 5, установленным добавлением аммиака, пропуска-

ют через заполненную катионитом нальцит НСК небольшую колонну. Количество раствора хлоридов должно быть достаточным для насыщения смолы р. з. элементами. Вторая колонна, содержащая на 30% больше смолы, насыщалась раствором нитрата железа и отмывалась водой от ионов аммония и нитрата.

Дно первой колонны должно быть соединено с верхом второй. Через соединенные последовательно колонны пропускают раствор этилендиаминтетраацетата аммония (10 *г/л*) с pH 8,04 со скоростью потока 50 *мл/час*, получая 9 фракций по 200 *мл*. В них р. з. элементы осаждались в виде оксалатов, которые промывались, прокаливались, и окислы анализировались. В первых двух фракциях (0,1260 и 0,6770 *г*) был найден только неодим и в трех последних фракциях (0,8434, 0,8174 и 0,0180) — только празеодим. Средние фракции состояли из смеси празеодима с неодимом [336, 338].

При использовании в качестве разделителя иона двухвалентной меди [312, 337, 339] колонну, заполненную нальцитом НСК, насыщают раствором хлоридов р. з. элементов и соединяют последовательно с колонной со смолой в медной форме. Колонна со смолой в медной форме может быть получена насыщением смолы раствором сульфата меди. После промывания обеих колонн дистиллированной водой пропускают 2%-ный раствор этилендиаминтетраацетата аммония с pH 8,5 со скоростью потока 0,5 *см/мин* через слой смолы нальцит НСК в 90 *см* при диаметре 22 *мм*. Вымываемый из первой колонны р. з. элемент вытеснялся из комплекса во второй колонне ионом меди и осаждался на смоле. В вытекающем растворе после подкисления серной кислотой медь удаляли электролизом, и р. з. элементы выделяли в виде оксалатов.

Этот метод был использован для разделения (53 *г*) смеси 53% $Ср_2О_3$, 11,9% Yb_2O_3, 2,1% Tu_2O_3 и 2,1% Er_2O_3, которая распределилась по 25 фракциям, первая из них содержала 99,8% $Ср_2О_3$, а двадцать третья — 96% Tu_2O_3. При разделении 43,5 *г* смеси окиси гадолиния (45,9%), европия (1.7%) и самария (52,4%) первые фракции содержали более 99%-ной окиси гадолиния, а последние—более 99%-ной окиси самария.

Хорошо протекает разделение празеодима и неодима. Для этого колонна длиной 25 *см* и диаметром 22 *мм* заряжалась нальцатом НСК и насыщалась хлоридами (11,6 *г*) празеодима и неодима. Вторая колонна длиной 17 *см* и диаметром 22 *мм*, заполненная нальцитом НСК, переводилась в медную форму. Соединенные колонны промывали раствором аммонийной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (10 *г/л*) при pH 7,97 с линейной скоростью 0,3 *см/мин*. Было собрано 13 фракций по 250 *мл*, из которых первые 5 фракций—более 99,9% окиси неодима и 5 фракций — более 99,9% празеодима [337].

Мартыненко [218] в качестве «замедлителей» (разделителей) предложила использовать сумму тяжелых р. з. элементов. Смола КУ-2, заполнявшая колонну длиной 150 *см* и диаметром 55 *мм*, перед началом опыта насыщалась тяжелыми р. з. элементами, затем производилось элюирование раствором смеси неодима, празеодима, лантана и самария в 1%-ном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH 3—3,2), то есть, как она называет, по принципу фронтального разделения. Полученные фракции тяжелых р. з. элементов вторично использовали для «замедления»,

причем вторичное разделение приводило к получению богатых (60—90%-ных) концентратов иттербия — эрбия, диспрозия, гадолиния и самария.

Работа по данному методу оказалась наиболее целесообразной на двух последовательно соединенных колоннах. В этом случае автору удавалось получать попеременно концентраты тяжелых р. з. элементов и концентраты неодима и празеодима.

Для повышения концентрации выходных растворов—элюата по р. з. элементам до 0,6 *г-экв/л* метод предлагается модифицировать следующем образом [339]. Для элюирования используют 0,2 *М* раствор $(NH_4)_2$ [Mg Edta]. Элюирование проводят при комнатной температуре со скоростью 0,25 *мл/см²/мин* в колонне 70 *см* высотой и 20—40 *мм* в диаметре, заполненной катионом дауэкс-50 (200 — 400 *меш.*) в $Cu^{2+}+NH_4^+$ ($+H^+$)-форме. Перевод катиона из H^+-формы в $Cu^{2+}+NH_4^+$-форму может быть выполнен обработкой 400—1200 *мл* раствора, содержащего 63 *г/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 33 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ и 100 *мл/л* 1 *N* HCOOH (при разделении тяжелых р. з. элементов) или 100 *мл/л* 1 *N* CH_3COOH (при разделении легких р. з. элементов с последующим промыванием колонны 50—150 *мл* воды. В результате получается колонна с зоной в Cu^{2+}-форме на $^3/_4$ высоты. Р. з. элементы вводят в верхнюю часть колонны в виде раствора комплекса NH_4 [Ln Edta], который получают растворением смеси окислов р. з. элементов в растворе H_4Edta и NH_4OH.

Для создания низкой кислотности, которая необходима для достижения хорошего разделения, вводят муравьиную или уксусную кислоту, а для предотвращения осаждения H_4Edta, $H[LnEdta] \cdot 6H_2O$ или $H_2[Mg\ Edta] \cdot 6H_2O$ в процессе элюирования в элюант добавляют формиат или ацетат аммония.

Для увеличения эффективности элюирования иногда прибегают к использованию смешанных форм ионообменников, то есть Cu^{2+}, H^+-формы [340], поступая следующим образом. Слой смолы дауэкс-50 40%, содержащий разделяемые лантаниды, помещают над слоем из смеси 2 ч. Cu^{2+}-(30%) и 1 ч. H^+-формы(20%) смолы; все вместе взятое образует подготовленную колонну для элюирования. Вымывание проводят 2%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты с pH 8,8. Таким образом осуществляется деление на фракции. Отдельные фракции освобождают от комплексообразующего агента подкислением 0,5 *N* соляной кислотой, отфильтровывают его через 2—3 дня, и р. з. элементы из отдельных фракций сорбируют смолой.

Элюирование отдельных фракций продолжают при температуре немного ниже 70°С в течение 30—40 часов. Все средние и тяжелые р. з. элементы могут быть получены таким путем в чистом виде. однако, диспрозий отделяется от иттрия очень трудно. Поэтому иттрий предварительно должен быть удален осаждением в виде основного нитрата.

Для разделения была использована автоматически работающая составная колонна с термостатическим обогревом и регулятором скорости потока элюанта.

Верхняя часть колонны имела отдельную секцию, которая загружалась смолой в лантанидной форме. Эта секция имела различные размеры в зависимости от состава разделяемого материала. Для разделения больших количеств сырого материала был использован сосуд, подобный аспиратору, объемом 6 *л* и поперечного сечения 230 *см*^{2}, горло сосуда заканчивалось трубкой диаметром 5,1 *см*. В него загружали смолу в лантанидной форме в количестве, не превышающем объем смолы Cu^{2+}- и H^+-форме в нижней части колонны. Чаще всего верхняя секция для загрузки смолы в лантанидной форме представляла цилиндр емкостью 2 *л* и с поперечным сечением 62 *см*^{2}, внизу суженный до 5,1 *см*. В месте сужения у обеих разновидностей верхних секций колонны вмонтированы грубо пористые стеклянные диски (d=5 *см*). Нижняя часть колонны имеет термостатирующую рубашку. Она, как и верхняя секция, была сделана из стекла пирекс, имела диаметр 51 *мм* и длину 45 или 60 *см* и заполнялась смолой, как указано выше.

Очистку отдельных р. з. элементов, полученных в виде фракций при грубом разделении сырья, производили следующим образом.

Очистка эрбия. 1,25 *л* ионообменника в эрбиевой форме помещают на стеклянный диск 62 *см*^{2} в основании верхней секции колонны. Нижнюю секцию колонны длиной 60 *см* и поперечным сечением 21 *см*^{2} заполняют на $^2/_3$ смолой Cu^{2+}-формы и на $^1/_3$ смолой H^+-формы и элюируют 2%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH 8,7 и температуре 70—75°С. Из полученных 76 фракций (по 215—250 *мл*) чистый эрбий содержался в 18—64-ой фракциях в количестве 127 *г*.

Очистка гольмия. Гольмиевая форма смолы в количестве 650 *мл* была помещена в верхнюю секцию, нижняя секция колонны имела длину 45 *см*. Элюирование проводилось тем же раствором при температуре 15—65°С. Холодное элюирование проводят при движении элюанта около 33 *см* по высоте колонны. Чистый гольмий содержался в 14—25 фракции (30 *г*).

Очистка кассиопея и тулия. Смолу в лантанидной форме (900 *мм*) помещают в верхнюю секцию, нижняя секция колонны имеет длину 60 *см*. Элюирование проводят тем же раствором при 70°С со скоростью 12 *мл/мин*. Фракции отбирались с интервалом в 15 мин. Кассиопей содержали 1—14-я фракции (25,2 *г*), а тулий 29—59-я фракции (52,7 *г*).

Очистка гадолиния. Смолу в лантанидной форме (800 *мл*) помещали в верхнюю секцию, нижняя секция имела длину 45 *см* и заполнялась смолой в Cu^{2+}-форме. Элюирование проводилось тем же раствором при 65—67°С. Фракции собирались с интервалом 19,2 мин. Чистый гадолиний содержали 16—32-я фракции (40,5 *г*).

Очистка тербия. Смолу в тербиевой форме помещали в верхнюю секцию; нижняя секция имела длину 60 *см*. Элюирование проводилось тем же раствором (2% аммонийной соли) при pH 8,8 (15 *л*) при 60—65°С в течение 21 часа. Фракции собирали с интервалом 19,2 мин. Фракции 11—50 содержали чистый тербий (100 *г*).

Очистка иттрия (99,2%). Для очистки использовались 550 *мл* смолы в иттриевой форме и нижняя колонна длиной 60 *см*. Элюирование первых 65 *см* сверху проводят 1,25%-ным раствором при pH 8,4 и затем 2%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH 8,4 и температуре 68°С. В течение 30 часов протекает 21 *л* элюанта и получают 29 фракций с интервалом 24 мин. Фракции 12—29 были свободны от диспрозия и составляли 27 *г* чистого иттрия.

Очистка неодима. Неодим высокой чистоты был получен из смолы 88% Nd и 12% Pr в одиночной колонне, 30 *см* длины которой были заполнены смолой в Cu^{2+}-форме и 15 *см*—смолой в Nd^{3+}-форме. Скорость элюирования может быть увеличена на 50% при выделении чистого неодима лимоннокислым элюированием. Элюирование проводилось ниже 55°С 2%-ным раствором этилендиаминтетраацетатного элюанта и pH, близким к выпадению H_4Edta. Очистка празеодима может быть проведена элюированием смесью этилендиаминтетрауксусной и гидроксоэтилэтилендиаминтетрауксусной кислоты [340].

Если смешать раствор р. з. иона с большим порядковым номером в катионной форме с раствором р. з. иона с меньшим порядковым номером в анионной форме, то произойдет вытеснение из анионной формы последнего иона первым по схеме [341].

$$[Ln_A Edta]^- + Ln_B^{3+} \rightarrow Ln_A^{3+} + [Ln_B Edta]^-.$$

Процесс этот протекает в соответствии с относительной устойчивостью комплексных ионов комплексообразователями LnA и LnB со скоростью, определяемой $\lg K_A/\lg K_B$, и она, вероятно, должна быть большой при обмене между лантаном и иттербием. На основании этих положений предложен метод разделения [341], для осуществления которого должны быть выполнены следующие требования: а) точное определение состава разделяемой смеси; б) приготовление смеси комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой, без дополнительного комплексообразования за счет избытка анионов этой кислоты; в) применение разбавленных растворов; г) наличие ионообменника в натриевой форме. Для осуществления метода исходную смесь, содержащую, например, празеодим, неодим, самарий, переводят в комплексное соединение

$$[(^1/_3\,Pr,\ ^1/_3\,Nd,\ ^1/_3\,Sm)\,Edta]^-$$

и добавляют раствор хлорида неодима, содержащий ион неодима в количестве, эквивалентном количеству иона празеодима, находящемуся в смеси. При этом происходит следующий обмен:

$$[(^1/_3\,Pr,\ ^1/_3\,Nd,\ ^1/_3\,Sm)\,Edta]^- + (^1/_3\,Nd^{3+}) \rightarrow [(^2/_3\,Nd,$$

$$^1/_3\,Sm)\,Edta]^- + (^1/_3\,Pr^{3+}).$$

Из полученной таким образом системы ион празеодима может быть удален пропусканием через катионообменную смолу или встряхиванием с ней. Принципиально разделение возможно также пропусканием через анионообменную смолу. При использовании катионита дауэкс-50 равновесие достигалось для легких р. з. элементов через 12 часов, а для тяжелых р. з. было достаточно 30 минут. Метод позволяет достигать быстрой и хорошей очистки лантана, самария, тулия, иттербия и кассиопея и довольно удовлетворительное концентрирование тербия и диспрозия. Пары же Pr—Nd, Dy — Ho и смесь Sm—Eu—Gd разделению не поддавались.

Для ускорения процесса получения отдельных р. з. элементов в чистом виде из сырых концентратов предлагается исходную смесь предварительно разделять на фракции по следующей методике [342]. Нейтральный раствор окислов р. з. элементов растворяют в соляной кислоте, смешивают с таким количеством раствора двухзамещенного этилендиаминтетраацетата аммония (pH 10), чтобы связать тяжелые р. з. элементы в комплексные соединения, и разбавляют водой (при 312 *г* исходных окислов до 90 *л*). Достигнув равновесия в течение 24 часов, доводят pH раствора небольшим количеством соляной кислоты до 4,5, выждав еще 24 часа, пропускают через короткую колонну с дауэкс-50 и про-

мывают ее дистиллированной водой до удаления всех р. з. элементов, связанных в комплексные соединения. Р. з. элементы снимают со смолы фракционно рассчитанным количеством трилона Б (pH 9,5), при скоростях потока элюанта, дающих возможность жидкости прийти в равновесие со смолой. Сбор фракций проводят в течение 24 часов и собирают их в количестве 20—30. Каждая такая фракция содержит 2—4 р. з. элемента. Тяжелые р. з. элементы концентрируются при этом отдельно от легких р. з. элементов и иттрия. Концентрация тяжелых р. з. элементов повышается в 5 раз.

При элюировании этилендиаминтетрауксусной кислотой достигается довольно большая скорость получения и чистота окиси иттрия. Сначала элюируется иттербий, эрбий и диспрозий, после чего — иттрий и легкие р. з. элементы (см. рис. 80).

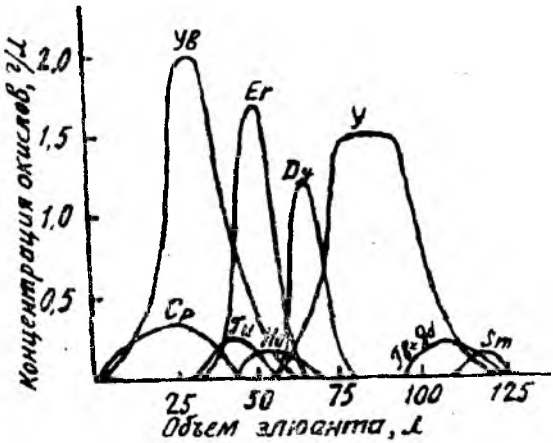


Рис. 80. Кривые элюирования р. з. ионов 1%-ным раствором трилона Б.

При разделении 200 *г* смеси тяжелых р. з. элементов в колонне длиной 150 и диаметром 11 *см* было израсходовано 125 *л* 1%-ного раствора трилона Б с pH 3,5 (посредством уксусной кислоты). Если концентрация трилона Б и его pH были увеличены—иттрий появлялся в элюате среди тяжелых р. з. элементов с большими атомными весами. Использование этой операции при 3—4-кратном ее повторении приводит к получению в чистом виде иттрия и всех тяжелых р. з. элементов [325, 343].

Для усиления селективности элюирования иногда прибегают к комбинированию элюантов. Например, при элюировании этилендиаминтетрауксусной кислотой ту часть р. з. элементов, которая образует с ней более прочные соединения, продолжают элюировать с N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислотой, дающей менее устойчивые комплексы [338].

Многоколоночное элюирование (см. стр. 307) также нашло применение при использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты [344—346]. Описана очистка неодима, празеодима и лантана этим методом с применением колонн высотой 1,5 *м* и

диаметром 11 *см*, заполненных ионообменником дауэкс-50. Очистка неодима от празеодима (11%) и самария (3%) была проведена на 5-ти последовательно соединенных колоннах. Элюирование проводилось 1%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты, pH которого был доведен раствором аммиака до 4.

После пропускания 600 *л* элюанта первая колонна уже не содержала р. з. элементов, во второй находился празеодим, в третьей и четвертой—неодим, а в головной части пятой—небольшое количество тяжелых р. з. элементов и самария. При переработке 600 *г* загрязненной окиси неодима было получено за несколько дней 200 *г* окиси неодима с чистотой 99,8%, 125 *г* с чистотой более 99% и 100 *г* с чистотой более 98%.

Очистка окиси празеодима от примеси окиси неодима (7,2%) и окиси лантана (16,6%) была проведена на одной колонне высотой 1,5 *м* и на соединенной с ней маленькой колонне. При переработке 60 *г* окиси празеодима было получено 30 *г* 99,8%-ного окисла и чистая лантановая фракция.

Наконец, с помощью двух колонн из поглощенного препарата лантана, содержащего примеси празеодима (14%) и неодима (26%), элюированием 585 *л* 0,5%-ного раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты с pH 3 получали фракции неодима и лантана 99,6%-ной чистоты; причем лантан из колонн вымывался более концентрированным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты с повышенным pH. Метод превосходит по быстроте элюирования цитратные методы [344].

Для разделения смеси состава 6,5% Sm_2O_3, 75% Nd_2O_3 и 10,5% Pr_6O_{11} применены две последовательно соединенные ионообменные колонны диаметром 3 *см* и длиной 40 *см*. Загрузка около 7% от общей ионообменной емкости колонн. Элюирование проводилось раствором $(NH_4)_2H_2Edta$ при pH 3 со скоростью 0,5 *см/мин*. Этилендиаминтетрауксусная кислота удалялась осаждением при pH 1,8, а оксалаты р. з. элементов—при pH 2. В результате получена окись неодима в спектрально чистом виде [345].

Этилендиаминтетраацетат натрия (двухзамещенный) может быть эффективно использован при тщательном регулировании pH для выделения европия, прометия, неодима, празеодима и церия на катионообменной колонне со смолой дауэкс-50.

Тяжелые р. з. элементы, образуя большой устойчивости комплексы с Na_2H_2Edta и разлагаясь с выделением H_4Edta при условиях элюирования, не разделяются. Однако может быть достигнуто хорошее разделение их, если производить элюирование их же комплексами [347]. На смоле дауэкс-50 в аммонийной форме получено количественное разделение продуктов деления иттрия, прометия и церия $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH 3,05—3,1 и температуре 80°С.

Наиболее хорошие результаты могут быть получены, если элюирование сначала проводить при pH 3,05—3,1 для разделения иттрия, европия и прометия, а затем повысить до pH 3,65 для выделения церия в небольшом объеме. Недостатком метода является появление кристаллизации в элюате при охлаждении [348].

Применение многоколонного элюирования раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты, доведенной аммиаком до pH 4,5, при получении тулия [346] из смеси р. з. элементов, содержащей его менее 0,03%, может быть осуществлено комбинированным способом [346]. Первоначально проводят фракционирование осаждением газообразным аммиаком [111] или щавелевой кислотой в присутствии аминоуксусных кислот [217, 292] и получают фракции, обогащенные тяжелыми р. з. элементами с содержанием тулия 0,1—0,2%. Дальнейшее увеличение его концентрации достигается при использовании метода локализации на серии ионообменных колонн [324, 384], который устраняет необходимость операций с большими объемами растворов при промежуточных стадиях разделения. Элюирование проводят в два этапа: а) сначала на батарее колонн 0,5—1,0%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты и б) 5%-ной лимонной кислотой.

Первый этап осуществляют в установке из восьми колонн высотой 50 *см* и диаметром 4 *см*. 80 *г* окислов с содержанием 0,2—0,25% тулия обрабатывают 0,5%-ным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты, приведенной аммиаком к pH 4,5. Пропускание 35 *л* элюирующего раствора приводило к распределению р. з. элементов по семи колоннам, причем в шестой колонне оказалась фракция, содержащая тулий.

Во втором этапе 50 *г* смеси с содержанием 3% тулия элюировали 85 *л* 5%-ного лимоннокислого раствора с pH 2,5. Р. з. элементы достигали восьмой колонны, а тулий оказывался в шестой колонне, откуда он был извлечен в виде 80%-ного концентрата (2 *г* окислов). В заключение этот концентрат был очищен на одной колонне при элюировании 5%-ным лимоннокислым раствором (pH 3,2) в присутствии иона натрия при температуре 90°С. Натрий играет роль разделяющего элемента между тулием и эрбием. В результате получена окись тулия 99,5% чистоты.

Разделение на *противоточной ионообменной колонне*, представленной на рис. 81, описано Черневой, Туницким, Некрасовым [384]. Принцип действия колонны следующий.

Катионит КУ-2 движется в стеклянной колонне сверху вниз под действием силы тяжести. Чтобы обеспечить непрерывное движение катионита, применен дозер, который состоит из двух синхронно вращающихся кранов *А*. В то время как один кран открыт, второй закрыт.

В колонну снизу подают элюант и раствор разделяемой смеси р. з. элементов, то есть они движутся потоком снизу вверх. Смола же движется вниз, и таким образом осуществляется противоток. Из крана *В* током воды по трубке *F* смола, прошедшая через дозер, подается на верх колонны, откуда вода вытекает через трубку *С*, снабженную сеткой, чтобы задерживалась смола.

Колонна, имевшая длину 2 *м* и диаметр 22 *мм*, была сделана из стекла. С помощью 8 кранов, которыми она была снабжена, можно было вводить раствор и отбирать разделяемые элементы.

В каждый кран была впаяна платиновая сетка для задержки зерен катионита при отборе растворов из колонны.

Операция разделения дидима проводилась так, что через нижние краны K_1 и K_2 подавали со скоростью 1 *мл/мин* элюант—5%-ный раствор лимонной кислоты с pH 5,8, через кран K_4 — тот же элюант со скоростью 2,5 *мл/мин*, а из кранов K_5—K_8 отбирали пробы р. з. элементов. В результате при использовании 0,02 М раствора смеси (80% Nd, около 20% Pr) на 5%-ной лимонной кислоте с pH 3,5 было получено (%):

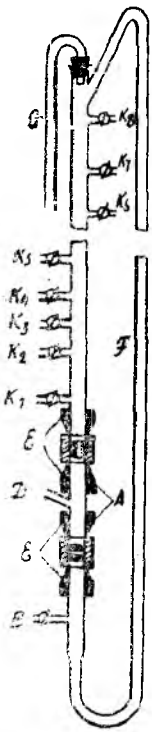


Рис. 81 Противоточная ионообменная колонна.

№ крана	Pr	Nd
K_5	96	4
K_4	15	85

За сутки на такой колонне можно было разделять около 6 *г* смеси.

Указанными авторами сделана попытка разделения тяжелых р. з. элементов в аналогичной, но большой колонне.

Элюирование растворами трилона А и нитрилотриуксусной кислоты

Нитрилотриуксусная кислота является одним из лучших аддентов при комплексообразовании. Как элюант, она превосходит лимонную кислоту и этилендиаминтетрауксусную кислоту в том, что концентрация р. з. элементов в элюате, выходящем из колонны, достигает 5 *г/л*, между тем при элюировании даже растворами трилона *Б* она в два раза меньше [356]. Нитрилотриуксусную кислоту можно регенерировать так же, как этилендиаминтетрауксусную кислоту [349], подкислением раствора до 2,8—3,2.

О возможности использования трилона А для элюирования р. з. элементов при разделении на ионообменнике было указано в 1951 г. [355]. Для проведения элюирования была применена установка, показанная на рис. 82. Слой ионообменной смолы амберлит IR-120 был помещен на песчаное основание, и колонна высотой 160 *см* и диаметром 3,2 *см* присоединялась к установке.

Предварительно смола была переведена в аммонийную форму многократной попеременной обработкой соляной кислотой (1:3) и 15%-ным раствором хлорида аммония. Идентификация элементов по мере их вымывания из колонны производилась с помощью спектроскопа, с присоединенной к нему длинной освещаемой трубкой. В течение всей операции был осуществлен непрерывный отбор проб переливанием фильтрата из трубки для стекания через

отдельные отростки в закрытые литровые конические колбы. Вертикальные трубки, вставленные в пробки конических колб, обеспечивали подачу раствора по порядку в одну за другой приемные колбы. Смесь окислов неодима, празеодима, самария и лантана (25 *г*) в виде растворов хлоридов 1 *л* с pH 2 вводилась в верхнюю часть колонны. Все р. з. элементы при этом задерживались слоем смолы в 32 *см*. Затем колонна промывалась несколькими литрами воды, чтобы удалить ионы хлора. Для элюирования через колонну пропускали приблизительно 10—15 *л* 5%-ного раствора нитрилотриуксусной кислоты (pH 5) со скоростью 40—50 *мл/см²час*, чтобы удалить основную часть самария и следы тяжелых р. з. элементов.

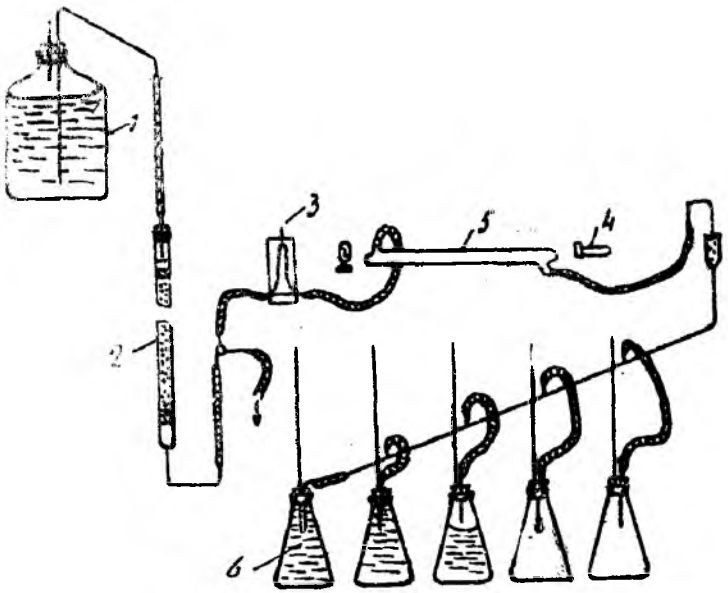


Рис. 82. Аппарат для автоматического отбора фракций при разделении на ионообменной колонне: *1*—бутыль с элюантом; *2*—колонна; *3*—реометр; *4*—спектроскоп; *5*—проточная кювета с осветителем; *6*—колбы для отбора фракций.

Последующее элюирование проводили раствором, забуференным с помощью 0,25%-ного раствора ацетата аммония с тем же pH, чтобы увеличить концентрацию выходных растворов по р. з. элементам. В результате происходило поочередное вымывание неодима, празеодима и следов церия, тогда как лантан оставался в колонне. Его выделение из колонны производили 1%-ным раствором нитрилотриуксусной кислоты, содержащим 4% хлорида аммония при pH 7—8. Расход элюанта составлял 40—50 *л*.

В результате последующего исследования [349] при использовании в качестве ионообменника смолы дауэкс-50 было подтвержде-

но, что большая часть неодима и празеодима и почти весь лантан могут быть получены практически чистыми при разделении 10 *г* смеси окислов, содержащей 25% La, 0,5% Ce, 24,5% Pr, 48% Nd и 2% Sm, на колонне высотой 130 *см* и диаметром 3 *см* элюированием раствором трилона А (14 *г/л*), доведенным до pH 4—6 аммиаком и уксусной кислотой.

Выходные растворы—элюаты были тем более концентрированными по содержанию р. з. элемента, чем выше pH элюанта. Незначительные колебания pH элюанта не оказывали заметного влияния на разделение. Выход р. з. элементов из колонны наблюдается сразу после прохождения раствора. Это приводит к тому, что элюаты могут быть сконцентрированы гораздо легче, чем при использовании лимонной и даже этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кроме того, для увеличения концентрации р. з. элементов в элюате следует увеличить pH элюанта, а также концентрацию ионов аммония и трилона А. Эти три условия легко выполнимы без изменения качества разделения. Третье условие представляет особый практический интерес, так как при переходе элюирования от 1 до 2,5%-ного раствора нитрилотриуксусной кислоты может быть сокращен объем потребляемого элюанта в 4 раза. При использовании растворов нитрилотриуксусной кислоты было выполнено разделение 300—440 *г* окисей за одну операцию на колоннах большой емкости.

Элюирование растворами нитрилотриуксусной кислоты легких р. з. элементов эффективно было осуществлено также при применении в качестве катионита нальцита НСК в аммонийной форме [350, 353] и связано с ее способностью к образованию с р. з. элементами двух комплексов при изменении pH раствора. Разделение двух соседних р. з. элементов происходит лучше тогда, когда значение pH элюанта находится между значениями, соответствующими устойчивости двух комплексов. В этом случае элюируется элемент с большим порядковым номером, а более легкий движется по колонне медленно. Показано, что при элюировании 500 *мг* смеси легких р. з. элементов растворами нитрилотриуксусной кислоты с pH 3,5, 3,75, 3,80 и 4,2 были количественно выделены чистые самарий, неодим, празеодим и неодим.

При разделении смеси легких и тяжелых р. з. элементов обнаружено, что иттрий элюируется между гадолинием и европием [350].

Элюирование иттрия между гадолинием и легкими р. з. элементами независимо от концентрации и pH элюанта Андреева и Рождественская [353] обнаружили при использовании растворов нитрилотриуксусной кислоты и катионита КУ-2. Исследование было проведено на 10 колоннах длиной 10 *см* и диаметром 1,8 *см*. Через систему пропускали 0,5%-ный раствор нитрилотриуксусной кислоты до проскока р. з. элементов в последней колонне. Затем колонны промывались водой до отрицательной реакции на р. з. элементы в промывных водах, разъединялись, и из каждой колон-

ны производилось отдельное элюирование р. з. элементов. Элюированием 0,5%-ным раствором нитрилотриуксусной кислоты указанные исследователи выделили иттрий без примесей р. з. элементов из 16,5%-ных и 93%-ных концентратов, основными примесями в которых были: в первом—Dy, Tb, Gd и во втором—Dy, Er и Ho.

Такое поведение иттрия согласуется со следующими положениями. Экспериментально установлено [352], что при pH 4,7 европий с нитрилотриуксусной кислотой образует комплекс Eu_2trilo. Исходя из этого же состава комплексов у других р. з. элементов, экспериментально определены константы стабильности, логарифмы которых приведены в табл. 41.

Таблица 41

Логарифмы констант стабильности комплексов с нитрилотриуксусной кислотой [329].

Ион	$lgK_{Ln_2trilo_3^{3-}}$	Ион	$lgK_{Ln_2trilo_3^{3-}}$	Ион	$lgK_{Ln_2trilo_3^{3-}}$
La^{3+}	35,49±0,17	Eu^{3+}	36,84±0,10	Tu^{3+}	38,28±0,09
Ce^{3+}	35,95±0,17	Gd^{3+}	36,89±0,10	Yb^{3+}	38,56±0,08
Pr^{3+}	36,21±0,15	Tb^{3+}	37,20±0,10	Cp^{3+}	38,81±0,08
Nd^{3+}	36,50±0,14	Dy^{3+}	37,43±0,10	Sc^{3+}	42,20±0,08
Sm^{3+}	36,72±0,13	Ho^{3+}	37,68±0,09		
Y^{3+}	36,80±0,11	Er^{3+}	37,96±0,09		

Как видно из этих данных, по величине константы стабильности иттрий может быть помещен между самарием и европием. Однако при элюировании растворами нитрилотриуксусной кислоты он располагается между гадолинием и тербием. Это удовлетворительно объясняется экспериментально определенными константами равновесия ионообмена между смолой в натриевой, медной и никелевой формах с ионами р. з. элементов в растворе или между парой ионов соседних р. з. элементов (один—на смоле, другой—в растворе) и другими константами.

Константа обменного равновесия (константа сродства) между смолой в натриевой форме и р. з. ионом, которая может быть мерой сродства (поэтому может быть названа просто сродством к катиониту), выразится уравнением:

$$K_{срод.(LnNa)} = \frac{[Ln(R-SO_3)_3][Na^+]^3}{[Na(R-SO_3)]^3[Ln^{3+}]}.$$

Данные для логарифмов $K_{срод.(Ln-Na)}$ приведены в табл. 42.

Константа обменного равновесия для смолы в натриевой форме и ацидокомплексных ионов р. з. элементов в растворе в виде комплекса будет равна

$$K_I = \frac{[Ln_2\,trilo_3^{3-}][Na(R-SO_3)]^6[H^+]^3}{[Ln(R-SO_3)_3]^2[H\,trilo^{2-}]^3[Na^+]^6}.$$

Значения логарифмов констант равновесия K_I приведены также в табл. 42, где помещены также логарифмы констант обменного равновесия со смолой в медной и никелевой форме (соответственно K_{III} и K_{IV}) и логарифмы K_{II} для пар ионов р. з. элементов, причем K_{II} может быть рассчитана по выражению:

$$K_{II} = \frac{[Ln_2trilo_3^{3-}]\,[Ln'(R-SO_3)_3]^2}{[Ln'trilo_3^{3-}]\,[Ln(R-SO_3)_3]^2} = \frac{[Ln_2trilo_3^{3-}]/[Ln(R-SO_3)_3]^2}{[Ln_2'trilo_3^{3-}]/[Ln'(R-SO_3)_3]_2}.$$

Сродство к смоле—ионообменнику р. з. иона и величина стабильности его ацидокомплекса есть две противоположные характеристики. Увеличение сродства к катионообменнику приводит к уменьшению концентрации ацидокомплекса в растворе.

Если степенная разница при основании десять констант стабильности крайних членов ряда лантанидов соответствует 3,4, то для констант сродства у крайних членов ряда она соответствует 0,8.

Таблица 42

Логарифмы констант равновесия обмена на смоле дауэкс-50 [352]

Ион	lg K_I	lg K_{III}	lg K_{IV}	Пара ионов	lg K_{II}
La	−3,78	+6,26	+3,02	La—Ce	0,64
Ce	−3,14	+5,60	+2,36	Ce—Pr	0,36
Pr	−2,78	+5,25	+2,01	Pr—Nd	0,35
Nd	−2,43	+4,90	+1,66	Nd - Sm	0,28
Sm	−2,15	+4,61	+1,37	Sm—Eu	0,19
Eu	−1,96	+4,43	+1,19	Eu—Gd	0,10
Gd	−1,86	+4,32	+1,08	Gd—Y	0,07
Y	−1,79	+4,26	+1,02	Y - Tb	0,29
Tb	−1,49	+3,95	+0,71	Tb—DY	0,29
Dy	−1,20	+3,66	+0,42	Dy—Ho	0,33
Ho	−0,87	+3,34	+0,10	Ho—Er	0,34
Er	−0,53	+3,01	−0,23		
Tu	−0,17	+2,63	−0,61	Er—Tu	0,36
Yb	+0,17	+2,29	−0,95	Tu—Yb	0,34
Cp	+0,46	+2,00	−1,24	Yb—Cp	0,29
Sc	+4,37	−1,91	−5,15	Cp—Sc	3,91

Далее степенная разница K_I, K_{III} и K_{IV} заметно больше, чем таковая для констант стабильности комплексов.

Таким образом, разделение на ионообменниках происходит как за счет разницы сродства к ионообменнику, так и при наличии разницы констант стабильности.

Изменение константы K_I соответствует ряду элюирования при разделении. Это объясняет положение иттрия среди р. з. элементов при элюировании. В то время как иттрий по ряду констант стабильности находится между самарием и

европием, в ряду констант сродства он расположен между диспрозием и гольмием (аналогично местоположению по ионным радиусам) и, наконец, в ряду констант обменного равновесия—между гадолинием и тербием. Наблюдаемый сдвиг места иттрия в рядах зависит, вероятно, от незначительной разницы констант стабильности Sm—Eu—Gd.

Возможно, что незначительная разница констант сродства Tb—Ho компенсируется различием констант стабильности Sm—Gd, причем иттрий становится между гадолинием и тербием, занимая это положение при элюировании.

Уравнение для константы обменного равновесия K_I может быть широко использовано для определения pH и концентрации $HtrilO^{2-}$ при разделении, так как оно выражает зависимость комплексообразования от концентрации ионов водорода и иона $Htrilo^{2}$, которые легко определяются экспериментально.

Константа ионообменного равновесия K_{II} является мерой трудности разделения. Чем больше величины K_{II}, тем легче могут быть разделены соответствующие пары р. з. элементов. В соответствии с данными табл. 42 наиболее низкие значения K_{II} имеют место для трехвалентных ионов Sm — Eu — Gd — Y. Этот факт совпадает с очень малым различием констант стабильности для указанных ионов.

Величины всех названных констант для ионов кассиопея и скандия резко различаются, поэтому разделение этих ионов должно быть особенно эффективно. При сопоставлении величин констант K_I, K_{III}, K_{IV} (табл. 42) можно сделать вывод, что смола в медной форме при элюировании нитрилотриуксусной кислым элюантом не может быть непосредственным разделителем, смола в никелевой форме имеет границу разделения на гольмии и эрбии, а смола в натриевой форме — на тулии и иттербии.

Элюирование нитрилотриуксусной кислотой с разделителями не нашло еще широкого освещения в литературе. Начиная с 1957 г. по этому вопросу опубликовано три работы [351, 352, 354], в которых обсуждается в большей степени теоретическая сторона вопроса, чем его практическое использование.

Освещение разделения р. з. элементов с применением в качестве разделителя иона цинка нашло отражение в работе [354]. Разделение р. з. элементов в этом случае было осуществлено на колонне длиной 130 *см* и диаметром 4 *см*, заполненной катионитом вофатит KPS-200 с размером частиц 0,2—0,4 *мм*. Колонну сначала заполняли катионитом в Zn^{2+}-форме и на этот слой помещали катионит, сорбировавший смесь р. з. элементов, или заполняли различными формами катионита две последовательно соединенные колонны. Элюант пропускали со скоростью 0,5 *см/мин* сверху колонны, а фракции элюата собирали снизу. Для приготовления элюанта 200 *г* двухзамещенного нитрилотриацетата аммония растворяли в 3 *л* воды, доводили аммиаком до pH 7—8 и разбавляли водой до 10 *л*. Выделение р. з. элементов из фракций элюата производили щавелевой кислотой.

Если элюирование проводили на двух колоннах, то первая колонна заполнялась слоем в 51 *см* катионита, сорбировавшего 62 *г* смеси окислов, которая состояла из 57,1% La_2O_3, 5,3% Pr_2O_3, 29,2% Nd_2O_3, 3,4% Sm_2O_3 и 1% тяжелых р. з. элементов, а вторая колонна загружалась катионитом в Zn^{2+}-форме слоем 68,5 *см*.

После прохождения через колонну 15,8 *л* элюанта с pH 8 катионитом удерживался только лантан, который элюировали 4%-ным

раствором нитрилотриуксусной кислоты в 2%-ном растворе хлорида аммония с pH 9. Замена цинковой формы катионита на аммонийную форму снижает эффективность разделения, однако аммонийная форма катионита удобна при разделении смесей р. з. элементов с большим содержанием лантана, который оставляют в слое катионита и быстро элюируют из него 1 *М* раствором лактата аммония.

Элюирование растворами иминодиуксусных кислот и их солей

В 1951 г. появилось сообщение [359] об определении лантана в присутствии других р. з. элементов хроматографическим методом. В этом сообщении указано, что лантан может быть количественно отделен от других р. з. элементов на катионите амберлит IR-120 слоем 75×0,6 *см* при элюировании 0,5%-ным раствором гидразиндиуксусной кислоты в 1,5%-ном растворе ацетата аммония при pH 5,5. Для отбора проб фракций был использован специально сконструированный пробоотборник (рис. 82, стр. 319), а сам метод описан в главе XI (стр. 543—545).

Эта работа показала, что дикарбоновые азотсодержащие кислоты, так же как и трех- и четырехкарбоновые кислоты, могут быть использованы в качестве практически важных элюантов.

Несмотря на это, только в 1956 г. было опубликовано исследование [359], в котором была использована для разделения р. з. элементов в качестве элюанта β-оксиэтилиминодиуксусная кислота. Для разделения была взята смесь легких р. з. элементов, содержащая (%): La 64, Nd 24, Pr 8, Sm 3 и тяжелых р. з. элементов 1.

Раствор хлоридов сорбируют в колонне, заполненной катионитом вофатит KPS-200 с размером зерен 0,2—0,4 *мм*.

В качестве элюанта используют 1%-ный раствор β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты, доведенной аммиаком до pH 7,5. Величину pH раствора для ускорения разделения во время опыта постепенно повышают. Элюант течет по колонне со скоростью 0,5 *см/мин* и по выходе поступает во вторую колонну, заполненную вофатитом в H^+-форме. При элюировании в первой колонне происходит кристаллизация наименее растворимого комплекса лантана. Комплекс смеси имеет состав $[LaX]Cl \cdot 4H_2O$ или $[LaX](NO_3) \cdot 3H_2O$, где X — ион β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты [360].

Кристаллы этого комплекса передвигаются постепенно вниз колонны почти до нижнего края, другие р. з. элементы при этом количественно удаляются из нее и продолжают разделяться на второй колонне. После отключения первой колонны весь лантан может быть удален из нее 2%-ным раствором элюанта с pH 8,5. Метод позволяет получить более чем 99,5%-ной чистоты неодим и лантан с выходом соответственно 85 и 90%. β-Оксиэтилиминодиуксусная кислота может быть регенерирована выпариванием

фильтратов от оксалатного осаждения и однократной перекристаллизацией.

В дальнейшем этот метод был несколько изменен [360] за счет применения в качестве элюанта 2%-ного раствора β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты в 2%-ном растворе хлорида аммония с pH 8,0. При элюировании такого состава извлекающим раствором, как правило, образования осадка не наблюдалось.

Выпадение осадка не наблюдалось и при применении 1,5%-ного раствора β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты, однако разделение празеодима и неодима протекало плохо. Эффективность разделения смесей неодима с празеодимом повышалась при замене H^+-формы катионита на форму тяжелых р. з. элементов, которые образуют более устойчивые комплексы, чем легкие р. з. элементы. Применяя колонну длиной 130 *см* и диаметром 2,2 *см*, при использовании последнего варианта разделения в течение 4—5 дней были разделены 20 *г* окислов р. з. элементов на отдельные чистые р. з. элементы.

Более четкое разделение легких р. з. элементов было достигнуто при элюировании 4%-ным раствором β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты из колонны, заполненной в нижней части вофатитом KPS-200 в H^+-форме и в верхней — в форме р. з. элементов, при 70°С. Кристаллизации кислоты в этом случае не было. В результате исследования данного варианта отмечен ряд фактов, влияющих на процесс разделения. Прежде всего оказалось, что уменьшение отношения длины верхней части колонны к нижней от 1:1 до 1:1,5 повышает эффективность разделения.

При замене H^+-формы на Cu^{2+}-форму элюирование холодным раствором β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты необходимо проводить при pH 5. Достаточно хорошее разделение протекает от лантана до самария, р. з. элементы от самария до тербия почти не разделяются, и, наконец, элементы от диспрозия до кассиопея разделяются несколько лучше средних р. з. элементов.

Операция элюирования заключалась в следующем [361]. Смесь 86,2% La_2O_3, 6,9% CeO_2, 2% Pr_2O_3, 4,2% Nd_2O_3 и 0,7% Sm_2O_3 переводили в хлориды и пропускали через колонну длиной 57 *см* и диаметром 2 *см*. Вторая колонна заполнялась вофатитом KPS-200 с величиной зерен 0,2—0,4 *мм*. Когда в колоннах была достигнута температура в 70°С, производилось элюирование 4%-ным раствором β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты с pH 5 со скоростью в 0,7 *см/мин*. При этом условии все р. з. элементы, исключая лантан, были в 3,7 *л* элюата и фракции элюата были обогащены отдельными р. з. элементами. Освобождение колонн от лантана проводилось 4%-ным раствором нитрилотриуксусной кислоты с добавкой 2%-ного хлорида аммония и аммиака до pH 9 со скоростью потока элюанта 1,5—2 *см/мин*. Полный переход лантана в элюат происходил при расходе 1,8 *л* элюанта, причем было выделено 1,5 *г* окиси лантана с чистотой 99,5% и выходом 95% в течение 35 часов.

Элюирование растворами гликолевой кислоты и ее солей

Растворы гликолевой кислоты и гликолята аммония предложено использовать при получении концентратов р. з. элементов

[363] и для разделения следовых количеств тяжелых р. з. элементов [362]. Разделение тяжелых р. з. элементов производилось на колонне, изготовленной из капиллярной трубки с внутренним диаметром 2 *мм* и длиной около 3—9 *см*. Колонна присоединялась к бюретке емкостью в 50 *мл*, которая заполнялась элюантом —0,25 *М* раствором гликолята аммония с pH 3,48. Для создания необходимого давления верхний конец бюретки соединяли с напорным резервуаром со ртутью. На колонне высотой 3 *см* слоем катионита дауэкс-50 (400 *меш*), тщательно промытым концентрированной соляной кислотой и цитратом аммония, достигнуто в течение 15 мин. четкое разделение смеси тулия и тербия. В течение 20 мин. на колонне высотой 10 *см* при скорости потока элюанта 1,65 *мл/см*^{2} *мин* разделены кассиопей, тулий и эрбий. Разделение пар Am—Sm и Tb—Y на 10 *см* колонне не дало положительных результатов. Отмечено, что более четкое разделение происходит при добавлении в элюант поверхностно-активных веществ для уменьшения объема капель [362].

Для выделения концентратов тяжелых р. з. элементов и иттрия разбавленный раствор их (0,25—2,5 *г/л* иттрия и тяжелых р. з. элементов и 1 *г/л* примесей других катионов) в гликолевой кислоте пропускают через колонну, заполненную катионитом дауэкс-50 в аммонийной форме. Затем вымывают р. з. элементы и иттрий 4 *М* NH_4Cl, собирая отдельные фракции, из которых осаждают гидроокиси аммиаком. Метод позволяет получить в один прием свободные от других металлов концентраты р. з. элементов и частично разделить их [263].

Элюирование растворами молочной кислоты и ее солей

Уже в 1953 г. было показано на примере разделения пар Sm—Eu, Tb—Eu и Y—Tb на дауэкс-50 при 87°С, что молочная кислота может быть использована в качестве наиболее эффективного элюанта [332].

Эффективность разделения растворами молочной кислоты 0,85—1,0 *М* при pH 3—3,2 была подтверждена целым рядом последующих работ [365—368, 376], которые проведены с использованием р. з. осколков—продуктов деления урана после бомбардировки его нейтронами. Колонны имели длину 20—30 *см* и диаметр 2—4 *мм*. Температура в колонне поддерживалась на уровне 87° за счет кипения органической жидкости в муфте колонны. Колонны заполнялись или смолой дауэкс-50 или зеакарбом-225 со средним размером частиц 29—70 или 16—27 *μ*.

Элюант продавливался под напором 1—3 *кг/см*^{2} со скоростью 10—12 *мл/час*. Во всех случаях наблюдались острые пики изменения активностей, только иттрий размазывался по фракциям или образовывал общий пик с диспрозием.

По Павлоцкой и Лаврухиной [379, 380], элюирование наиболее эффективно протекает при использовании 3,6%-ного раствора лактата аммония с pH 3,4.

Преображенский, Калямин, Лилова [370] показали, что на смоле КУ-2-Х6 (~6% дивинилбензола или со степенью поперечных связей 6%) с емкостью 4,7 *мг-экв./г*, размером ~15 μ, в колонне длиной 18 *см*, диаметром 2 *мм* при температуре 90°С и скорости меньше 1 мин. на каплю, элюирование нейтральными растворами лактата аммония, полученного нейтрализацией аммиаком по бромкрезолпурпуровому индикатору, с pH 5—6 с постепенно повышающейся концентрацией от 0,19 до 0,5 *М* протекает очень хорошо. Получаются острые пики для всех р. з. элементов и иттрия, который хорошо отделяется от диспрозия.

Равновесие обмена на смоле КУ-2-Х6 устанавливается в пять раз быстрее, чем на дауэкс-50-Х12. Этим авторам удалось провести разделение смеси Ср и Yb в течение 5 мин. и показать, что форма частиц не имеет существенного значения для разделения. Быстрота выполнения операции разделения позволяет обнаружить дочерние элементы с минутными периодами полураспада.

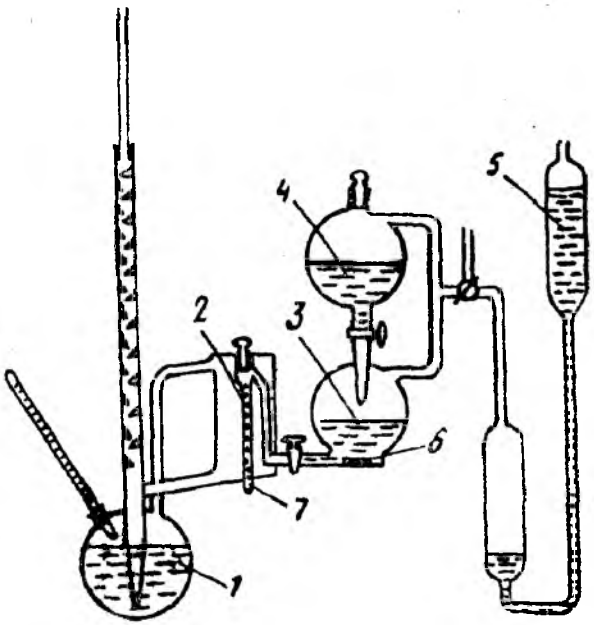


Рис. 83. Хроматографическая колонна Преображенского, Лиловой, Добронравовой и Теренина.
1 — кипятильник; 2 — хроматографическая колонна; 3 — раствор элюанта; 4 — регулирующий раствор элюанта; 5 — ртутный двигатель; 6 — электромагнитная мешалка и 7 — смола в колонне.

Для проведения элюирования с постепенно повышающейся концентрацией лактата аммония Преображенским, Лиловой, Добронравовой и Терениным [377] была сконструирована специальная хроматографическая колонна, представленная на рис. 83.

Колонна загружалась нужной фракцией водной суспензии смолы, которая задерживалась небольшим тампоном из тонкой стеклянной ваты в нижней части колонны. Загрязняющие катионы и главным образом железо отмывают 6*N* раствором роданида аммония, водой и 6*N* соляной кислотой. Затем смолу переводят в аммонийную форму раствором аммиака или лактата аммония и промывают в заключение водой.

Начиная опыты, колонну промывают 10 каплями свежепрокипяченной воды, включают кипятильник и прогревают до 90°С.

В подготовленную таким образом колонну вносят по каплям (лучше всего одну каплю) почти нейтрального раствора смеси активных р. з. элементов, пропускают 2—3 капли 0,05 *М* раствора лактата аммония, смывающего со стенок активность, и пропускают элюант с желаемой скоростью, создаваемой давлением столба ртути нужной высоты. Если элюирование проводят не только нескольких соседних р. з. элементов, а всего ряда, то непрерывно увеличивают вымывающую силу раствора прикапыванием в него концентрированного раствора лактата аммония из резервуара *4* (рис. 83).

Много хуже результаты по разделению р. з. осколков были получены на смоле дауэкс-50-Х 12, размером зерен 400 *меш* [369], несмотря на приспособление для непрерывного изменения pH элюанта, показанное на рис. 84.

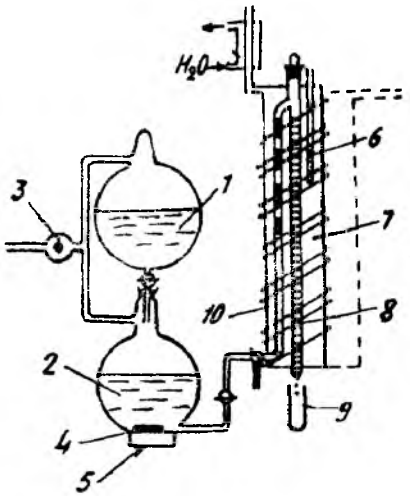


Рис. 84. Приспособление для непрерывного изменения pH элюанта.

Для исследования была использована колонна *8* с внутренним диаметром *7 мм* и высотой 60 *см*, которая нагревалась до 90°С водой в кожухе 7 (с термометром *6*); обогреваемом электроспиралью *10*. Элюирование проводилось при скорости потока 0,4 *мл/см*^{2} *мин*. Изменение pH 1 *М* раствора молочнокислого аммония достигалось непрерывным поступлением раствора с pH 7 за счет работы устройства *3* из сосуда *1* в раствор с pH 3,19 в сосуде *2*, где осуществлялась перемешивание с помощью магнитной мешалки *4*, *5*. Изменение pH проводилось при одинаковых градиентах (градиентное элюирование): 0,107; 0,067; (0,031; 0,015; 0,007 *единиц* pH/*час*. Элюат собирался в сосуд *9*.

Показано, что в присутствии носителей индикаторные количества р. з. элементов легко отделяются от больших количеств р. з. элементов с меньшим атомным номером. В последнем случае необходимо повторное разделение. При использовании смеси молочной кислоты с лактатом аммония с pH 3,2; 3,25, 3,30; 3,4 и 3,6 проведено ступенчатое элюирование смеси Yb, Ho, Eu, Sm, Pr и La [371].

Элюирование растворами триоксиглутаровой кислоты

На радиоактивных продуктах деления урана Лаврухиной, Юн-Пин, Кноблах [471] установлено, что 3,5%-ные растворы триоксиглутаровой кислоты являются эффективным элюантом. Оптимальные значения pH элюирования зависят от положения

р. з. элемента в ряду лантанидов. Это приводит к необходимости последовательного изменения pH элюанта в процессе разделения. Разделение легких р. з. элементов наблюдается при pH $\geqslant$ 3,6. Разделение прометия и неодима протекает при pH 3,16—3,20.

Элюирование растворами α-оксиизомасляной кислоты или ее солей

В качестве элюанта для разделения сначала трансурановых элементов [372], а затем и индикаторных количеств р. з. элементов в последние годы [373—375] нашли применение α-оксиизомасляная кислота и α-оксиизобутурат аммония. Этот элюант оказался наиболее эффективным для разделения как трансурановых элементов, так и р. з. элементов. Разделение смесей р. з. элементов на колонне с катионитом дауэкс-50Х-12 (400 *меш*) длиной 5 *см*, диаметром 2 *мм* при 87°С (температура кипения трихлорэтилена) и элюировании 0,2—0,4 *М* α-оксиизомасляной кислотой (pH 4,2—4,8) со скоростью 2 *мл/см²мин* дало следующие коэффициенты разделения (α_0) [373] (см. стр. 275, 340).

Элемент	α_0	Элемент	α_0	Элемент	α_0
La	34,10	Eu	1,40	Tu	0,10
Ce	16,70	Gd	1,00	Yb	0,075
Pr	10,45	Tb	0,49	Cp	0,055
Nd	6,60	Dy	0,26	Y	0,25
Pm	4,10	Ho	0,16	Cm	3,45
Sm	2,25	Er	0,13		

Они уменьшаются с понижением температуры, например, при 25°С на 10% или меньше, но при этой температуре разделение протекает успешно [347].

Эффективность α-оксиизомасляной кислоты как элюанта наглядно видна из сопоставления с другими элюантами по коэффициентам распределения (коэффициент распределения самария принят за единицу [373]):

Р. з. элемент	0,026 *М* Edta при скорости потока 0,4 *мл см² мин*	0,5 *М* цитрат при скорости потока 0,4 *мл/см² мин*	0,24 *М* лактат при скорости потока 3,5 *мл/см² мин*	0,3 *М* бутират при скорости потока 2 *мл/см² мин*
Sm	1	1	1	1
Eu	1,57	1,20	1,28	1,60
Tb	5,18	1,84	2,22	4,60
Y	—	2,56	4,08	9,00

Для повышения эффективности и скорости элюирования, кроме описанного градиентного элюирования [389] (см. стр. 328), в литера-

туре имеются рекомендации начинать элюирование при высокой температуре, а затем постепенно охлаждать колонну.

Градиентное элюирование и понижение температуры [375] обеспечивают увеличение концентрации адденда—анионов элюирующей органической кислоты. Подтверждением влияния температуры на процесс элюирования могут служить следующие опыты, проведенные на колонне с катионитом дауэкс-50 при элюировании 0,1 *М* раствором α-оксиизомасляной кислоты с pH 4,77.

Скорость потока раствора через колонну при 25°С была 0,25 *мл/см²мин*; при 95°С—1,2 *мл/см²мин*, то есть при охлаждении колонны скорость протекания раствора уменьшается.

Кривая элюирования при 25° имела один максимум для Sc, Ср и Yb, тогда как на кривой элюирования при 95°С появились раздельные максимумы для Ср, Yb, Tu, Er и Ho. При повышенных температурах расход элюирующего раствора увеличивается, и концентрация р. з. элементов в элюате уменьшается.

Этого недостатка можно избежать, если элюирование начать при 93°С, а после первого максимума на кривой элюирования температуру непрерывно понижать. Тогда высокая эффективность разделения смесей р. з. элементов достигается при меньшем расходе времени и элюанта [375].

Элюирование воднодиоксановыми растворами тиноилтрифторацетона [383]

Тиноилтрифторацетон мало растворим в воде, поэтому при использовании его в качестве комплексообразующего агента при элюировании были применены воднодиоксановые растворы. Опыты проведены с применением Y^{91} и смеси Eu^{152} с Eu^{155}. Было установлено, что в интервале pH 4,8—6,0 коэффициент распределения для Eu ниже, чем для Y. Это указывает на большую устойчивость внутрикомплексного соединения европия. Разделение иттрия и европия было произведено в колоннах длиной 10 *см* и диаметром 2 *мм*. Колонна заполнялась смолой дауэкс-50 в аммонийной форме, в виде фракции, оседающей через слой воды в 8 *см*, причем отбрасывались частицы, которые оседали менее чем за 2 мин. или более чем за 7 мин. Приготовленную колонну предварительно промывали 50%-ным воднодиоксановым раствором. Перед элюированием немного более 1/20 части загруженной в колонну смолы в течение 15 мин. встряхивали с отдельным меченым раствором или смесью меченого иттрия и европия. Смолу отфильтровывали, сушили 5 мин. на воздухе и вносили ее прямо в верхнюю часть колонны. Затем пропускали меченый раствор через колонну и снова промывали.

Элюирование проводилось со скоростью 0,1 *мл/см²мин* 2- и 5%-ным растворами тиноилтрифторацетона. Опыты с 5%-ным раствором тиноилтрифторацетона не дали воспроизводимых результатов; имело место образование кристаллов, и колонна забивалась.

Хорошо воспроизводимые результаты получены при элюировании 2%-ным раствором (2% тиноилтрифторацетона, 38% диокса-

на и 60% воды) при pH 5,8—6,0. Сначала получается узкий пик европия, а затем широкий пик иттрия. Возможно, что способ найдет применение для разделения индикаторных количеств короткоживущих изотопов р. з. элементов.

Разделение при анионо-катионном превращении

Разделение при анионо-катионном превращении с последующей сорбцией и десорбцией на смоле дауэкс-50 основано на переводе сульфитацидокомплексов $[Ln(SO_3)_3]^{3-}$ окислением кислородом в сульфаты $Ln_2(SO_4)_3$. Скорость окисления уменьшается по ряду от Ce до La, поэтому при периодической сорбции окисленных растворов на катионите происходит разделение, которое возможно путем как периодического, так и непрерывного процесса. Работа при разделении должна проводиться в атмосфере инертного газа и может быть выполнена с помощью приборов, приведенных на рис. 85.

Для разделения 4 *л* суспензии 140 *г* гидроокисей р. з. элементов помещают в сосуд *2*, переводят в раствор пропусканием сернистого газа со скоростью 50 *мл/сек*, вводимого по одной из трубок тройного крана *1*.

Когда будет достигнуто полное растворение гидроокисей, через другую трубку тройного крана *1* и одну из трубок тройного крана *12* пропускают азот в течение 2 мин. со скоростью 30 *мл/сек*, чтобы вытеснить избыток сернистого газа перед окислением кислородом. Кислород пропускается через вторую трубку тройного крана *12* и ту же трубку тройного крана *1*, через которую пропускался азот. Кислород пропускают в течение 20 мин. со скоростью 20 *мл/сек*, что соответствует образованию максимально 8 *г* Ln^{3+}. После окисления в течение 2 минут снова пропускают азот для создания внутри аппарата инертной атмосферы.

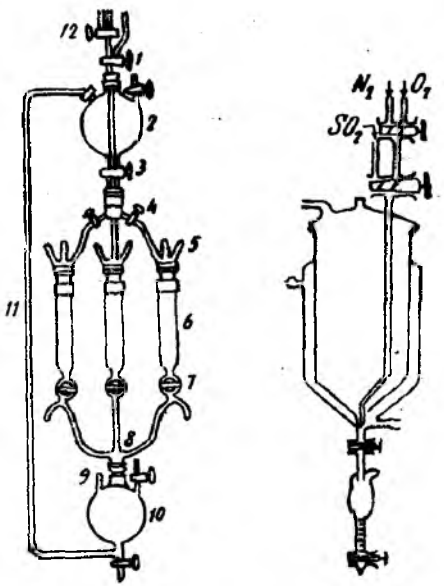


Рис. 85. Приборы для разделения р. з. элементов методом окислительного анионо-катионного превращения.

Частично окисленный раствор вводят через кран *3* и распределительный паук *4* в одну из колонн *6* которые заполняются 250 *г* смолы, со скоростью 1500 *мл/час*. Алонжи *5*, присоединенные к колоннам, имеют дополнительные три ввода для промывной воды, элюанта—трилона Б, и раствора хлорида натрия для регенерации.

После пропускания через колонну раствор направляют через двухходовой кран *7* в сборную головку *8* и приемный сосуд *10*. Затем колонну *6* промывают 100 *мл* воды, которые также направляют в сосуд *10*, и все содержимое сосуда *10* под давлением азота, впускаемого через отросток *9*, выдавливают в сосуд *2* для дальнейшего окисления. Одновременно колонну *6* промывают элюантом (5%-ным раствором трилона Б) с pH 8—8,5 со скоростью 5 *мл/мин* для удаления р. з. элементов, направляя его двухходовым краном *7* в наружный прием-

ник. Затем смолу промывают 500 *мл* воды, регенерируют ее 2 *л* 2%-ного раствора хлорида натрия с последующей промывкой водой. Элюаты для выделения из них лантанидов подкисляют до pH 3, и осаждают р. з. элементы щавелевой кислотой.

Так как операция обработки колонны более продолжительна, по сравнению с возвращением раствора р. з. элементов в сосуд *2* на повторное окисление, необходимо при работе поочередное использование минимум шести ионообменных колонн.

Для измерения скорости пропускания сернистого газа, азота и кислорода к установке присоединялся реометр. Концентрация раствора должна быть в пределах 0,5—6% по содержанию комплексного соединения [249].

Разделение на анионитах

В 1953 г. опубликован патент [387] на разделение р. з. элементов на анионитах (сильноосновных ионообменных смолах) из водного лимоннокислого раствора. Комплексные цитраты р. з. элементов сорбировались на анионите и вымывались в порядке возрастания атомного номера растворами лимонной кислоты с pH, изменяющимся в пределах 1,5—3,0.

В среде других ацидо-аддендообразователей р. з. элементы на анионообменных смолах не сорбируются. Так из 7—12 *М* солянокислых растворов обнаруживается слабая сорбция скандия, а лантаниды и иттрий совершенно не сорбируются. Небольшая сорбируемость скандия из 12 *М* солянокислого раствора позволяет отделить его на смоле дауэкс-1 от лантана и иттрия [388].

Сорбция скандия на анионите увеличивается в 100 раз из 12 *М* растворов хлорида лития по сравнению с 12 *М* растворами HCl. Заметная сорбция иттрия на сильноосновном анионите дауэкс-1 отмечена из раствора сульфата аммония, сернистой кислоты или карбонатов щелочных металлов [389, 391].

Для отделения скандия от титана могут быть использованы устойчивые ацидокомплексы с плавиковой кислотой, которые сорбируются анионитом из 0,5—2,5 *N* плавиковой кислоты. При повышении концентрации плавиковой кислоты до 15 *М* происходит вымывание скандия, а титан остается на анионите [390].

Для отделения следовых количеств скандия от ванадия (4) и титана раствор их в 0,1 *М* щавелевой кислоте пропускают через колонну длиной 10 *см* и сечением 0,2 $см^2$ и элюируют скандий смесью 0,1 *М* соляной и 0,1 *М* щавелевой кислот [392]. Отделение граммовых количеств америция от р. з. элементов может быть выполнено из растворов роданида аммония.

Этот раствор пропускают через колонну с анионитом дауэкс-1Х8, и элюируют р. з. элементы также раствором роданида аммония, тогда как америций остается на смоле и может быть выделен промыванием 0,1 *N* раствором соляной кислоты [393]. Лантан может быть отделен от тория элюированием лимоннокислых растворов на анионите. Лантан проходит через ионообменник, тогда как торий выделяется из смолы, разбавленной серной кислотой [394].

Из азотнокислых растворов на анионитах могут быть сорбированы торий и уран, причем р. з. элементы на смоле не задержива-

ются [395, 396]. Наконец, аниониты могут быть использованы для разделения р. з. элементов и урана из сернокислых сред. Если уран сорбируется на анионитах, то р. з. элементы не задерживаются *смолой* [397].

В 1951 г. [398] были разделены индикаторные количества иттрия и европия на анионите дауэкс-1 при элюировании колонн 0,16 *М* раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты. Сначала вымывался иттрий, а затем европий. Такой порядок вымывания, по Колесовой и Синявину [399], является сомнительным. Этими исследователями установлено, что элюирование в колонне, заполненной анионитом ЭДЭ-10 в цитратной форме с зерном 0,5—1 *мм*, со скоростью подачи 1 *см/мин* (1,3 *мл/см²мин*) протекает лучше при использовании растворов цитрата. Ими осуществлено разделение радиоактивных изотопов La^{140}, Yb^{175} и Y^{91} при использовании 0,1%-ных растворов лимонной кислоты с pH 1.8. Лантан вымывался первым, затем—иттрий и в конце — иттербий. Поздняков и Лаврухина [470] также не достигли эффективного разделения Nd^{147}, Er^{160} и Yb^{175} в форме этилендиаминтетрауксуснокислого комплекса на анионите дауэкс-1Х-8, но довольно эффективное разделение они наблюдали при использовании в качестве элюанта 0,13 *М* лимонной кислоты.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Об экстракционном выделении церия диэтиловым эфиром из сильно азотнокислых растворов смеси р. з. элементов имеется указание у Панаева (1905 г.) [199]. Панаев использовал этот метод при качественном определении церия. В 1927 году (см. стр. 400) он был предложен в качестве препаративного метода для выделения чистых соединений церия и в конце сороковых и начале пятидесятых годов получил дальнейшее совершенствование [400—402]. Об успешном разделении трехвалентных р. з. элементов путем распределения между двумя растворителями впервые упоминается в 1937 г. [403]. Было исследовано распределение хлоридов, роданидов и нитратов между водой и спиртами от бутилового до гексилового [404, 406—408], причем фактор разделения оказался очень незначительным (например, для пары неодим-лантан он равен 1,06 [407] или 1,5 [404, 405]). Экстракцией метилизобутилкетоном из водных растворов комплексов лантана и тория с салициловой, коричной и 3,5-динитробензойной кислотами легко был отделен торий от лантана [409]. Значительная разница была обнаружена в величинах коэффициентов распределения между азотнокислой водной фазой и дибутилкарбинолом трехвалентных р. з. элементов и четырехвалентного церия (в 1000—10000 раз) [410].

Окись лантана (99,95%) может быть выделена из смеси с празеодимом, неодимом и самарием экстракцией кетонами, смесью кетонов или кетона с несколькими эфирами из растворов нитратов

р. з. элементов в воде, насыщенных хорошо растворимым нитратом, например, нитратом лития, кальция, цинка или алюминия [417].

Изучена экстракция 8-оксихинолятов и купферонатов лантана и самария хлороформом и метилизобутилкетоном [411]. Установленные различия в экстрагируемости позволили исследователям сделать заключение о возможности применения 8-оксихинолятов и купферонатов для экстракционного разделения смесей самария и лантана, причем купферонаты лучше извлекаются метилизобутилкетоном, тогда как 8-оксихинолиты — хлороформом. По сравнению с оксихинолином несколько лучшей экстрагируемостью обладает 5,7-дигалогенпроизводные 8-оксихинолина [412—414]. Хорошо экстрагируется ион La^{3+} при использовании в качестве комплексообразующего адденда N-фенилбензогидроксамовой кислоты и ее фосфорных аналогов [414]. В результате этих работ установлено [414], что применение неассоциированных экстрагентов благоприятствует экстрагированию при хорошем экстрагировании иона металла гидрофобными аддендами. Обычно введение гидрофобных электрофильных групп (галогены и CF_3) вблизи от циклообразующей группировки ведет к повышению константы равновесия экстракционного процесса. При использовании в качестве комплексообразующего адденда теноилфторацетона и бензола в качестве экстрагента величина $1/z\lg K$ для лантанидов и актинидов линейно возрастает с увеличением ионного потенциала z/r [414]. Экстрагируемость в этом случае зависит также от кислотности раствора, причем она обратно пропорциональна третьей степени концентрации кислоты [415]. При введении в молекулу растворителя кетонной или гидроксильной групп коэффициент распределения комплекса уменьшается с усилением межмолекулярного притяжения между центральным атомом и аддендом. При частичном экранировании аддендами иона-комплексообразователя экстрагированию может благоприятствовать применение экстрагента с гидрофильными группами. Наконец, введение поблизости от гидрофильных атомов заместителей больших размеров создает стерические затруднения и тем самым снижает экстрагируемость [414].

Экстракция ацетилацетонатов из 0,1 *М* растворов перхлората натрия хлороформом, бензолом, метилизобутилкетоном позволяет отделить р. з. элементы от тория, урана и четырехвалентных актинидов при pH 4 и при показателе концентрации ацетилацетонат-иона pC_a 6 [416]. Р. з. элементы могут быть разделены экстракцией трибутилфосфатом из 12 *N* растворов соляной кислоты. Но метод практически невыгоден в связи с ограниченной растворимостью хлоридов в концентрированных растворах соляной кислоты [420].

Подробно изучена противоточная экстракция р. з. элементов из водных растворов нитрата лития диэтиловым эфиром и н-пентаноном-2 [417—419]. Особенно успешным оказалось применение в качестве экстрагента трибутилфосфата. Исследованию экстракцион-

ных особенностей этого растворителя и дибутилфосфата в последние годы посвящено большое число работ [420—435, 438]. Последние растворители были применены для разделения больших количеств р. з. элементов, поэтому условия их использования будут рассмотрены ниже более подробно.

Методы экстракционного разделения

Процессы экстракции для разделения различных веществ нашли широкое применение и могут проводиться различными способами [436, 437].

При разделении р. з. элементов описаны и могут быть наиболее часто использованы следующие методы:

а) многократная противоточная периодическая фракционная экстракция;

б) противоточная экстракция двумя растворителями при непрерывно движущейся одной фазе с однократным введением разделяемой смеси;

в) прерывная противоточная экстракция (псевдопротивоточная экстракция) с непрерывнодвижущимися двумя растворителями и введением исходного раствора в середину потока (двойной ромбообразный метод).

Первый метод может найти широкое использование при дальнейшей разработке экстракционного разделения р. з. элементов, два последних описаны в литературе по экстракционному разделению р. з. элементов и могут найти промышленное применение.

Многократная противоточная периодическая фракционная экстракция

Простейшим аппаратом для проведения этого способа экстракции является делительная воронка. Для проведения операции помещают в нее отмеренные количества двух растворителей и разделяемую смесь. Делительную воронку термостатируют и энергично встряхивают в течение нескольких минут. Затем выдерживают при постоянной температуре до полного расслаивания фаз, отделенные фазы переносят в отдельные воронки с калиброванным концом и замеряют их объемы. Обе фазы анализируют различными методами. Схема процесса показана на рис. 86.

Очень удобно по этой схеме производить экстрагирование с помощью аппарата Крейга и Паста [439], изображенного на рис. 87 и 88. Аппарат имеет деталь *1*, состоящую из 25 трубок из нержавеющей стали 1,25 *см* диаметром и 12,06 *см* длиной. Все трубки впрессовываются сквозь стальные пластины. Расстояние между смежными трубками приблизительно 0,32 *см*. Внешний диаметр детали *1* приблизительно 15,24 *см*. Через отверстия, которые находятся в центре каждой пластины, протягивается центральный стержень *3*, имеющий несколько меньший диаметр, чем диаметр отверстий.

Деталь *2* конструируется аналогично, но трубки имеют длину 6,35 *см*. Вместо трех алюминиевых стяжек, которые придают жесткость креплению детали *1*, для крепления пластин в детали *2* используется массивная алюминиевая пластина—подкладка, которая крепко соединяется с пластинами детали *2* тремя болтами с крупными головками.

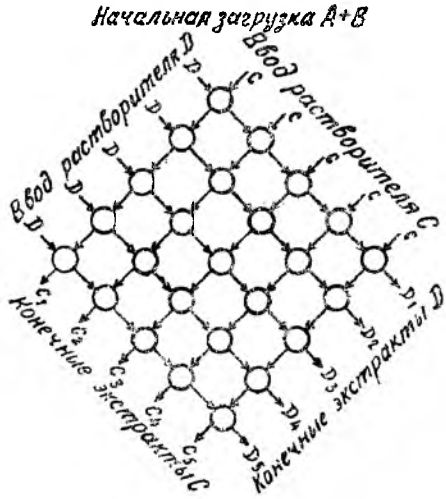


Рис. 86. Схема многократной периодической фракционной экстракции (5 ступеней).

При вращении детали *1* и *2* относительно стержня *3* верхние края детали *2* трубок, которые оканчиваются на аккуратно пришлифованных поверхностях, должны совпадать с нижними краями трубок детали *1*. Трубки детали нумерованы от 0 до 24 против часовой стрелки на верхней стороне пластины, а трубки детали 2 — от 0 до 24— по часовой стрелке. Обе соприкасающиеся поверхности должны быть очень тщательно пришлифованы.

Деталь *1* сверху, а деталь *2* снизу покрываются стеклами соответственно *8* и *4*, которые удерживаются в определенном положении алюминиевыми покрышками *9* и *5*. Стекла запечатывают концы трубок деталей *1* и *2*. Покрышка *5* удерживается в неподвижном положении, когда прибор в собранном виде, круглой гайкой *6*, покрышка же *9*—крыльчатой гайкой *10*, снизу которой находится пружина *11*. Эта пружина оказывает небольшое давление на покрышку, когда крыльчатая гайка ослаблена. Если стеклянная покрышка *4* имеет только центральное отверстие, то стеклянная покрышка *8*, кроме него, еще два отверстия, которые расположены по одну сторону от центрального отверстия, и одно из них позволяет допуск к какой-либо трубке аппарата во время операции. Это отверстие закрывается плотно специальным клином *13*, протянутым во внутренней кромке покрышки *9*. При вращении покрышки *9* от-

носительно стержня *3* одновременно двигается стеклянная покрышка *8*. Ключом *7* завертываются гайки *6* и *15*.

Собранная центральная часть аппарата устанавливается следующим образом. Прежде всего малый конец детали *3* протягивают через отверстие *14*, где он удерживается в определенном положении

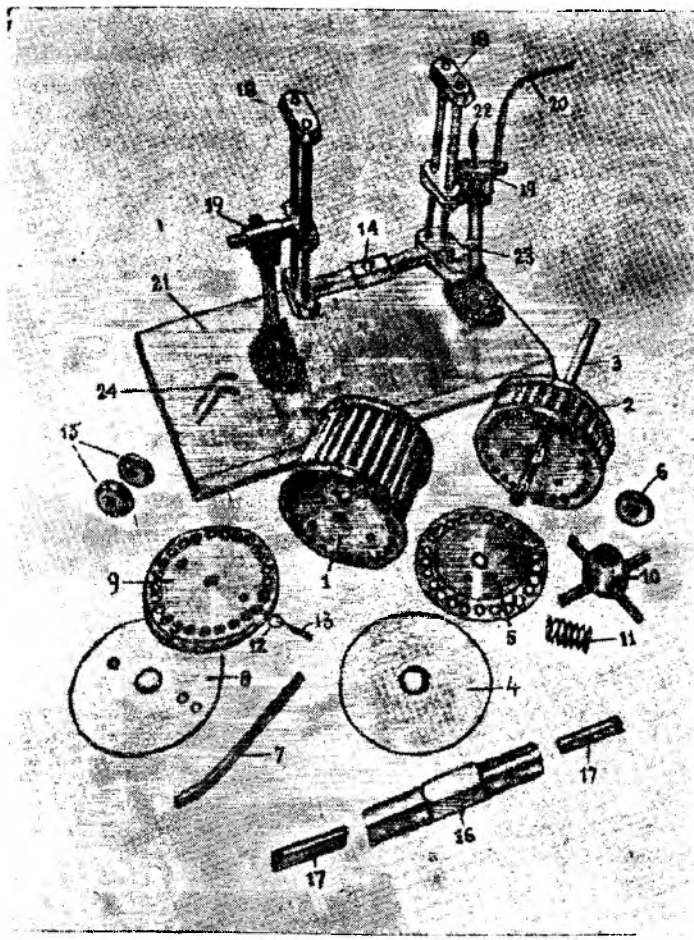


Рис. 88. Фотография отдельных деталей аппарата Крейга и Паста.

круглой гайкой *15*. Другая точно такая же гайка ввинчивается в верхнюю часть стержня *3*. Алюминиевый брусок *16* присоединяют к станине между верхними опорами *18* посредством двух фигурных стальных стержней *17*, которые вставляются через отверстия в деталь *18* в отверстия на каждом конце бруска *16*. Далее вращением гайки *15* прижимают стержень *3* (одновременно и всю цент-

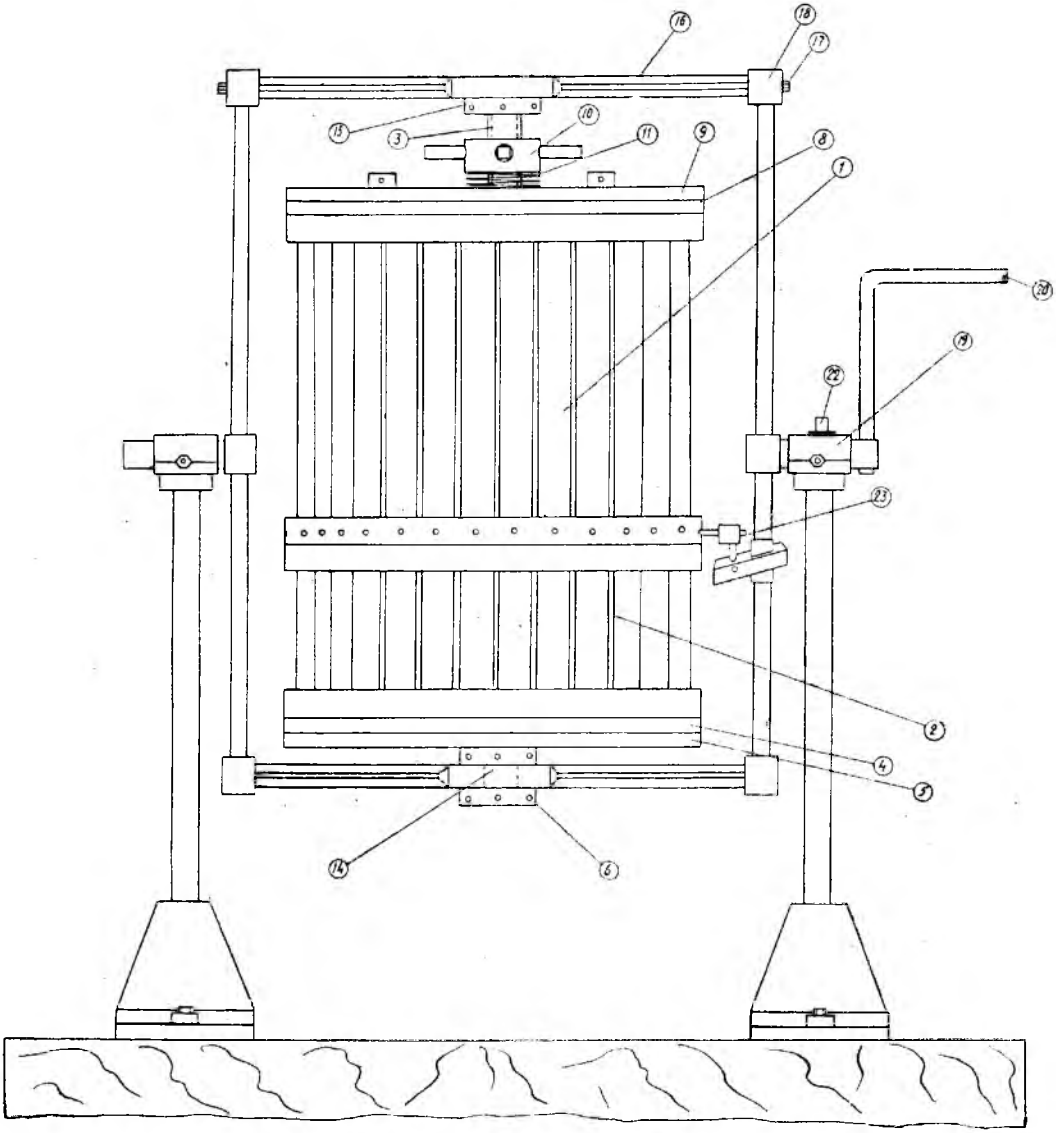


Рис. 87. Схема аппарата Крейга и Паста.

ральную часть аппарата) к бруску *16* снизу, и центральная часть аппарата готова для производства операции.

Собранный таким образом аппарат закрепляется двумя подшипниками *19* и может вращаться посредством ручки *20*. Вертикальное положение аппарата удерживается посредством стопора *22*, который протягивается через подшипник. Основание станины *21* делается из дерева, которое покрывается жестью из нержавеющей стали.

Движение верхних трубок относительно нижних может быть осуществлено при вращении крыльчатой гайки на четверть поворота в направлении вывертывания, когда спиральная пружина *11* оказывает заметное давление. Точное совмещение трубок детали *1* и *2* при таком движении регулируется стопорным механизмом *23*, который щелкает в момент полного совмещения. Стопор этого механизма скользит по средине нижней пластины детали *1* по линии дырок, попадая в которые он задерживает деталь *1* точно в положении совмещенных трубок. Регулировка стопорного механизма осуществляется гаечным ключом *24*. Положение детали *2* можно регулировать ослаблением гайки *6*.

При загрузке аппарата детали *16*, *15*, *10*, *9* и *8* снимают. Деталь *1* поворачивают так, чтобы ее трубки были на половине полного совпадения с двумя трубками детали *2*, т. е. каждая трубка детали *1* соединяется в этом случае с двумя трубками детали *2*. Затем заполняют все трубки детали *2* более тяжелой фазой, приблизительно 200 *мл*, вливая ее через одну трубку детали *2*. Поворачивают деталь *1* так, чтобы ее верхняя трубка под номером *0* находилась над нижней трубкой также под номером 0. Тогда, вращая, помещают произвольный объем верхней фазы в каждую верхнюю трубку. Детали *8*, *9*, *10*, *15* и *16* помещают на место, и аппарат готов для выполнения экстракции. Проба, которая экстрагируется, помещается в трубку 0.

Теперь может осуществляться операция достижения равновесия, для чего резким движением ручкой *20* опрокидывают трубки в положение 150° (приблизительно) и обратно до 30°. При наклоне трубок пузырьки воздуха двигаются от одного до другого конца трубки. Число таких взбалтываний для достижения равновесия может колебаться в пределах 10—50.

Разделение фаз происходит быстро, когда трубки находятся в горизонтальном положении. Менее часто при разделении применяют их наклон под углом 45° и еще менее часто вертикальное положение. При разделении фаз с горизонтальным положением трубок, чтобы избежать повторного диспергирования, необходимо медленное возвращение их в вертикальное положение. За разделением фаз в трубках можно следить через стеклянные покрышки концов трубок.

Для передвижения трубок детали *1* обеспечивают вертикальное положение стопором *22*. Крыльчатую гайку *10* вращают против часовой стрелки на четверть оборота, стопор *23* оттягивают и деталь

1 сдвигают по часовой стрелке, пока отпущенный стопор *23* не щелкнет за счет попадания в соседнее отверстие, при этом трубки встают друг против друга. Тогда крыльчатую гайку *10* возвращают на место, тем самым прижимают деталь *1* к детали *2*, и аппарат собран для осуществления последующего экстрагирования—достижения второго равновесия.

В течение 1 часа при довольно быстром достижении равновесия можно производить 20—25 перемещений.

Очень удобным прибором для проведения экстракции является система трубок (обычно 12 штук) с притертыми пробками, которые крепятся на горизонтальной оси, как показано на рис. 89, и с помощью ручки могут приводиться в качательное движение при изменении положения от 40 до 150°. Все трубки имеют порядковую нумерацию 0, 1 и т. д. Перемещение подвижной фазы после экстрагирования и расслоения фаз осуществляется с помощью сифонной трубки под вакуумом или давлением в порядке нумерации пробирок.

Для фракционирования больших количеств р. з. элементов была осуществлена автоматическая многократная экстракция в аппаратах следующей конструкции [418] (рис. 90).

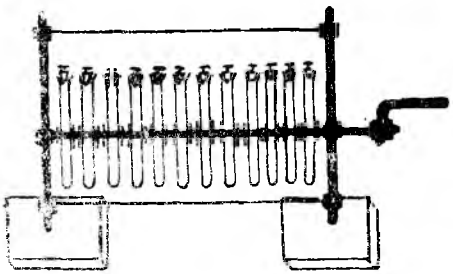


Рис. 89. Прибор для экстракции простейшей конструкции.

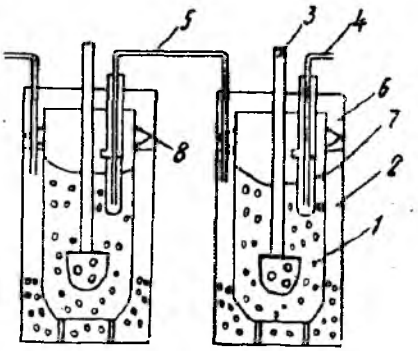


Рис. 90. Аппарат для автоматического многократного экстрагирования.

Закрытый резиновой крышкой с тремя стеклянными припаянными вверху отростками *8* для центрирований, открытый снизу стеклянный цилиндр *1* с внешним диаметром 8 *см*, который уменьшается внизу до 6 *см*, помещается на трех припаянных стеклянных ножках в цилиндрический толстостенный сосуд *2* с внутренним диаметром *9* см и высотой 20 *см*. Аппарат вмещает 400—800 *мл* тяжелой фазы. При вращении мешалки *3* со скоростью 430 *об/мин.* легкая фаза, вводимая через сифон *4*, смешивается с тяжелой фазой. Часть легкой фазы при этом попадает в пространство между стенками сосудов *1* и *2*. Происходит расслоение фаз, и легкая фаза не может попасть обратно во внутренний сосуд, а постепенно вытесняется в следующую ступень через сифон *5* за счет разностей

уровней между *6* и *7*. Скорость пропускания легкой фазы может достигать 2 *л/час*.

При использовании этой аппаратуры экстракция производилась н-пентаноном-2 (диэтилкетоном) и показано, что при большом количестве (около 150 *л*) растворителя и числа ступеней (30—38) можно осуществить довольно полное разделение р. з. элементов. Исходными растворами служили растворы нитратов, содержащие 300—400 *г/л* окислов р. з. элементов в насыщенном растворе нитрата лития. Для опытов использовалось до 1 *кг* окислов, которые в виде раствора в количестве 2,4 *л* распределялись по пяти первым ступеням, последующие ступени заполнялись насыщенным раствором нитрата лития. Пентанон оказался более эффективен при разделении смеси первых лантанидов (La—Pr), смесей Dy—Ho—Er и отделении последней смеси от иттрия. Разделение смесей р. з. элементов от эрбия до кассиопея, а также от неодима до диспрозия с помощью этого растворителя не эффективно. Такое положение при экстракции ярко подтверждается изменением практического фактора разделения (рис. 91), который характеризуется отношением количеств двух р. з. элементов, которые назовем A и B, от ступени к ступени или от опыта к опыту. Частное от деления этого отношения для *n*-ой ступени на отношение для (n-1)-ой ступени, т. е.

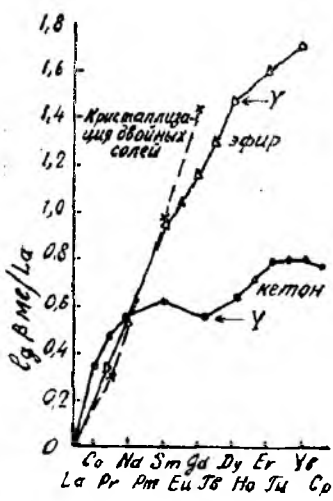


Рис. 91. Факторы разделения лантанидов различными методами Δ—распределение между водным раствором $LiNO_3$ и диэтиловым эфиром; o—распределение между водным раствором $LiNO_3$ и пентаноном; x—дробная кристаллизация двойных нитратов Mg и La.

$$\frac{C_{T.\,n,\,A}/C_{T.\,n,\,B}}{C_{T.(n-1),A}/C_{T.(n-1),B}} = \beta$$

(C_T — концентрация соответствующего компонента в тяжелой фазе), и является практическим фактором разделения.

Интересно, что кривая имеет минимум при гадолинии (рис. 91), т. е. аналогичная кривым изменения молекулярных объемов многих соединений р. з. элементов и кривой изменения констант стабильности комплексных этилендиаминтетраацетатов р. з. элементов (рис. 92).

На том же рисунке приводится кривая изменения практического фактора разделения для экстракции диэтиловым эфиром. В соответствии с этой кривой и опытами в больших масштабах отмечается, что диэтиловый эфир, как экстрагирующее вещество, менее эффективно, чем пентанон-2, но более избирательно. Для экстрагирования эфиром нужно приблизитель-

но в 50 раз большее его количество, чем пентанона-2. В то же время этот тип экстрагирования эффективен на протяжении всего ряда лантанидов.

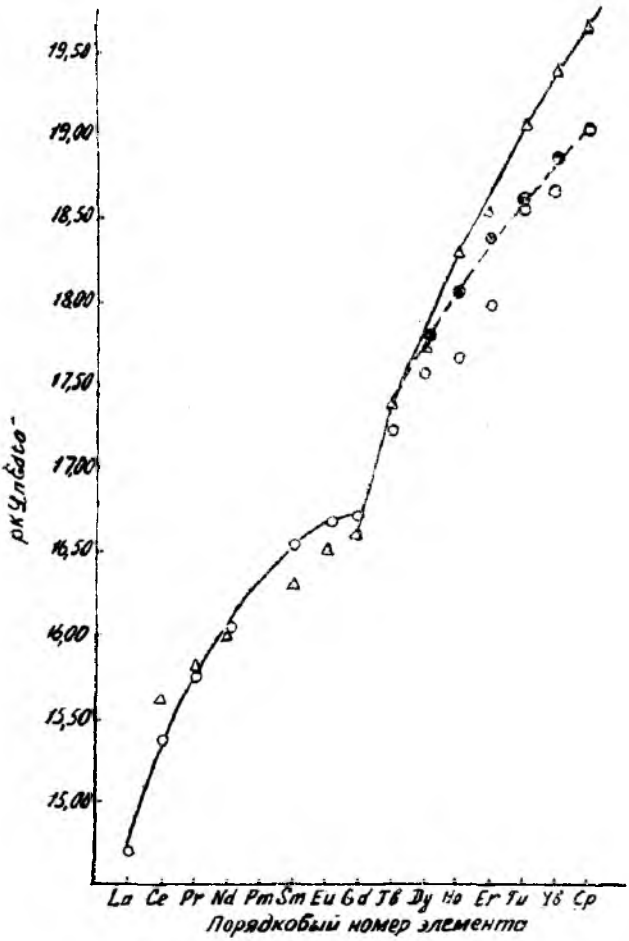


Рис. 92. Изменение показателя константы стабильности этилендиаминтетраацетатов р. з. элементов в зависимости от порядкового номера.

Периодическая псевдопроточная экстракция (см. схему рис. 93) применена для выделения килограммовых количеств окиси гадолиния [421]. При использовании в качестве растворителя — органического экстрагента смеси трибутилфосфата с версолом (керосин, очищенный полностью от бензина) в отношении 60:40, насыщенной концентрированной азотной кислотой, смесь р. з. элементов первоначально разделялась по границе между самарием и гадолинием. При повторном экстрагировании раствора, содержащего в основном гадолиний и другие тяжелые р. з. элемен-

ты, при другом соотношении фаз граница разделения достигалась между гадолинием и тербием.

Раствор для питания был приготовлен растворением 160 *г* сырой окиси гадолиния в 1 *л* 15,6 *N* азотной кислоты. Промывной раствор—концентрированная азотная кислота. Соотношения объемов раствора питания, промывного раствора и органического экстрагента в первом опыте были равны 1:4:4 и в последующих опытах 1:1,67:4. В первом опыте применялось по 4 ступени, в последующих опытах — по 9 ступеней с обеих сторон от тарелки питания.

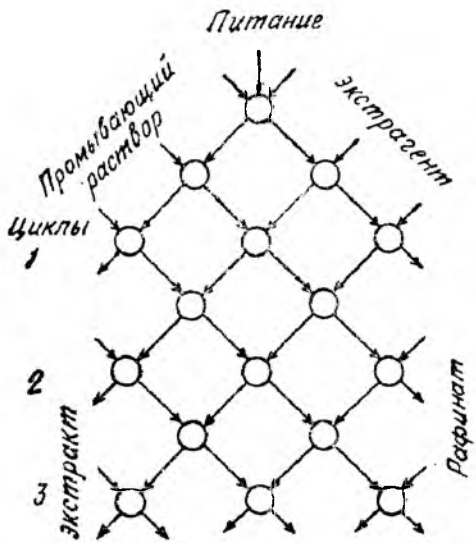


Рис. 93. Схема периодической псевдопроточной экстракции.

В общем случае установлено, что наиболее эффективное разделение элементов A и B можно наблюдать при выполнении правила квадратного корня, т. е. когда

$$(v_0/v_в)K_A > 1; \quad (v_0/v_в)K_B < 1;$$
$$(v_0/v_в) = 1/\sqrt{K_A . K_B}$$

где v_0 и $v_в$ относительные объемы органической и водной фаз, а K_A и K_B — коэффициенты распределения. Практически это правило при разделении р. з. элементов не оправдалось, и для осуществления процесса экстракции были использованы соотношения объемов растворов, которые значительно отличались от требуемых правилом квадратного корня. Фактор разделения для Gd/Sm достигал 60—80. Непрерывный процесс экстрагирования осуществлен на лабораторном экстракционном аппарате Йорка-Шайбля (рис. 94), который представлял колонну диаметром 2,54 *см*, насчитывающую 11 механических ступеней. Каждая смесительная секция этой колонны имела высоту 1,27 *см* и была снабжена пропеллерной мешалкой. Противоточное движение фаз достигалось подачей органического экстрагента — растворителя через счетчик жидкости вблизи дна. Водный раствор азотной кислоты—промывной раствор—подавался в верхнюю часть колонны, а питание—экстрагируемый водный раствор — в среднюю часть колонны. Соответственно вывод экстракта и рафината был в верхней и нижней части колонны.

Даже при максимальной скорости вращения мешалок эффективность колонны оказалась эквивалентной 3—4 теоретическим ступеням (вместо 11), но и в этих условиях достигалось эффективное разделение гадолиния и тербия. Фактор разделении Tb/Gd

достигал 6—8 при следующих условиях работы колонны. Скорости потоков питания, промывного раствора и органического экстрагента относились как 1,5 : 1 : 1, 2 : 1 : 1 или 1,5 : 1 : 2. Общая скорость потока 1300—1700 *мл/час*. Раствор питания содержал 20 *г/л* окислов р. з. элементов при кислотности, соответствующей 13 *N* по азотной кислоте. Промывной раствор был 10 *N* азотной кислотой. Органический экстрагент — растворитель состоял из смеси трибутилфосфата с керосином в отношении 60 : 40, предварительно насыщенной 12 *N* азотной кислотой. Окись гадолиния, выделенная на колонне, была чистой (95—98%).

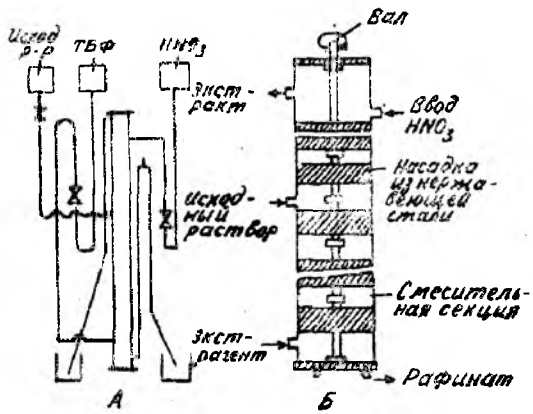


Рис. 94. Экстракционный аппарат Йорк-Шайбля.

В результате работы на колонне установлено, что с повышением температуры заметно понижаются коэффициенты распределения элементов, концентрация р. з. элемента оказывает незначительное влияние на его коэффициент распределения, это влияние вероятнее всего обусловлено общей концентрацией нитрат-иона. Коэффициенты распределения р. з. элементов резко изменяются в зависимости от концентрации кислоты.

Условия работы экстракционных колонн. Выбор условий работы экстракционных колонн или серии экстракторов может быть сделан на основе решения уравнений материальных балансов для всей колонны или по отдельным ступеням, как это осуществляется при расчете условий работы дистилляционных (ректификационных) колонн. Для расчета необходимо знание значений коэффициентов распределения, факторов разделения, равновесной и рабочей кривых и ряда других данных. Для примера приведем расчет условий работы экстракционной системы (рис. 95), состав потоков питающего раствора и продуктов для которой приведен в табл. 43 [464, 465].

Пусть концентрация водной фазы системы содержит 430 *г/л* окислов р. з. элементов, с рафинатом уходит 80% и с экстрактом

20% церия в результате осуществления восьми идеальных ступеней эмульгирования, причем группа р. з. элементов или один р. з. элемент удаляется из рафината полностью. Прежде всего рассчитаем

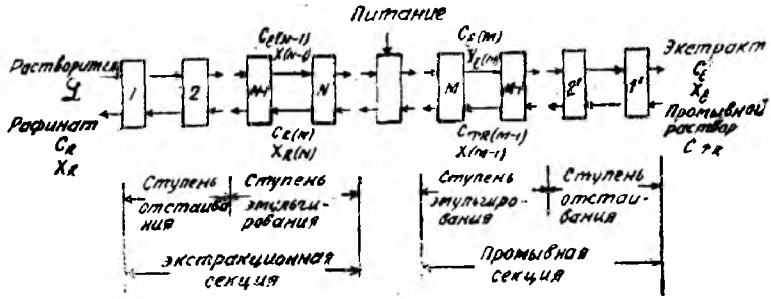


Рис. 95. Схема смесительно-отстойникового экстрактора (каждый прямоугольник соответствует одной ступени).

массы других р. з. элементов, которые уходят с рафинатом и экстрактом. Для этого может быть использовано уравнение.

$$\beta^{n}_{A,Ce} = \left(\frac{M_{Ce}}{M_A}\right)_R \times \left(\frac{M_A}{M_{Ce}}\right)_E$$

где β — коэффициент разделения (отношение коэффициента распределения отдельного р. з. элемента к коэффициенту распределения компонента сравнения — церия), n — число идеальных ступеней эмульгирования, M и M_{Ce} массы р з. элемента А и церия

Таблица 43

Состав потоков экстракционной колонны на единицу массы питания при переходе 80% церия в рафинат и концентрации водной фазы, поступающей на эмульгирование в экстракционную секцию, равной 430 *г/л* (в виде окислов) [464].

Окисел элемента А	$\beta_{A,Ce}$	Концентрация раствора питания M_A	Рафинат		Экстракт	
			x_1	x_R	y_1	y_E
La_2O_3	0,544	0,2410	0,2405	0,3793	0,0005	0,0014
CeO_2	1,00	0,4800	0,3340	0,6057	0,0960	0,2623
Pr_6O_{11}	1,50	0,0590	0,0080	0,0126	0,0510	0,1993
Nd_2O_3	2,18	0,1900	0,0015	0,0024	0,1885	0,5150
Другие	4,20	0,0300	0,0000	0,0000	0,0300	0,0820
		1,000	0,6340	1,000	0,3660	1,000

соответственно в рафинате (R) и экстракте (E). Из этого уравнения находят отношение р. з. элемента А в рафинате и экстракте при n равном 8.

$$\frac{(M_A)_R}{(M_A)_E} = \frac{(M_{Ce})_R}{(M_{Ce})_E} \cdot \frac{1}{\beta_{Ce}^{A}}$$

Тогда масса р. з. элемента А в рафинате соответствует

$$(M_A)_R = (M_A)_P \cdot \left[\frac{(M_{Ce})_R}{(M_{Ce})_E} \cdot \frac{1}{\beta_{Ce}^{A}}\right] : \left[1 + \frac{(M_{Ce})_R}{(M_{Ce})_E} \cdot \frac{1}{\beta_{Ce}^{A}}\right],$$

где $(M_A)_P$ — масса р. з. элемента А в потоке раствора питания, и масса р. з. элемента А в экстракте равна

$$(M_A)_E = (M_A)_P - (M_A)_R.$$

Проведя по этим формулам расчет состава всех смесей экстракционного процесса по содержанию р. з. элементов, можно определить число идеальных эмульгирующих ступеней при различном возврате растворенного вещества из одной фазы в другую. Возврат растворенного вещества определяется обратным потоком переноса растворенного вещества из органической фазы в соприкасающийся с ней промывающий раствор или из водного раствора в органическую фазу.

Возврат растворенного вещества в экстракционной секции (R_E) соответствует отношению разности массы нитратов р. з. элементов, выраженной в *г/л* окислов, в поступающем на экстрагирование водном растворе (X_E) и массы нитратов р. з. элементов (*г/л* окислов) в покидающем экстракционную секцию растворе — рафинате (X_R) к массе нитратов р. з. элементов в рафинате, т. е.

$$R_E = \frac{x_E - x_R}{x_R}.$$

Возврат растворенного вещества в промывной секции (R_S) соответствует частному от деления разности масс, поступающих в промывную секцию нитратов р. з. элементов (*г/л* окислов) в экстракте (y_S) и в покидающем систему экстракте (y_E), на массу нитратов р. з. элементов в покидающем систему экстракте (y_E), т. е.

$$R_S = \frac{y_S - y_E}{y_E}.$$

Подсчет числа идеальных эмульгированных ступеней может быть выполнен графически так же, как производится определение числа теоретических тарелок ректификационных колонн. Прежде всего на основе экспериментальных данных строят кривую равновесия в координатах y и x, которая представляет функцию концентрации

нитратов р. з. элементов, выраженной *г/л* окислов, в фазе трибутилфосфата от концентрации их в водном растворе. Состав отдельных точек кривой равновесия может быть рассчитан для различных ступеней n при заданной величине концентрации отдельного р. з. элемента в одной из фаз по уравнению

$$(y_1)_n = (K_{Ce})_n (\beta)_n (x_1)_n ,$$

где x_1 и y_1 — часть массы (в одной ступени) отдельного р. з. элемента в смеси р. з. элементов соответственно в фазе трибутилфосфата и водной фазе, K_{Ce} —коэффициент распределения для церия — компонента сравнения.

В тех же координатах и на том же чертеже наносят рабочие линии эмульгирования и промывания, определяя точки отдельных ступеней по уравнениям

$$(y_1)_n = \frac{R_E + 1}{R_E} (x_1)_{n+1} - \frac{x_R}{R_E}$$

и

$$(y_1)_{M+1} = \frac{R_S}{R_S + 1} (x_1)_M + \frac{(y_1)_E}{R_S + 1} ,$$

где индекс R обозначает рафинат, а индексы n и M — соответствующие ступени эмульгационной и промывной секций.

Если задаться определенным значением R_E при промывке раствором азотной кислоты определенной концентрации, то R_S может быть найдено из выражения

$$\frac{R_E}{R_S + 1} = \frac{(x_1)_R - (x_1)_F}{(x_1)_F - (y_1)_E} ,$$

где индекс F обозначает питающий раствор. Определив R_S по этому выражению, можно найти концентрацию потока рафината

$$R_E = \frac{430 - x_R}{x_R} .$$

Отношение скоростей потоков (*мл/мин.*) водной фазы (C_B) в экстракционной секции (рафината) и фазы трибутилфосфата (C_E) — растворителя рассчитывают по выражению

$$R_E = \frac{C_E}{C_R} \cdot \frac{x_E}{x_R} .$$

Так как концентрация рафината по содержанию р. з. элементов меньше, то для получения величины действительного соотношения C_B/C_E, где C_B — скорость потока водной фазы на вводе в экстракционную секцию, необходимо вводить поправку путем умножения на 1,05. Этой поправки можно не вводить, если использовать

8 N раствор азотной кислоты. Отношение C_{PR}/C_E в этом случае (C_{PR} — скорость потока промывного раствора) равно 0,382 или другой величине, найденной опытным путем.

Величина y_E может быть получена из вышеприведенного выражения при известном значении R_S.

Анализ материального баланса по ступеням питания указывает, что отношение скорости потока водного раствора питания (C_P) к скорости потока фазы трибутилфосфата — растворителя (экстрагирующего вещества) в экстракционной секции равно разнице между C_B/C_E и C_{PR}/C_E, т. е.

$$\frac{C_P}{C_E} = \frac{C_B}{C_E} - \frac{C_{RE}}{C_E}$$

и

$$C_P = C_E \left(\frac{C_B}{C_E} - \frac{C_{PR}}{C_E} \right) = C_Б - C_{PR},$$

$$C_{PR} = 0{,}382\ C_E \text{ или } C_{PR} = AC_E (A\text{—постоянная}),$$

$$C_B = 1{,}05 \cdot C_R/C_E$$

$$C_R = \frac{C_E \cdot y_S}{R_E \cdot x_R}$$

Тогда концентрация раствора питания, *г/л* окислов (x_P) должна быть равна

$$C_P \cdot x_P = C_R \cdot x_R + C_E y_E$$

Разделение экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ)

Очистка н-трибутилфосфата [423]. Трибутилфосфат при использовании в качестве экстрагента предварительно должен быть очищен от малых количеств бутилового спирта, дибутилфосфорной, монобутилфосфорной и фосфорной кислот, а также от очень эффективно экстрагирующих средств предположительно — эфиров пирофосфорной кислоты, которые всегда содержатся в нем. Для этого его помещают в колбу и смешивают с равным объемом 6 N соляной кислоты. Смесь нагревают при 60°С в течение 12 часов, чтобы подвергнуть полному гидролизу пирофосфорнокислые эфиры. Одновременно в результате этой обработки в трибутилфосфате накапливаются дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты, которые дают бутиловый спирт и фосфорную кислоту. Затем отделяют фазу трибутилфосфата и, охладив до комнатной температуры, промывают ее двумя равными по объему фазе трибутилфосфата порциями воды, тремя равными по объему порциями 5%-ного водного раствора соды и тремя равными по объе-

му порциями воды. Промывка раствором соды необходима для удаления ди- и моноэфиров фосфорной кислоты и самой фосфорной кислоты.

Полученную фазу трибутилфосфата затем медленно нагревают до 30°С и при пониженном давлении удаляют бутиловый спирт и воду.

Основные положения разделения. Экспериментально установлено, что разделение экстракцией ТБФ лучше проводить из концентрированных растворов по содержанию азотной кислоты, чем из раствора, содержащего смесь нитрата аммония и азотной кислоты. В случае азотнокислых растворов имеет место линейная зависимость между коэффициентом распределения и порядковым номером, которая может быть представлена уравнением $\lg K_z = aZ - в$. Эта зависимость при экстрагировании из 15,6 N растворов по содержанию азотной кислоты для р. з. элементов до диспрозия выражается уравнением [420]

$$\lg K_z = 0{,}28\,Z - 16{,}5,$$

из которого следует, что отношение коэффициентов распределения двух соседних элементов $K_{z+1}/K_z = 1{,}9$. Это отношение, безусловно, изменяется при другой концентрации азотной кислоты: оно равно 1,6 при экстрагировании из раствора, содержащего 12 N азотную кислоту. Может произойти даже изменение ряда возрастания экстрагируемости р. з. элементов с увеличением порядкового номера на обратный. Действительно, из растворов 0,3 N по содержанию азотной кислоты экстрагируемость р. з. элементов уменьшается с возрастанием их порядкового номера.

Коэффициенты распределения K_{La}, K_{Ce}, K_{Pr} . . . K_{Gd} при экстракции ТБФ образуют геометрическую прогрессию [425], т. е.

$$K_{Ce} = \beta \cdot K_{La},\ K_{Pr} = \beta^2 K_{La}, \ldots\ldots,$$

$$K_{Gd} = \beta^7 K_{La},$$

где β—фактор разделения для смежной пары элементов. В общем случае

$$K_A = \beta^{z-57} \cdot K_{La}$$

(индекс А—соответствует элементу с порядковым номером z) или

$$\lg K = Z \lg \beta + const.$$

При более подробном изучении зависимости $\lg K$ от Z оказалось, что графики этой зависимости состоят из двух прямых линий, встречающихся при Z=64. Со снижением концентрации азотной кислоты наклон прямой для части р. з. элементов с большими порядковыми номерами уменьшается сильнее, чем это имеет место в части с меньшими Z. Далее с уменьшением концентрации кис-

лоты наклон прямой для тяжелых р. з. элементов становится отрицательным, тогда как наклон прямой для легких р. з. элементов остается положительным во всей исследуемой области [423].

При разбавлении ТБФ дибутиловым эфиром коэффициенты распределения обычно уменьшаются, как и при снижении концентрации азотной кислоты. При концентрации раствора 11,5 N по содержанию азотной кислоты коэффициент распределения примерно пропорционален концентрации ТБФ в третьей степени при разбавлении дибутиловым эфиром. Эта же закономерность наблюдается при экстракции из 4 N водного раствора азотной кислоты, тогда как из 1 N водного раствора азотной кислоты коэффициент распределения пропорционален приблизительно концентрации ТБФ во второй степени.

Опыты по псевдопроточной экстракции из 12 N растворов азотной кислоты при разбавлении ТБФ растворителем ВТ (жидкий углеводород) показали, что концентрация лантанидов не оказывает значительного влияния на их разделение.

При постоянной концентрации азотной кислоты изменение коэффициента распределения от порядкового номера р. з. элемента и концентрации ТБФ может быть выражено уравнением

$$K = K_z\ (C_{\text{ТБФ}})^{\varphi}.$$

Если K постоянно, то зависимость Z_k (порядковый номер ключевого элемента, т. е. такого элемента, который распределяется одинаково между обеими фазами) от $C_{\text{ТБФ}}$ будет

$$d\,Z_k/d\lg C_{\text{ТБФ}} = -\varphi/a.$$

Следовательно, зависимость между Z_k и $\lg C_{\text{ТБФ}}$ должна выражаться прямой линией с угловым коэффициентом φ/a, значения φ и a для системы 12 N HNO_3 — ТБФ (разбавленный растворителем ВТ) составляют 3 и 0,2, и угловой коэффициент будет равен —15. Если известен угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость между порядковыми номерами «ключевых» элементов и процентной концентрацией ТБФ, можно определить концентрацию ТБФ, при которой будет происходить разделение р. з. элементов на две группы с границей разделения на любом из них между прометием и кассиопеем. Для перемещения границы раздела влево от прометия необходимо увеличивать величину отношения объемов органической и водной фаз (R), измененная величина которого может быть рассчитана по выражению

$$R_1 = R/(\beta)\,\Delta Z.$$

Граница разделения согласно этому выражению для систем 12 N азотная кислота — ТБФ расположена далеко влево при больших и далеко вправо при малых значениях R. Чтобы избежать работы с большими значениями R, необходимо применять более концентрированные растворы по содержанию азотной кислоты и

вместо того, чтобы использовать малые значения R, следует прибегнуть к разбавлению ТБФ [420].

При экстрагировании из концентрированных по содержанию азотной кислоты растворов иттрий занимает промежуточное положение между Dy и Ho, и ему приписывается фиктивный атомный номер 66,5.

При низких кислотностях иттрий, однако, ведет себя иначе, он становится почти на порядок менее извлекаемым, чем можно было ожидать [425].

Эффективность разделения обычно повышается с увеличением числа ступеней, через которые проходит органический экстрагент навстречу экстрагируемому раствору.

Движение разделяемых веществ методом псевдопроточной экстракции может быть рассчитано по уравнению Шайбеля [465], которое, если доли от вводимого количества одного из р. з. элементов в водных и органических фазах при стационарном режиме работы установки обозначить через $N_в$ и N_0, имеет следующий вид

$$N_0 = \left[\sum_{o}^{(n-1)} (GK)^i\right] : \left[\sum_{o}^{(n-1)} (GK)^i + (GK)^{n-1} \sum_{1}^{(q-n+1)} (RK)^i\right],$$

где G — отношение объемов органической и водной фаз в промывной секции, R—отношение объемов тех же фаз в каждой контактной ступени экстракционной секции, n — номер ступени, на которую подается раствор питания, i — номер цикла и, наконец, $N_0 = 1 - N_в$ Это уравнение справедливо, когда соприкасающиеся фазы нерастворимы друг в друге, при наличии аддитивности объема в результате смешения водных фаз, K является истинной константной, которая не зависит от концентрации рассматриваемого р. з. элемента и постоянна для промывной и экстракционной секции.

В современной литературе [425] показано, что празеодим и неодим извлекаются лучше из водного раствора нитрата аммония, содержащего небольшое количество азотной кислоты, чем из чистой азотной кислоты той же концентрации. В качестве высаливателя при экстрагировании лантана был использован нитрат кальция. Коэффициент распределения церия резко возрастает при замене азотной кислоты нитратом натрия при постоянной концентрации нитрат-иона. Наиболее эффективное высаливающее действие следует ожидать при использовании нитрата алюминия. Есть указания также на то, что хорошие факторы разделения и хорошее извлечение можно получить со смесями тиноилтрифторацетона и трибутилфосфата, наличие в растворе молочной кислоты удерживает р. з. элементы в водной фазе.

Склонность р. з. элементов к образованию комплексных соединений с трибутилфосфатом типа $[ME\ (ТБФ)_a\ (H_2O)_{x-a}](NO_3)_3$ приводит к тому, что имеет место соревнование за обладание ТБФ между комплексом и азотной кислотой [423, 425]. Вероятно при больших концентрациях азотной кислоты ТБФ связывается азот-

ной кислотой и тем самым, несмотря на уменьшение ее концентрации, при постоянстве содержания в растворе нитрат-иона экстрагируемость р. з. элементов не уменьшается. В указанных комплексах x, вероятно, равно 6, но зависит от Z, обычно меньше у тяжелых, чем у легких р. з. элементов. Величина a для всех р. з. элементов в растворах 2 N азотной кислоты приближается к 2, тогда как в 16 N азотной кислоте для легких р. з. элементов она равна 3 и для тяжелых р. з. элементов — 4.

Все приведенные расчеты являются приближенными, так как коэффициенты распределения зависят от концентрации в растворе р. з. элементов и от их соотношения, что отчетливо показано Николаевым с сотрудниками [466—468]. Эти исследователи наблюдали самовысаливание четырехвалентного церия при экстракции ТБФ. Постоянство извлечения неодима и самария, как установлено ими, наблюдается только от индикаторных количеств до 5%-ной концентрации и несколько далее. Отделение тяжелых р. з. элементов должно быть более удачно при малых концентрациях и ухудшается при больших, когда извлечение тяжелых р. з. элементов становится одинаковым с извлечением легких р. з. элементов. Далее показано, что тяжелые р. з. элементы влияют при экстрагировании сильнее друг на друга и на легкие р. з. элементы, чем легкие р. з. элементы, особенно сильно уменьшает извлечение остальных р. з. элементов четырехвалентный церий.

Ержебек и Лаврухина [428] показали, что степень экстракции ТБФ р. з. элементов в присутствии урана плавно повышается от церия до эрбия и резко увеличивается к тулию.

Указанные факты дали возможность сделать Николаеву с сотрудниками следующие практически важные обобщения:

а) расчет извлечения для всех р. з. элементов по $K_{\text{распр.}}$ отдельных р. з. элементов при больших концентрациях из-за высаливающего эффекта, т. е. из-за взаимного влияния не будет отвечать реальному положению дела;

б) разделение должно протекать легче при малых концентрациях р. з. элементов, чем при высоких. Тяжелые р. з. элементы, как более влияющие, следует выделять в начале операции экстрагирования в виде концентрата. Для совпадения теоретических представлений с практикой необходимо экстрагировать растворы с концентрацией до 5% или немного более;

в) для удаления малых примесей тяжелых р. з. элементов экстракцию следует проводить при больших концентрациях водной фазы и малых объемах ТБФ;

г) наибольшую прочность сольватов имеют иттербий и кассиопей, поэтому они обладают максимальным влиянием на извлечение других р. з. элементов;

д) самая большая высаливающая способность четырехвалентного церия при экстракции ТБФ приводит к тому, что он одинаково хорошо извлекается с получением чистого продукта как из раствора его соли, так и смеси р. з. элементов;

е) возможно вымывание р. з. элементов последовательно из ТБФ водными растворами, даже однократная промывка фазы 5%-ным раствором концентрата тяжелых р. з. элементов и четырехвалентного церия должна освободить экстракт от легких р. з. элементов вплоть до самария (отчасти).

Таким образом, при разделении р. з. элементов ТБФ применяется не только как органический экстрагент, раствор р. з. элементов в ТБФ может быть применен в качестве экстрагируемого раствора. Это обстоятельство особенно ценно, так как при обработке азотнокислых растворов ТБФ позволяет отделить р. з. элементы от обычных сопутствующих примесей (Al, Mg, Ca, Na и т. д.). Кроме того, при этой обработке удаляются такие мешающие ионы, как фосфат и сульфат-ионы, понижающие значение K. Это приводит к смещению положения «ключевого» элемента в сторону кассиопея по сравнению с вычисленными данными для растворов, свободных от этих ионов [420].

Разделение экстракцией ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой $(C_2H_5.C_6H_{12}O)_2PO(OH)$.

Очистка ди-2-этилгексанолфосфорной кислоты. Ди-2-этилгексанолфосфорная кислота может быть выделена из смесей диоктиловых и моноктиловых эфиров молярного отношения 60:40. Для удаления следов пирофосфорных эфиров смесь обрабатывают 6 N соляной кислотой (1/4 частью объема смеси эфиров) при 60° в течение 16 часов и для удаления хлористого водорода затем выполняют несколько промывок водой.

Дальнейшее разделение проводят экстракционной техникой с помощью диэтилового эфира и этиленгликоля как противоположно двигающихся фаз (подробности см. [424]). Ди-2-этилгексанолфосфорная кислота при этом оказывается в основном в диэтиловой фазе, которую промывают водой для удаления следов этиленгликоля и встряхивают с активированным углем для удаления окрашивающих загрязнений. Отделяют активированный уголь фильтрованием через стеклянный фильтр Шотта. Эфирную фазу испаряют при комнатной температуре под вакуумом. В остатке получается ди-2-этилгексанолфосфорная кислота.

Моно-2-этилгексанолфосфорная кислота может быть выделена из этиленгликолевой вытяжки после ряда дополнительных операций.

Экспериментальные данные по экстракции ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой. Опыты по установлению равновесия между 100 *мл* 0,05 N водного раствора хлорида гадолиния (а также с сульфатом и нитратом гадолиния и празеодима), и 100 *мл* 0,75 M раствора ди-2-этилгексанолфосфорной кислоты в толуоле показали, что в толуоловую фазу экстрагируется простое соединение $Me\,[C_2H_5—C_6H_{12}O)_2PO_2]_3$ или более сложное сольватного типа соединение.

Для следовых количеств экстрагирование из 0,5 N солянокислых растворов 0,75 M ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой в то-

луоле зависимость $\lg K$ от Z представляет прямую со средним значением $\beta \geq 2{,}5$. Величина β для ряда Ср—La соответствует $3{,}5 \cdot 10^5$, тогда как ее значение при экстрагировании неразбавленным трибутилфосфатом из 15,6 *N* раствора азотной кислоты соответствует $2{,}1 \cdot 10^3$. Положительной стороной рассматриваемого экстрагента является также то, что экстрагирование им не зависит от природы минеральной кислоты в водной фазе.

Коэффициент распределения трехвалентных лантанидов имеет прямую третьестепенную зависимость от концентрации ди-2-этилгексанолфосфорной кислоты в равновесной органической фазе и обратную третьестепенную зависимость от концентрации ионов водорода в равновесной водной фазе. Это подтверждает вышеуказанный состав экстрагируемого комплекса, который, вероятно, относится к клешневидным и имеет структуру

$$Ln\left[<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>P<\!\!\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}\right]_3.$$

Экстрагирование лантанидов ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой (НДЕНР) в разбавителе — толуоле из водной фазы может быть описано уравнениями (индексы (о) и (в) соответствуют органической и водной фазам).

$$Ln^{3+}_{|в|} + 3\,НДЕНР_{|о|} \rightleftarrows Ln\,(ДЕНР)_{3|о|} + 3H^+_{|в|}$$

$$K_E = \frac{[Ln\,(ДЕНР)_3]_{|о|}[H^+]^3_{|в|}}{[Ln^{3+}_n]_{|в|}\,[НДЕНР]^3_{|о|}}$$

и

$$K_{распр.} = \frac{[Ln\,(ДЕНР)_3]_{|о|}}{[Ln^{3+}]_{|в|}}.$$

Тогда

$$K_{распр.} = K_E \frac{[НДЕНР]^3_{|о|}}{[H^+]^3_{|в|}}.$$

Большая величина фактора разделения указывает на возможность разделения лантанидов на отдельные элементы при использовании ди-2-этилгексанолфосфорной кислоты в разбавителе—толуоле в качестве экстрагента. Можно полагать, что с помощью этого экстрагента может быть достигнута любая степень разделения пары лантанидов, при использовании необходимого числа ступеней. Любой лантанид может быть отделен от другого лантанида при выполнении двойного процесса, в котором подобраны такие условия, что желаемые лантаниды находятся в одной фазе при первом разделении и в другой фазе — при втором.

Эти положения показывают, что разделение гольмия и эрбия из-за присутствия иттрия, коэффициент распределения которого имеет величину больше, чем у гольмия, и меньше, чем у эрбия, не-

возможно, но иттрий довольно легко может быть отделен от других р. з. элементов. Экспериментально установлено, что удовлетворительно разделение лантанидов данным методом может быть выполнено с помощью тридцатиступенчатой экстракции из минеральнокислых водных растворов [424].

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Попытка использования значительной разницы магнитных свойств для разделения р. з. элементов была предпринята в 1929 г. [211]. Опыты ставились так, что спиртовый раствор хлоридов самария и эрбия поступал в стеклянную трубку, часть которой находилась в негомогенном магнитном поле. Трубка совершала вертикальные движения: то опускалась, то поднималась так, что часть жидкости перетекала через края. Положительных результатов, однако, не было получено. Одновременно было показано, что обычной напряженности негомогенных магнитных полей (>10000 *гаусс/см*) недостаточно, и для получения желаемых результатов она должна быть повышена приблизительно в 10^3 раз.

Несмотря на убедительность этих расчетов, в последнем десятилетии работа по электромагнитному разделению в негомогенном магнитном поле возобновилась и проводится успешно [357, 358].

Первоначально опыты были проведены с 10%-ным раствором хлоридов лантана, празеодима и неодима (в равных частях) в сосуде для разделения, который представлял стеклянную трубку, сдавленную в пластинку, длиной 8 *см*, шириной 1,5 *см* и толщиной слоя раствора 0,1 *см*. Стеклянная пластинка помещалась между вертикально установленными остриями электромагнита так, чтобы средняя линия пластины находилась в области больших напряженностей поля. Раствор вводился через капилляр сверху и вытекал снизу через три капилляра: один посередине и два других по краям. При этом происходило разделение: парамагнитные р. з. элементы — празеодим и неодим — локализовались в области наибольшей напряженности поля и оказывались сконцентрированными в растворе, вытекающем из среднего капилляра; напротив в области наименьшей напряженности поля по сторонам трубки в два остальных капилляра вытекали растворы, обедненные ими.

При скорости потока 1 *мл/мин*, напряженности поля 8000 гаусс и негомогенности поля 200 *гаусс/см* после 5-кратного магнитного фракционирования наблюдалась заметная разница в окраске фракций.

Дальнейшее усовершенствование постановки опытов [357] состояло в том, что были взяты для исследования растворы иттрия (60%) и тяжелых р. з. элементов и улучшена конструкция сосуда для разделения. Сосуд для разделения в этом случае представлял ячейку в форме равносторонней трехгранной призмы с длиной стороны 5 *см* и толщиной 0,1 *см*. Он помещался между вертикально установленными остриями электромагнита так, что его середина

находилась в области больших напряженностей поля. Раствор в сосуд поступал сверху через капилляр и вытекал из сосуда снизу через три капилляра. С такого типа устройством можно было уже после первого протекания раствора обнаружить разницу средних атомных весов фракций.

Наконец, в 1958 г. опубликовано подробное исследование возможности магнитного разделения р. з. элементов. Опыты были проведены в приборе, схема устройства которого представлена на рис. 96а [358].

В латунной пластинке *P* длиной 20 *см*, шириной 10 *см* и толщиной 1 *см* вырезается квадратное отверстие со стороной 5 *см*. На краях этого отверстия кругом делают врезы шириной 2 *мм*, в которые вклеиваются слюдяные пластинки толщиной 0,05 *мм* так, что была получена ячейка *L* размером 5×5×0,1, то есть объемом в 2,5 *мл*. Кроме того, в пластине проделывают 5 капилляров: *1* и *2* — для наполнения ячейки и *3*, *4*, *5* — для удаления раствора. Капилляры *3*, *4*, *5* расположены так, что каждая треть содержимого ячейки может быть удалена из нее.

Через середину канала *6* была натянута платиновая проволока диаметром 0,1 *мм*. Она припаивалась внизу с *P* и изолировалась вверху посредством трубки. Нагрев раствора осуществлялся током от батареи *B*, измеряемым амперметром *A*, и регулировался сопротивлением *R*. На электромагнит можно было навинчивать башмаки различной конструкции. Наибольшая нагрузка составляла 7800 *гаусс* при ширине щели *S* в 2,5 *мм*. При подходящем профилировании полюсных башмаков можно было достигнуть негомогенность dH/dx на расстоянии до 5 *см* от конца магнита. Нагревание раствора проводилось пропусканием тока через платиновую проволоку и латунный корпус ячейки. Для создания достаточной разницы температуры между платиновой проволокой и стенками ячейки производилось воздушное охлаждение.

В начале опыта наполняют ячейку *L* раствором хлоридов р. з. элементов через капилляр *1* при закрытых капиллярах *3*, *4*, а через капилляр *2* уходит воздух. Устанавливают ячейку между горизонталями щели магнита (рис. 96) та-

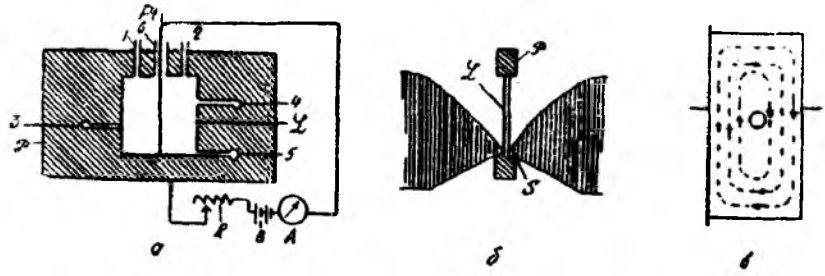


Рис. 96. Схема устройства ячейки для электромагнитного разделения р. з. элементов и тепловых потоков в ней.

ким образом, чтобы они находились над краями среза. Затем включают нагрев Pt и электромагнит. Когда опыт закончен, верхнюю треть содержимого ячейки удаляют в один стакан, в другой стакан — среднюю треть и в третий — нижнюю треть.

Схема движения потоков раствора р. з. элементов в магнитном поле при нагревании и охлаждении установлена добавкой частиц сажи и понятна из рис. 96 в. Скорость циркуляции раствора зависит от разности температуры между *Pt* и *P*.

Процесс разделения зависит от следующих факторов:

а) разности температур между нагреваемой *Pt* и холодной стенкой пластины *P*;

б) времени намагничивания;

в) изменения напряженности поля и его негомогенности;

г) концентрации раствора.

Зависимость разделения от указанных факторов изучена довольно подробно, но совершенно не выяснено влияние таких факторов, как природы аниона, добавки посторонних солей, рода растворителя и прочих. Установлено, что время намагничивания имеет строго определенную оптимальную величину. Увеличение напряженности поля и его негомогенности приводят, как правило, к усилению разделения. Максимум эффективности разделения соответствует 15%-ным растворам хлоридов р. з. элементов.

Дальнейшие исследования этого способа, на наш взгляд, должны привести к его широкому использованию для получения концентратов и отдельных р. з. элементов. Эффективность их, как мы полагаем, будет зависеть от конструктивных особенностей используемой аппаратуры. Развитие метода пойдет по пути применения способов ускорения частиц в ускорителях или использования принципов центрифугирования в негомогенном магнитном поле.

МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА РАЗЛИЧИИ В СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕЗВОДНЫХ БРОМИДОВ С БЕНЗОЙНОЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ [243]

Безводные бромиды лантана и неодима, празеодима и самария при относительно низких температурах реагируют с различной скоростью с бензойноэтиловым эфиром согласно уравнению:

$$LaBr_3 + 3C_6H_5COOC_2H_5 = La(C_6H_5COO)_3 + 3C_2H_5Br.$$

Скорость реакции изучена для взаимодействия бромида лантана и неодима при 154°С определением количества выделяющегося этилбромида на 1 *г* бромида при избытке бензойноэтилового эфира. Для изучения реакции применялся аппарат емкостью 1400 *мл* с калиброванным ртутным манометром, устройство которого видно из рис. 97. На рис. 98 представлены данные о проценте превращения бромидов неодима и лантана в бензоаты в зависимости от времени нагревания. Из них следует, что наиболее благоприятным моментом для разделения является время, когда превращается около 30% бромида неодима, что соответствует приблизительно 5 часам нагревания.

Для исследования возможности разделения пробу около 2 *г* смеси броматов (La:Nd=1:1) нагревали с 5 *мл* бензойноэтилового эфира в аппарате (рис. 97) в течение 5 часов при 154°С. Затем из охлажденного продукта реакции обработкой петролейным эфиром удаляли избыток бензойноэтилового эфира. Заливали 25 *мл* воды и оставляли все в соприкосновении с водой в течение 24 ча-

сов. Результаты разделения смеси по указанной методике демонстрируются табл. 44.

Используя разницу в скорости превращения бромидов лантана неодима в бензоаты, можно получить при осуществлении одной операции окись неодима 95%-ной частоты.

Бромиды р. з. элементов реагируют также с диэтилоксалатом с образованием этилбромида и оксалатов р. з. элементов.

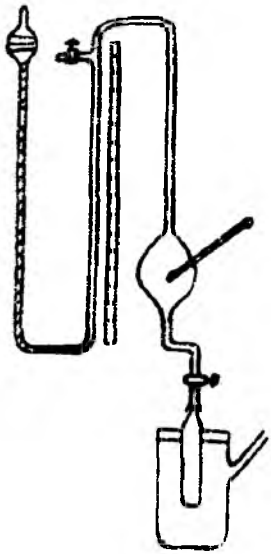


Рис. 97. Аппарат для разделения смеси бромидов неодима и лантана.

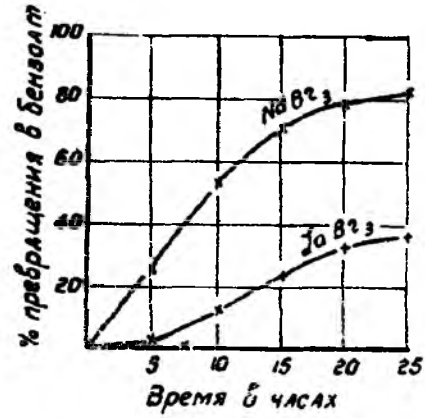


Рис. 98. Скорость превращения бромидов лантана и неодима в бензоаты.

Изучение реакции между хлоридами р. з. элементов и эфирами является желательным и может плодотворно повлиять на разработку описанного метода и его более широкое внедрение в практику разделения р. з. элементов.

Таблица 44

Выделение неодима из смеси Nd и La

Смесь бромидов, г	Процент $NdBr_3$ в смеси ± 5 %	Получено			
		в части, нерастворимой в воде		в части, растворимой в воде	
		окиси, г	процент Nd ± 5 %	окиси, г	процент Nd ± 5 %
2,0	38,1	0,1036	99	0,6899	32
2,6	56	0,1568	97	0,6156	49
2,3	56	0,0635	100	0,7985	49
2,0	56	0,4473	72	0,3892	44

Литература

1. Klaproth, Scheer. J., **5**, 531; Ann. Chim., (1) **37**, 86.
2. Hisinger, Berzelius, Ann. chim., (1) **50**, 245.
3. Менделеев Ж. Р. Х. О., 1873; Lieb. Ann., **168**, 45; Ber., 1873, 558; J., 1873, 262.
4. Auer v. Welsbach, Monatsh., **5**, 508; **6**, 477; J., 1884, 392; 1885, 477.
5. Holmberg, Z. anorg. Chem., **53**, 83—134; C. Z., 1907, I, 1308.
134; C. Z., 1907, I, 1308.
6. Dennis, Rhodes, J. Am. Chem. Soc., **37**, 807—15, Apr.; C. Z., 1915. II, 66—67.
7. Urbain, C. R., **126**, 835—38; C. Z., 1898, I, 879 и 1265.
8. Berzelius, Gahn, Afhandl. i. Fys., Chem. och. Mineral., **4**, 217; Scheigg. J., **16**, 250 и 404.
9. Mosander, Lieb. Ann., **44**, 125; J. prakt. Chem., **30**, 276; Phil. Mag., (3) **25**, 241; Am. J. Sc., (1) **43**, 404.
10. Klaproth, Gehlen, 2, 203; Ann. chim., (1) **49**, 256.
11. Mosander, Phil. Mag., **23**; 251; J. prakt. Chem. 1843, **30**, 288; Berzel., **24**, 105.
12. Lecoq de Boisbaudran, C. r., **102**, 395 и 483; J., 1886, 471.
13. Lecoq de Boisbaudran, C. r., **102**, 398; J., 1886, 402.
14. Bettendorf, Lieb. Ann., **270**, 376—83; C. Z., 1882, II, 393—94.
15. Smith, Am. Chem. J., **5**, **44** и 73; Chem. N., **48**, 13 и 29; J., 1883, 1561.
16. Kruss, Lieb. Ann., **256**, 1—27; J., 1891, 11, 647—48.
17. Urbain, Ann., chim. phys., (7) **19**, 184—274; C. Z., 1900, I, 516.
18. Kruss, Nilson, Öiv. Sv. Vet. Akad. Förh., 1887, № 6; Ber., 1887, 2134 и 2769.
19. Kruss, Nilson, Ber., 1888, 585 и 2019; J., 1888, 563.
20. Bettendorff, Lieb. Ann. 1907, **352**, 88—110; C. Z., 1907, II, 1285—87.
21. James, Chem. N., **97**, 205—09, 1/5; C. Z., 1908, I, 1965—66.
22. James, Grant, J. Am. Chem. Soc. 1916, **38**, 41—47; C. Z., 1916, I, 994—96.
23. Friend, Sci. J. Royal Coll. Sci 1936, **6**, 9—19; C. Z., 1936, II, 2112.
24. Berzelius, Ann. chem., **5**, 8; Berz., **1**, 40, Afhandl. i. Phys. Chem. och. Mineral., **5**, 76.
25. Delafontaine, C. r., **93**, 63; Chem. N., **44**, 67; J., 1881, 220.
26. Schottlander, Ber., **25**, 378—94; C. Z., 1892, I, 521.
27. Meyer, Marcwald, Ber., **33**, 3003—13; C. Z., 1900, II, 1229—30.
28. Linder, Peter. Z. Naturforsch., 1946, **1**, 67—70; C. A., 1947, **41**, № 8, 2349b.
29. Bohm, Die Darstehung der Seltenen Erden, Leipzig, 1905, 117—18, 211 и др.
30. Dennis, Dales, J. Am. Chem. Soc., **24**, 400—35; C. Z. 1902, I, 1395. Chem. N., **85**, 285—86; C. Z., 1902, II, 336.
31. Marc, Ber., **35**, 2387—88; C. Z., 1902, II, 498.
32. Drossbach, Ber., **35**, 2826—31; C. Z., 1902, II, 1242.
33. Boudouard, Bull. Soc. chim., (3) **19**, 382—84; C. Z., 1898, I, 1265.
34. Marc, Z. anorg. Chem., **38**, 121; C. Z., 1904, I, 498.
35. Орлов, Ж Р Ф Х О, 60, ч. хим., вып. 1, стр. 515—544.
36. Defalontaine, Arch. de Geneve, (3) **3**, 246; J., 1880, 297.
37. Gibbs, Sill. Am. J., (2) **37**, 354; Chem. N., **10**, 195 и 208; Z. f. Chem. 1865, 15; J. prakf. Chem., **94**, 124; Z. anal. Chem., 3, 393—94; J., 1864, 702.
38. Moeller, Kremers, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1945, **17**, 44—45; C. A., 1945, **39**, № 5, 8835.
39. James, J. Am. Chem. Soc., 34, 757—71, Juni; Chem. N., **106**, 15—18, 12/7; C. Z., **1912**, II, 692—93.
40. Bettendorff, Lieb. Ann., 1907, **352**, 88—110; C. Z., 1907, I, 1285.
41. Kleinberg, Taebel, Andrieth, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1939. II, 368—69; C. Z., 1940, I, 350.
42. Fernandes, Gazz. chim. ital., 1924, **54**, 623—24; C. Z., 1925, I, 133.

43. Urbain, Bull. soc. chim., **15**, 349.
44. Muthmann, Roling, Ber., **31**, 1718; C. Z., 1898, II, 408.
45. Muthmann, Stutzel, Ber., **32**, 3413—19; C. Z., 1900, I, 94—95.
46. Auer v. Welsbach, Monatsh., **4**, 630—35; J., 1883, 357.
47. Beringer, Lieb. Ann., **42**, 135—36, 142; Berz., **23**, 143 и 187.
48. Hermann, J. prakt. Chem., **33**, 88—91.
49. Mosander, J. prakt. Chem., **30**, 241, 1843; у Bohm, l. c. 29.
50. Holzmann, J. prakt. Chem., **75**, 321; J., 1858, 132.
51. Bühring, J. prakt. Chem., **12**, 235—36.
52. Marignac, C. r., **90**, 899; Ann; chim. phys., (5) 20, 535; J., 1880, 294.
53. Brauder, Monatsh., 3, 486—50; J. Chem. Soc., 43, 278; Chem. u., **46**, 16 J., 1882, 285.
54. Scheele, Ber., **32**, 409; C. Z., 1899, I, 771.
55. Boudouard, C. r., **126**, 1648—51; C. Z., 1898,II, 263.
56. Schutzenberger, Boudouard, C. r., **124**, 482.
57. Schmidt Lieb. Ann., 1852, 83, 329.
58. Browning, Blumental, Z. anorg. Chem. 1911, **72**, 358—60.
59. Bettendorff, Lieb. Ann., **256**, 159; J., 1890. 549
60. Scheele, Z. anorg. Chem., **17**, 310—26; C. Z., 1898. II, 531.
61. Takvorian, C. r., 1947, **224**, 14—25; C. A., 1947, **41**, № 8, 2343h.
62. Kremers, Stevens, J. Am. Chem. Soc., 1928, **45**, 614—17; C. Z., 1923, I, 1561.
63. Меликов, Писаржевский, Z. anorg. Chem., **21**, 70—72; C. Z., 1899, II. 174—75.
64. Bohm, Z. angew. Chem., 1902, 1282.
65. Jordan, Hopkins, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 2614—24; C. Z., 1918, II, 179.
66. Gamboa, Anales Soc. Espanola, Fisica Quim., 1930 28, 1145—52; C. Z., 1931, I, 435.
67. Demarcay, C. r., **130**, 1469; C. Z., 1900, II, 19.
68. Demarcay, C. r., **130**, 1185—88; C. Z., 1900, I, 1199—1200,
69. Muthmann, Weiss, Lieb. Ann., **331**, 1—46; C. Z., 1904, I, 1393—95.
70. Prandtl, Ducrue, Z. anorg. allg. Chem., **150**, 105—06; C. Z., 1926, I, 1954.
71. Dixon, Rev. Prodnits chim Actual sci. reun., 1934, **37**, 101—13; C. Z., 1934, II, 215.
72. Auer v. Welsbach, y Meyer, Z. anorg. Chem 1905, **43**, 416.
73. Rolla, Fernandes, Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend., (6) **7**, 370—72; C. Z., 1928, I, 2791.
74. Urbain, Lacombe, C. r., **138**, 1166—68; C. Z., 1904, II, 85.
75. Wierda, Kremers, Trans. Am. Electrochem., 48, 10 стр.; C. Z., 1925, II, 2253.
76. Рябчиков, Терентьева, Усп. Хим., 1947, **16**, 461—89; C. A. **42**, № 7, 2200i.
77. Lacombe, Bull. Soc. chim., (3), **31**, 570; C. Z., 1904, II, 63.
78. Urbain, C. r., **139**, 1015—16; C. Z., 1905, I, 211.
79. Urbain, Lacombe, C. r., **137**, 792; C. Z., 1904, I, 52.
80. Urbain, Lacombe, C. r., **138**, 84—85; C. Z., 1904, I, 541.
81. Lenher, J. Am. Chem. Soc., **30**, 572—77; C. Z., 1918, II, 1668—69.
82. Urbain, Lacombe, C. r., **138**, 627—29; C. Z., 1904, I, 1106.
83. James, Rodinson, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1363—65, Aug.; C. Z., 1911, II, 842—43.
84. Urbain, C. r., **141**, 521—23; C. Z., 1905, II, 1222—23.
85. Urbain, C. r., **149**, 37—39; C. Z., 1909, II, 583.
86. Urbain, C. r., **126, 835**; C. Z., 1898, I, 879.
87. Urbain, Bull. Soc. chim. (3) **19**, 376—81; C. Z., 1898, I, 1265.
88. Urbain, Bull., Soc. chim., (3) **19**, 381—82; C. Z., 1898, I, 1265.
89. Urbain, C. r., **127**, 107—08; C. Z., 1898, II, 408.
90. G. Urbain, E. Urbain, C. r., **132**, 136—38; C. Z., 1901, I, **437**—38.

91. Ksemkers, Hopkins, Engle, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 598—611; C. Z., 1918, II, 337.
92. Berzelius, Pogg. Ann., 1825, **4**, 140.
93. Mosander, Pogg. Ann., **46**, 648; **47**, 207; C. r., 8, 356; Phil. Mag., 1831, 39.
94. Pastins, y Meyer, Z. anorg. Chem., 1905, **43**, 416.
95. Britton, J. Chem. Soc., 1925, **127**, 2110—20, 2120—59; C. Z., 1926, I, 737.
96. Sadolin, Z. anorg. allg. chem., **160**, 131—51; C. Z., 1927, 1, 2177—78.
97. Bowles, Partridge, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1937, **9**, 124—27.
98. Moeller, Kremers, Phys. Chem., 1944, **48**, 395—406; C. A., 1945, **39**, N 6, 1111[9].
99. Prandtl, Rauchenberger, Z. anorg. allg. Chem., 1921, **120**. 120—28; C. Z., 1922, II, 551—52.
100. Prandtl. Z. anorgallg. Chem., 1932, **209**, 13—16; C. Z., 1933, I, 2233—34.
101. Prandtl, Rauchen berger, Ber., **53**, 843—53, 843—53, 15/5; C. Z., 1920, IV, 64.
102. Prandtl, Rauchenberger, Z. anorg. allg. Chem., **122**, 311—14, 12/7; C. Z., 1922, IV, 821.
103. Prandtl, Lösch, Z. anorg. allg. Chem., **127**, 209—218; C. Z., 1923, IV, 439—40.
104. Rauchenberger, Z. anorg. allg. Chem., **129**, 176—80; C. Z., 1923, IV, 847.
105. Prandtl, Huttner, Z. anorg. allg. Chem., **136**, 389—94; C. Z., 1924, II, 1570.
106. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., **143**, 227—84; C. Z., 1925, I, 2213.
107. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., 1931, **198**, 157—61; C. Z., 1931. II, 829.
108. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 4900—01; C. Z., 1934, 1, 2112.
109. Prandtl, Lösch, Z. anorg. allg. Chem., **122**, 159—66, 20/6; C. Z., 1922, IV, 690—91.
110. Wilke-Dörfurt, Schliephake, Z. anorg. allg. Chem., **170**, 129—44; C. Z., 1928, I, 2069.
111. Trombe, C. r., 1942, **215**, 539—41; Bull. Soc. Chim. de franc. Minerak, 1943 (5) **10**, 127—28; C. A., 1944, **38**, N 13, 3211[8]; C. Z., 1944, II, 1042.
112. Trombe, C. r., 1943, **216**, 888—90; C. A., 1944, **38**, N 17, 4525[3].
113. Trombe, C. r., 1947, **225**, 1156—58; C. A., 1948, **42**, N 7, 2201 gh.
114. Fogg, Hess, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1751—53; C. Z., 1936, II, 3891.
115. Willard, Gordon, Anal. Chem., 1948, **20**, 165—69; C. A., 1948, **42**, N 8, 2543 cdef.
116. Powell, Matthey & Co. (Англ. патент), Brit. 510198, July28, 1939; C. Z., 1940, I, 926; C. A., 1940, **34**, 4530[3].
117. Czudnowicz, J. prakt. Chem., **80**, 16; J., 1860, 124.
118. Manneli, Atti, X Congr. int. chim. Roma, 1938, 2, 718—25; C. Z., 1941, I, 2691.
119. Jecoq de Boisboudran, C. r., 1879, 88. 322; Ber. 1879, **12**, 841.
120. Smith, J. prakt. Chem., **75**, 322 и 345—46.
121. Kruss, Z. anorg. Chem., **3**, 60—62; C. Z., 1893, I, 382.
122. Dennis, Lemon, J. Am. Chem. Soc., 1915, **37**, 131—32; C. Z., 1915. I, 1281.
123. Dennis, Meulen, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1963.
124. Dennis, Lemon, Z. anorg. Chem., 1915, **91**, 186—93; C. Z., 1915, II, 523.
125. Dennis, Ray, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 174—81; C. Z., 1918, I, 1134—45.
126. Kremers, Quil, Trans. Am. Electrochem. Soc. **55**, 6 стр.; C. Z., 1929, II, 846.
127. Hermann, J. prakt. Chem., 82, 385; Chem., N., **4**, 72 и 87; Arch. de Geneve, **11**, 354; J., 1861, 191.

128. Hermann, J. prakt. Chem., **30**, 184; Berz., **24**, 116.
129. Brauner, Batek, Z. anorg. Chem. **34**, 103—23; C. Z., 1903, I, 692—93.
130. Holzmann, J. prakt. Chem., **75**, 322 и 345—46.
131. Bunsen, Lieb. Ann., **105**, 42; J.prakt. Chem., 73, 202.
132. Erk, Z. f. Chem., (2) **7**, 103; Z. anal. Chem., 1871, **10**, 478—79.
133. Brauner, Monatsh., **6**, 792.
134. Yntema, Hopkins, J. Am. Chem., Soc., 1918, **40**, 1163—67; C. Z., 1919, 1, 78.
135. Ant-Wuorion, Suomen Kemistilehti, 1931, **4**, 89—93; C. Z., 1932, II, 1148.
136. Ant-Wuorion, Suomen Kemistilehti, 1940, **B13**, 1—3; C. Z., 1940, II, 2132.
137. Rommelsberg, Pogg. Ann. **108**, 435; J. 1859, 138.
138. Серебренников, Уч. Зап. Томского ун-та, 1947, N 6, 57—75.
139. Meyer. Z. anorg. Chem., **41**, 94.
140. Drossbach, Ber., **33**, 3506—08; C. Z., 1901, I, 295—06.
141. Arnold, Ber., 1905, **38**, 1173.
142. James, Chem, N., **95**, 181—82, 19/4; C. Z., 1907, I, 1705.
143. James, J. Am. Chem. Soc., **29**, 495—96; C. Z., 1907, II, 267.
144 Bohm, Ber., 1900, **33**, 42—49; Z. angew. Chem., 1902, 1282.
145. Kruss, Loose, Z. anorg. Chem., **8**, 92—107; C. Z., 1893, I 462.
146. Kruss, Z. anorg. Chem., **3**, 108—14; C. Z., 1893, I, 462—63.
147. Kruss, Z. anorg. Chem., **3**, 353—70; C. Z., 1893, I, 925.
148. Hofmann, Kruss, Z. anorg. Chem., **3**, 407—14; C. Z., 1893, II, 14.
149. Muthmann, Böhm, Ber., **33**, 42—49; C. Z., 1900, I, 397.
150. Brauner, J. Chem., Soc., **73**, 951; C. Z., 1899, I, 822.
151. Behrens, Arch. neerland. Sc. exact. et nat., (2) **6**, 67—93; C. Z., 1902, I, 296—97.
152. Marignac, Ann. chim., (3) **27**, 209; Arch. de Geneve, **11**, 21; Lieb. Ann., **71**, 306; J. prakt. Chem., **48**, 406; J., 1849, 263.
153. Delafontaine, Arch. de Geneve, **21**, **47**; Lieb. Ann., **134**, 99; J. prakt. Chem. 94, 297; Chem. N., **11**, 195, **193**, 172; J, **1864**, **196**.
154. Zschiesche, J. prakt. Chem. **107**, **65**; J., 1869, **256**.
155. Delafonteine, Arch. de Geneve, **61**, 273; Ann, chim., (5) **14**, 238; J., 1878, 255.
156. Lecog de Boisboudran, C. r., **116**, 611—13; C. Z., 1893, I, 771.
157. Gibbs, Am. Chem. J., **15**, 546; Z. anorg. Chem., **6**, 78; C. Z., 1894, I, 108. I, 108.
158. Esposite, Proceed. Chem., Soc., 23, 64, 2/3; C. Z., 1907, II, 1662.
159. Crookes, Phil. Trans., **174b**, 911.
160. Mark, Ber., **35**, 2382—91; C. Z., 1902, II, 498.
161. Delafonteine. Lieb. Ann., **1865**, **135**, 189.
162. Auer v. Welsbach. Monatsh., **27**, 935—45, Aug.; C. Z., 1906, II, 1714.
163. Auer v. Welsbach, Monatsh., **29**, 181—225; C. Z. 1910, II, 573—74.
164. Auer v. Welsbach, Z. anorg. Chem., **67**, 149—60, 7/6; C. Z., 1910, I, 601.
165. Prandtl, Mohr, Z. anorg. allg. Chem., 1938, **236**, 243—51.
166. Rowland, Chem. N., **70**, 68; C. Z., 1894, II, 516.
167. Willard, James, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 1198—1202; C. Z., 1917, I, 448.
168. Canneri, Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend., 1928, (6) **8**, 164—67; C. Z., 1929, 1, 859.
169. Лаврухина, Труды Комис. по аналит. химии, Изд. АН СССР, 1958, **9**, 5—19.
170. Jones, Am. Chem. J., **17**, 154—61; C. Z., 1895, I, 771.
171. Meyer, Wuorinen, Z., anorg. Chem., 1913, **80**, 7—35; C. Z., 1913, I, 1573—74.
172. Grant, James, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 933—37; C. Z., 1918, I, 70.

173. Marsh, J, Chem. Soc., 1947, N1, 118—22; C. A., 1947, **41**, N13, 4056.
174. James, Willand, J. Am. Chem. Soc., 38, 1497—1500, Aug.; C. Z., 1916, II, 984—85.
175. Bonardi, James, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2642—45.
176. Holden, James, J. Am. Chem. Soc., **36**, 638—48, Apr.; 1418—23, July; C. Z., 1914, I, 1921; II, 804.
177. Wittemore, James, J. Am. Chem. Soc., 35, 127—32, Febr.; C. Z., 1913, I, 1103—04.
178. Fogg, James, J. Am. Chem., Soc., 1922, **44**, 307—16; C. Z., 1922, I, 1394.
179. Morgan, James, J. Am. Chem. Soc., 1914, **36**, 10—16; Chem. N., **109**, 13—15; C. Z., 1914, I, 743—44.
180. Marsh, J. Chem. Soc., 1939, 554—58, Apr.; C. Z., 1939, II, 610.
181. Stoddert, Hill, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1076—90; July; C. Z., 1911, II, 1676.
182. Schiff, Lieb. Ann., 1857, **132**, 334.
183. Berlin, Forthandl. scand. Naturf. 8Mode kjöbenhavn., 1840, 448; y Meyer, **43**, 416, 1905.
184. Delafonteine, C. r., **87**, 559; Chem., N., **38**, 202; J. 1878, 257.
185. Cleve. Högland. Bull. Soc. Chim., (2) **18**, 193—289.; BeJ., 1873. 1467, J., 1873, 263.
186. Debray, C. r., **96**, 828; Chem. N., **47**, 199; J., 1883, 354.
187. Schutzenberger, C. r., **120**, 1143; C. Z., 1895, II, 152.
188. Dennis, Magel, J. Am. Chem. Soc., **16**, 649—65; Z. anörg. Chem., **7**, 250; C. Z., 1894, II, 773.
189. Wyrouboff, Verneuil, C. r., **124**, 1300; Bull. Soc. chim., (3) **17**, 679; C. Z., 1897, II, 176—77.
190. Орлов, Chem. Ztg., **31**, 115, 2/2; C. Z., 1907, I, 868.
191. Schutzenberger, C. r., **120**, 662—66; Z. anal. Chem. 35, 643; Chem. N., **71**, 188; C. Z., 1895, II, 14.
192. Schutzenberger, Boudouard, C. r., **123**, 782—88; C. Z., 1897, I, 17.
193. Crookes, J., 1886, 308.
194. Brauner, Pavlicek, Proc. Chem. Soc., **17**, 63; C. Z. 1901, I, 1035.
195. Shutzenberger, Boudouard. C. r., **122**, 697—99; C. Z., 1896, I, 1141.
196. Marsh, J. Chem. Soc., 1946, Jan., 17—23.
197. Нойес, Брей, Качественный анализ редких элементов, ОНТИ, Москва, 1936, 207.
198. Beck, Angew. Chem., 1939, **52**, 536—37; C. Z., 1939, II, 2900.
199. Панаев, Отношение важнейших редких земель к реактивам, 1905, 34.
200. Pottison, Clark, Chem. N., **16**, 259; Z. f. Chem., 1868, 191; Z. anal. Chem. **7**, 249; Bull. Soc. Chim., (2) **10**, 29; J. 1861, 844.
201. Willard, Fowler, J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 496—516; C. Z., 1913, II, 339—340.
202. Wohler, Grundweig, Ber., **46**, 1726—32, 7/6; C. Z., 1913, II. 339—40.
203. Рябчиков, Волкова, ДАН СССР, 1947, **55**, 501—03.
204. Уразов, Морозов, Шпанцырь, ЖПХ, 1937, **10**, 6.
205. Vickery, J. Soc. chim. Ind. 1946, **65**, 388—90; C. A., 1947, 41, N 10, 3007def.
206. Hartley, Wylie, Nature, 1948, **161**, 241; C. A., 1948, **42**, N 11, 3689bcd.
207. Зайдель, Спектроскопия ионов редких земель в растворах. (Диссертация), Ленинград, 1944, Фонд библиотеки им. Ленина, г. Москва.
208. Kendall, Clarke, Proc, National Acad. Sc. Washington, **11**, 393—400; C. Z., 1925, II, 2011.
209. Kendall, Science 1928, **67**, 163; Nature, 1942, **150**, 137.
210. Hughes, Hopkins, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 3236.

211. Selwood, Hopkins. Trans. Am. Electrochem. Soc., **55**, 14 стр., Sept. C. Z., 1929, II, 1436.
212. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 1577—80; C. A.; 1936, II, 3991—92
213. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 1622—24; C. Z. 1941, II, 2917; C. A., 1941, **35**, 5049[2].
214. Walter, Pearce, J. Am. Chem. Soc., 1940, **62**, 3330—32; C. A., 1941, **35**, 984[2].
215. Freed, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 3906—07; C. Z., 1931, II, 3451.
216. Crookes, Proc. Royal Soc., London, **A84**, 79—85, 8/7; C. Z., 1910, II, 546.
217. Beck, Helv. chim. Acta, 1946, **29**, N 2, 357—60; C. A., 1946, **40**, N 15, 4308[5].
218. Мартыненко, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 112—120.
219. Hofmann, Kruss, Z. anorg. Chem., **3**, 89; C. Z., 1893, II, 14.
220. Lange, Nagel, Z. Elektrochem, 1936, **42**, 210; C. Z., 1936, I, 4885.
221. Botti, Atti X congr. intern. chim., 1939, **3**, 406.
222. Ugo Oroatto, Ric. sci. Progr. techn., 1941, **12**, 1197; C. Z., 1942, I, 1537; C. A., 1943, **37**, N10, , 2680[1], Atti reale ist veneto sci 1943, **102**, 103—07; C. A., 1949, **43**, № 18, 6914c.
223. Freametsa, Bull. Commiss. Geol. Finlande, 1941, **14**, N 126, 36—49; C. Z., 1942, I, 2568—69; C. A., 1943, 37, N12, 3316[6].
224. Erametsa, Sahama, Kanula, Suomalaisen Tiedeokatemion Toimituksia, 1941, **A57**, N3, 5—20; C. Z., 1943, I, 2387; Ann. Acad. Sci. Fennical., **A57**, N3, 5—20, 1941; C. A., 1944, **38**, N17, 4490[5].
225. Linder, Peter, Z. Naturforsch., 1946, **1**, 67—70; C. A., 1947, **41**, N8, 2349b; Naturwissenschaften, 1946, **33**, 369—70; C. A., 1949, **43**, N16, 6101b.
226. Linder, Z. Naturforsch. 1947, 2a, 329—32; C. A., 1948, **42**, N 9, 2865c.
227. Johnson, Quill, Daniels, Chem. Eng. News. 1947, **25**, 2494; C. A., 1947. **41**, N22, 7305b.
228. Harris, Tompkins, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2792—2800; Хроматограф, метод разделения ионов. Москва, 1949, 134.
229. Tompkins, Meyer, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2859—65; Хроматограф. метод разделения ионов, Москва, 1949, 191.
230. Spedding, Voigt, Gladrow, Sleight. J. Am. Chem. Soc. 1947, **69**, 2777—81; C. A., 1948, **42**, N5, 1520def; Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 88.
231. Spedding, Voigt, Gladrow, Sleight, Powell, Wright, Balter, Figard, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2786—92; C. A., 1948, **42**, N5; 1520ghi; Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 115.
232. Spedding, Fulmer, Buttler, Gladrow, Gobush, Porter, Powell, Wright, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2812—18; C. A., 1948, **42**, N5, 1521 abc; Хроматограф. метод разделения ионов, Москва, 1949, 238.
233. Boyd, Schubert, Adamson, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2817—19; C. A., 1948, **42**, N6, 1718f; Хроматограф. метод разделения ионов, Москва. 1949, 257.
234. Ketelle, Boyd, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2800—12; C. A. 1948, **42** N6, 1782hi—83f; Хроматограф. метод разделения ионов, Москва, 1949, 159.
235. Meyer, Tompkins, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, N11, 2866—74; Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 212.
236. Marinsky, Glendenin, Coryde, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, NII, 2781—85; Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 101.
237. Салдадзе ЖХП, 1949, № 5, 136—39.
238. Рябчиков, Сборн. статей, Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 44—64.
239. Tompkins, Khym, Cohn, J. Am. Chem. Soc., **69**, N11, 2769—73, 1947; C. A., 1948, **42**, N6, 1834h; Хроматографический метод разделения ионов, Москва, 1949, 65—88.

240. Marsh, J. Chem. Soc., 1942, 398—401, Juni; C. Z. 1942, II, 2245, C. A., 1942, **36**, N21, 6429[7].
241. Marsh, J. Chem. Soc., 1942, 523—26, Aug., C. Z., 1942, II, 2776—77.
242. Marsh, J. Chem. Soc., 1944, 531—55; C. A. 1944, 38, N7, 1441[4].
243. Young. Arch, Shyne, J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 957—58; C. A., 1941, **35**, 3549[6].
244. Mosander, Phil. Mag., **23**, 251; J. prakt. Chem., 1843, 30, 288; Berz., **24**, 105.
245. Marsh, Nature, 1949, **163**, 998—99; C. A., 1949, 43, N 20, 7855i J. Chem. Soc., 1950, 1819—23; 1952, 4804—11; C. A., 1951, **45**, N6, 2358f; 1953, **47**, N13, 6297d.
246. Vickery, J. Chem. Soc., 1950, 1101.
247. Рябчиков, Терентьева, Усп. Хим., 1955, **26**, вып. 3, 260—74.
248. Кожемяко, Котляров, Докл. ТСХА, 1957, 392—97; Котляров, Кожемяко, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 55—61 и 62—67.
249. Vickery, J. Chem. Soc., 1955, 2360—67; РЖХим., 1956, N1, 631; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 230—39.
250. Marsh, J. Chem. Soc., 1950, 577—78; 1951, 1337—39; C. A. 1950, **44**, N10, 7175i; 1951, 45, N17, 7458g.
251. Додонов, Протянова, ДАН СССР, 1949, **68**, 241.
252. Marsh, J. Chem. Soc., 1951, 3057—60; 1952, **46**, 3446cd.
253. Marsh, J. Chem. Soc., 1955, 451—52; РЖХим., 1955, N 19, 42778.
254 Brunisholz, Helv. chim. acta, 1955, **38**, N3, 1654—57; РЖХим., 1957, N7, 22628.
255. Brunisholz, Helv. chim. acta, 1955, 38, N2, 455—59; РЖХим., 1957, N2, 3617.
256. Brunisholz, Chimia, 1957, **11**, N4, 97; РЖХим., 1958, N1, 873.
257. Brunisholz, Cahen, Helv. chim. acta, 1958, **41**, N2, 460—67; РЖХим., 1958, N19, 64196.
258. Brunisholz, Cahen, Helv. chim. acta, 1958, **41**, N1, 188—95; 195—99; РЖХим. ,1958, N18, 60197.
259. Виртс, ЖАХ, 1954, **9**, N5, 299—303; РЖХим., 1955, N3, 3623.
260. James, J. Am. Chem. Soc., 1908, **30**, 182—87; Chem. N. 1908, **97**, 61—62; C. Z., 1908, I, 796.
261. Kremers, Moeller, J. Am. Chem. Soc., 1944, **66**, 1795.
262. James, J. Am. Chem. Soc., 1926, **48**, 2871.
263. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., 1938, 238, 321.
264. Marsh, J. Chem. Soc., 1929, 2387.
265. Feit, Z. anorg. Chem., 1940, **243**, 276.
266. Неорганические синтезы, сб. II, Изд. ИЛ, М., 1951, 62—65.
267. James, J. Am. Chem. Soc., 1908, **30**, 182.
268. Kremers, Balke, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 598.
269. Harris, Wylie, Trans. Royal. Soc. Can., 1932, **26**, III, 63.
270. Иост, Рэссель, Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, Изд. ИЛ., М., 1949.
271. Vickery, Chemistry of the Lanthanons, London, 1953, 110—113.
272. Perey, J. Chim. Phys., 1949, **46**, 485—93; C. A., 1950, **44**, 2880f.
273. Vickery, J. Chem. Soc., 1949, 2506—11; C. A., 1950, **44**, N7, 2881g.
274. Marsh, J. Chem. Soc., 1955, 335—37; РЖХим., 1956, N12, 35597.
275. Hagiwara, J. Chem. Japan Indust. Chem. Sec., 1953, **56**, N4, 217—19; N3, 146—148; РЖХим., 1955, N15, 31416 и N14, 28717; Technol. Repts. Tohoku Univ., 1953, 17, 58—90; C. A., 1953, **47**, N19, 9854i.
276. Дзасси J. Chem. Soc., Japan Pure Chem. Sec., 1953, **74**, N8, 681—82; РЖХим., 1955, N17, 37049.
277. Hilal, Z. anorg. allg. Chem., 1954, **275**, N4—5, 278—82; РЖХим., 1954, N21, 46230.
278. Holmberg, Z. anorg. allg. Chem., 1911, **71**, 226.
279. Hilal, Z. anorg. allg, Chem., 1953, **273**, N3—5, 241—46; РЖХим., 1954, N5, 17930; Хилал, Редкоземельные элементы, Сб. стат. Изд. ИЛ, 1957, 117—121.

280. Marinsky, Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 9, Radiochem. Studies: The Fission Products Boock 3, 1710—12, 1951; C. A., 1953, 47, N22, 12113d.
281. Ballou, Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 9, Radiohem. Studies: The Emission Products, Book 3, 1706—09, 1951.
282. Seiler, Natl. Nuclear Energy Ser., Div IV, 9, Radiochem, Studies The Fission Products, Book 3, 1706—09, 1951.
283. Salutsky, Quill, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 3306—07; C. A., 1950, 44, N22, 10559b.
284. Quill, Salutsky, Anal. Chem., 1952, 24, 1453—56; C. A. 1953, 47, N11, 5291e.
285. Ballou, Natl. Nuclear Energy Sec., Div. IV, 9, Radiochem. Studies: The Fission Products, Book 3, 1673—91, 1951.
286. Fischer, Müller, Nimann, Z. anorg. allg. Chem., 1955, 282, N4—6, 63—79; РЖХим., 1957, N7, 22593.
287. Jayarama Reddy, Sarma, Raghava Rao, Z. anal. Chem., 1958, 160, N6, 426—29; РЖХим., 1958, N20, 67283.
288. Willard, Gordon., Anal. Chem., 1948, 20, N2, 165—69.
289. Gordon, Caley, Anal. Chem., 1948, 20, N6, 560—63.
290. Gordon, Brandt, Quill, Salutsky, Anal. Chem., 1951, 23, 1811—12; C. A., 1952, 46, 2958i.
291. Weaver, Anal. Chem., 1954, 26, N3, 479—80; РЖХим., 1955, N10, 18520; Редкоземельные металлы, сб. статей Изд. ИЛ, М., 1957, 122—130.
292. Beck, Mickrochemie ver Microchim. Acta, 1948, 33, 344—47; C. A., 1948, 42, N17, 6264g.
293. Beck, Anal. Chim. Acta, 1949, 3, 41.
294. Marsh, J. Chem. Soc.,1950, 1819—23; C. A., 1951, 45, N6, 2358e.
295. Marsh, J. Chem. Soc., 1951, 1461—63; C. A., 1951, 45, N22, 10111i.
296. Vickery, J. Chem., Soc., 1951, 1817—21; C. A., 1951, 45, N21, 9415c.
297. Gordon, Shaver, Anal. Chem., 1953, 25, 784—87; C. A., 1953, 47, N15, 7364i.
298. Vickery, J. Chem. Soc., 1950, 2058; см. ссылку 247.
299. Вагина ЖНХ, 1957, 2, № 7, 1522—27; РЖХим., 1958, № 5, 13962.
300. Weaver. Anal. Chem., 1954. 26, N3, 476—78; Уивер, Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 131—138.
301. Андреева, Редкоземельные элементы, Изд. АН, СССР, 1958, 76—79.
302. Trombe, Bull. Soc. chim. France, 1953, N10, 1010—12; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 319—324.
303. Trombe, C. r., 1938, 208, 1380.
304. Lindner, Z. Naturforschung, 1949, 4a, 155; C. A., 1949, 43 N21, 8295e.
305. Clusius, Ramirez, Helv. chim. acta, 1953, 36, 1160—65; РЖХим., 1954, N15, 35732; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, 1957, 282—87.
306. Achard, C. r., 1957, 244, N25, 3059—62; РЖХим., 1958, N4, 10781.
307. Achard, C. r., 1957, 245, N13, 1064—66; РЖХим., 1958, N10, 31949.
308. Spedding, Fulmer, Powell, Butler, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2354—61; 1951, 73, 4840—47; C. A., 1952, 46, N5, 8996i.
309. Spedding, Fulmer, Ayers, Butler, Powell, Tevebough, Tompson, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1671—72.
310. Lazzarini, Somigliana, Zamorani, Energia nucl., 1958, 5, N3, 199—202.
311. Mazza, Gotelli, Ann. Chimica, 1955, 45, N9—10, 781—96; РЖХим., 1957, N7, 22595.
312. Spedding, Powell, J. Metals, 1954, 6, N10, 1131—35; РЖХим., 1955, N23, 56051; Редкозем. металлы, сб. статей, И-д. ИЛ., 1957, 179—88.
313. Spedding, Fulmer, Powell, Butler, Yaffe, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 4840.
314. Ketelle, Boyd, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1862—63; C. A., 1951, 45, N17, 7407i.

315. Higgins, Strect, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 5321—22; C. A., 1951, **45**, N6, 2286i.
316. Spedding, Dye, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5350; C. A., 1951, **45**, N7, 2806c.
317. Spedding, C. A., 1951, **45**, Nl, 88g; Discussion Farad. Soc., 1949, N7, 211—13.
318. Додонов, Храмов и Колосов, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 121—128.
319. Gladrow, C. A., 1951, **45**, N16, 6947; Jowa State Coll. J. Sci., 1951, **25**, 224—26.
320. Marinsky, Khym, Natl. Nuclear Energy Ser. Div. IV, 9, Radiochem. Studies: The Fission Products, Book 3, 1747—51, 1951.
321. Heijde, Aten, J. Phys. and Colloid Chem., 1951, **55**, 740—44; C. A., 1951, **45**, N16, 6896d.
322. Pinta, J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1953, N22, 19—35; C. A., 1953, **47**, N16, 7936c; РЖХим, 1955, N11, 21448.
323. Trombe, Loriers, C. r., 1953, **236**, 1567—69; C. A., 1953, **47**, N16, 7833f; РЖХим., 1954, N6, 19713; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, 1957, 164.
324. Trombe, Loriers, C. r., 1953, **236**, 1670—72; Франц. пат., F. P., 1078502, от 18.11.54 и 1080597, от 10.12.54; Chem. et ind., 1955, **74**. N5, 980; РЖХим., 1954, N6, 19715; 1956, N17, 55037 и N18, 58655, Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, 1957, 166—67.
325. Loriers, Qusney, C. r. 1954, **239**, N23, 1643—45; РЖХим., 1956, N6, 15810.
326. Лищенко, Андреева, Докл. Моск. с.-х. акад. им. Тимирязева, 1957, вып. 29, 398—401; РЖХим., 1957, № 23, 74105.
327. Spedding, Powell, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N9, 2545—50; РЖХим., 1956, N18, 57760; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 189—201.
328. Spedding, Powell, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N9, 2550—57; РЖХим., 1956, N19, 61244; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 201—215.
329. Wheelwright, Spedding, Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, 4196—4201; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 86—97.
330. Vickery, J. Chem. Soc., 1952, 4357—67; C. A., 1953, **47**, N7, 3169i.
331. Vickery, Nature, 1952, **170**, N4329, 665—66; C. A., 1953, **47**, N17, 8459g.
332. Mayer, Freiling, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, N22, 5647—49; РЖХим., 1955, N11, 18518.
333. Holleck, Hartinger, Angew. Chem., 1954, **66**, N19, 586—89; РЖХим., 1956, N17, 54164.
334. Cornish, Phillips, Thomas, Canad. J. Chem., 1956, **34**, N10, 1471—82; РЖХим., 1957, N9, 30219.
335. Андреева, Костыгов, Докл. ТСХА (Моск. с. х. акад. им. Тимирязева) 1957, вып. 29, 389—91; РЖХим., 1957, N 23, 74103.
336. Spedding, Powell, Wheelwright, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N 2, 612—613; РЖХим., 1955, N 8, 13756.
337. Spedding, Powell, Wheelwright, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N 9, 2557—60; РЖХим., 1955, N8, 13757.
338. Wheelwhright, Jowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, N3, 453—54; РЖХим., 1957, N6, 19667.
339. Brunisholz, Hely. Chim. acta, 1957, **40**, N6, 2004—07; РЖХим., 1958, N18, 60607; Chimia, 1958, **12**, N6, 180; РЖХим., 1959, N1, 894.
340. Marsh, J. Chem. Soc., 1957, 978—82; РЖХим., 1957, N18, 60300.
341. Vickery, J. Chem. Soc., 1954, 1181—88; РЖХим., 1955, N3, 3613.

342. Wheelwright, Spedding, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, N10, 2529—30; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 168—70; РЖХим., 1954, N5, 17931.
343. Loriers, C. r., 1955, **240**, N14, 1537—40; РЖХим., 1955, N20, 45680; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 228—29.
344. Achard; C. r., 1955, **241**, N13, 800—802; РЖХим., 1956, N19, 61243.
345. Topp, Chem. and ind., 1956, N45, 1320—23; РЖХим., N9, 30260.
346. Loriers, C. r., 1956, 242, N2, 261—62; РЖХим, 1956, N18, 57762.
347. Fuger, Bull. soc. chim. belges, 1957, **66**, N1—2, 151—168; РЖХим., 1957, N18, 60840.
348. Duackaerts, Fuger, Anal. Chim. acta, 1956, **14**, N3, 243—46; РЖХим., 1957, N20, 65629.
349. Loriers, C. r., 1953, **237**, N21, 261—63; РЖХим., 1954, N13, 32263.
350. Holleck, Hartinger, Angew. chem., 1956, **68**, N12, 411—12; РЖХим., 1957, N7, 22596 и 22597.
351. Weidmann, Liebold, Angew. Chem., 1957, **69**, N23, 753; РЖХим., 1958, N14, 46389.
352. Noddack, Oertel, Z. Elektrochem., 1957, **61**, N9, 1216—24; РЖХим., 1958, N15, 49819.
353. Андреева, Рождественская, Докл. Моск. с-х. акад. им. Тимирязева, 1958, вып. 34, 226—30; РЖХим., 1959, N3, 7720.
354. Wolf, Massone, Chem. Techn., 1958, **10**, N5, 290—96; РЖХим., 1959, N1, 892.
355. Fitch, Russell, Canad. J. Chem., 1951, **29**, 363—71; Редкоземельные металлы, Изд. ИЛ, М., 1957, 148—55.
356. Андреева, Костыгов, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 108—111.
357. Noddack, Wicht, Z. Elektrochem., 1952, **56**, 893.
358. Noddack, Noddack, Wicht, Z. Elektrochem., 1958, **62**, N1, 77 — 85; Noddack, Wicht, Chem. Technik, 1955, 7, N1, 3—5; РЖХим., 1955, N19, 42779.
359. Wolf, Massonne, J. prakt. Chem., 1956, 3, N3—4, 178—82; РЖХим., 1958, N5, 13974.
360. Wolf, Massonne, J. prakt. Chem., 1957, 4, N1—2, 14—33; РЖХим., 1958, N17, 56971.
361. Wolf, Massonne, J. prakt. Chem., 1958, 5, N5—6, 288—90; РЖХим., 1958, N22, 73509.
362. Steward, Anal. Chem., 1955, **27**, 1279—82; РЖХим., 1957, N9, 30985.
363. Steward, Faris, J. Inorg and Nuclear Chem., 1956, 3, N1, 64—66; РЖХим., 1957, N9, 30269.
364. Spedding, Fulmer, Butler, Powell, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2349—54; C. A., 1952, **46**, N14, 6533i.
365. Freiling, Bunney, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N4, 1021—22; РЖХим., 1955, N20, 45681.
366. Wish, Freiling, Bunney, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N13, 3444—45; РЖХим., 1956, N4, 9555.
367. Cuninghame, Sizeland, Willis, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, 1, N1—2, 163—64; РЖХим., 1955, N22, 51701.
368. Bunney, Freiling, McIsaac, Scadden, Nucleonics, 1957, N15, N2, 81—83, РЖХим., 1958, N4, 10782.
369. Nervik, J. Phys. Chem., 1955, **59**, N8, 690—95; РЖХим., 1957, N11, 37064.
370. Преображенский, Калямин, Лилова, ЖНХ, 1957, 2, N5, 1164—66: РЖХим., 1951, N22, 71298.
371. Almasy, Acta chim. Acad. Sci. Hung .,1956, **10**, N1—3, 303—306; РЖХим., 1957, N8, 27160.
372. Choppin, Harvey, Thomson, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, N1, 66—68; РЖХим., 1956, N22, 71375; Milsted, Beadle, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, N3/4, 248; РЖХим., 1957, N11, 37364.

373. Choppin, Silva, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, N2, 153—54; РЖХим., 1957. N8, 26430.
374. Smith, Hoffman, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, N3—4, 243—47; РЖХим., 1957, N11, 37363.
375. Steward, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1957, 4, N2, 131—33; РЖХим., 1957, N21, 68556.
376. Giass, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, N2, 807—809.
377. Преображенский, Лилова, Добронравова Тетерин, ЖНХ, 1956, 1, № 10, 2294—99; РЖХим., 1957, № 9, 30215.
378. Лаврухина, Докт. диссертация, ГЕОХИ АН СССР, Москва, 1955 г.
379. Лаврухина, Павлоцкая, Позднякова, Гречищева, ЖНХ, 1958, 3, вып. I, 82—87.
380. Павлоцкая, Лаврухина, Атомная энергия, 1956, I, № 5, 115.
381. Рябчиков, Сенявин, Применение меченных атомов в аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955, 98—106; РЖХим., 1956, №5, 13135.
382. Сенявин, Тихонова, ЖНХ, 1956, I, № 12, 2772—77.
383. James, Bryan, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, (7) 1982—84; РЖХим., 1955. № 11, 18519; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 222—27.
384. Чернева, Туницкий, Некрасов, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 129, 137.
385. Ballou, Natl. Nulclear Energy Sec., Div., 9. Radiochem. Sradies: The Fission Products, Book 3, 1951, 1722—25; C. A., 1953, 47, N22, 12024f.
386. Ballow, Marinsky, Natl. Nuclear Energy Sec., Div. IV, 9, Radio. Chem. Studies: The Fission Products, Book 3, 1951, 1719—21; C. A., 1953, 47, N22. 12022g.
387. Huffman, Oswalt, Ам. патент, 2636044, 21. 04. 53; РЖХим., 1954, N1, 10419; J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5323.
388. Kraus, Nelson, Smith, J. Phys. Chem., 1954, 58, N1, 11—17; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, 1958, 100—106; РЖХим., 1955, N11, 20905.
389. Saito, Sekino, Nature, 1957, 180, N4589, 753; РЖХим., 1958, N11; 35599.
390. Schwindewolf, Irvine, Anal. Chem., 1958, 30, N5, 906—08; РЖХим., 1958, N1, 351.
391. Kraus, Nelson, Clough, Carlston. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, N5, 1391; РЖХим., 1955, N23, 54790.
392. Wolter, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, N1, 58—62; РЖХим. 1958. N18, 60579.
393. Coleman, Penneman, Keenan, La-mar, Armstrong, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, 3, N5, 327—28; РЖХим., 1957, N12, 40848.
394. Radhakrishna, Anal. Chim. Acta, 1952, 6, 351—54; C. A., 1952, 46, N16, 7453f.
395. Carsuall, РЖХим., 1957, N15, 50916.
396. Danon, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, N3, 237—39; РЖХим., 1958, N23, 77169.
397. Susic, Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 35—37; РЖХим., 1958, N4, 10786.
398. Higgins, Baldwin, Nucl. Sci. Abstr., 1951, 5, 542; см. ссылку 399.
399. Колесова, Сенявин, Редкоземельн. элемен., Изд. АН СССР, 1958, 138—42.
400. Bock, Angew. Chem., 1950, 62, 375.
401. Quill, Record Chem. Progress, 1950, 11, 151.
402. Wylie, Roy. Australin Chem. Inst. J. Proceed, 1950, 17. 377.
403. Fischer, Dietz, Jubermann, Naturwiss., 1937, 25, 348.
404. Templeton, Peterson, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3967—68; C. A., 1949, 43, N11, 4169e.
405. Templeton, J. Am. Chem. Soc., 1954, 71, N6, 2187—90.
406. Templeton, Daly, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3989—91; C. A., 1951, 45, N20, 8866ef.

407. Appleton, Selwood, J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 2029.
408. Asselin, Andrieth, Comings, J. Phys. &Colloid Chem., 1950, **54**, 640—48; C. A., 1950, **44**, N18, 8202de.
409. Hök-Bernström, Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, N1, 34—39; РЖХим., 1956, N21, 68589.
410. Mc Kay, Alcock, Scargitt, РЖХим., 1959, N2, 3800.
411. Dyrssen, Dahlberg, Acta Chem. Scand., 1953, **7**, N8, 1186—96; РЖХим., 1956, N2, 4086.
412. Dyrssen, Dyrssen, Acta Chem. Scand., 1956, **10**, N3, 341—45; РЖХим., 1957, N8, 27107.
413. Moeller, Jackson, Anal. Chem., 1950, **22**, 1393.
414. Dyrssen, Svensk. kem. tidskr., 1956, **68**, N4, 212—46; РЖХим., 1958, N12, 39303.
415. Magnusson, Anderson, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N23, 6207; РЖХим., 1955, N13, 26066.
416. Rydberg, Arkiv. kemi., 1956, **9**, 95—108; РЖХим., 1957, N3, 8370.
417. Fischer, Siekemeier и другие, Патент ФРГ 957478 от 7.02.57; РЖХим., 1958, N8, 25747.
418. Fischer, Braune, Dietz, Jübermann, Krause, Niemann, Siekemier, Angew. Chem., 1954, **66**, N12, 317—25; Редкоземельные металлы. Изд. ИЛ, М., 1957, 263—81; РЖХим., 1955, N12, 23486.
419. Draganic, Rec. trav. inst. recherches structure matiere (Belgrade), C. A., 1953, **47**, N14, 6820g.
420. Peppard, Faris, Gray, Mason, J. Phys. Chem., 1953, **57**, N3, 294—301; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 67—82; РЖХим., 1954, № 10, 26897.
421. Weaver, Kappelmann, Topp, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, N16, 3943—45; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, 1957, 254—60; РЖХим., 1955, № 5, 7339.
422. Peppard, Gray, Markus, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, N23, 6063—64; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 261—62.
423. Peppard, Driscoll, Sironen, McCarty, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, N5—6, 326—33; РЖХим., 1958, N7, 20560.
424. Peppard, Mason, Maier, Driscoll, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, N5—6, 334—43; РЖХим., 1958, N6, 17300.
425. Scargill, Alcock, Fletcher, Hesford, McKay, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, N5/6, 304—14; РЖХим., 1958, N10, 31967.
426. Bochinski, Jowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, N3, 380—81; РЖХим., 1956, N4, 9556.
427. Розен, Хохорина, ЖНХ, 1957, **2**, № 8, 1956—69; РЖХим., 1958, № 9, 28022.
428. Ержебек, Лаврухина, ЖНХ, 1958, **3**, № 7, 1703—1708; РЖХим., 1959, № 2, 4113; Лаврухина, ЖНХ, 1958, **3**, вып. 1, 129—135.
429. McKay, Rees, РЖХим., 1958, N9, 27819.
430. Healy, McKay, Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, N5, 633—42; РЖХим., 1957, N11, 37165.
431. Hesford, McKay, Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, N4, 573—86; РЖХим., 1958, N23, 76673.
432. Bochinski, Smutz, Spedding, Ind. and Eng. Chem., 1958, **50**, N2, 157—60; РЖХим., 1958, N18, 61502.
433. Susic, Jelic, Bull. Inst. Nucl, Sci., 1957, 7, 29—33; РЖХим., 1958, N4, 10785.
434. Peppard, Mason, Moline, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **5**, N2; 141—46; РЖХим., 1958, N8, 24087.
435. Eberle, Lerner, Anal. Chem., 1955, 27, 1551.
436. Альдерс, Жидкостная экстракция, Изд. ИЛ, М., 1957.
437. Жидкостная экстракция (Теория и практика), сб. статей, Изд. МЛ. М., 1958.

438. Bochinski, Smutz, Spedding, Ind. and. Eng. Chem., 1959, **50**, N2, 157.
439. Craig, Past, Anal. Chem., 1949, **21**, N4, 500—504.
440. Хлопин, Докл. Рос. АН, 1924, **A**, 101; Z. anorg. allgem. Chem., 1925, 143, 97.
441. Хан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, М.-Л., 1947, 76—91.
442. Чирков, ЖОХ, 1944, 14, вып. 6, 403—419.
443. Горштейн, ЖОХ, 1953, **23**, вып. 8, 1290—1302; Труды ИРЕА, 1951, вып. 20, 1—109.
444. Шишкин, Крокус, ЖОХ, 1950, **20**, вып. 6, 986—997.
445. Хлопин, Труды Госуд. радиевого ин-та, 1938, 4, 34—83.
446. Хлопин, Никитин, Z. anorg. allgem. Chem., 1927, **166**, 311.
447. Henderson, Krecek, J. Am. Chem., 1927, **49**, 738.
448. Никольский, Пономарева, Усп. хим., 1939, 8, 1535.
449. Шишкин, Соли оксония и процессы образования твердых растворов. Докторская диссертация, 1953.
450. Ратнер, Труды Госуд. радиевого ин-та, 1937, **2**, 67—73.
451. Меркулова, Труды Госуд. радиевого ин-та, 1937, 3, 141—198. Радиохимия, сб. работ. Изд. Московского ун-та, 1952, 115.
452. Doerner, Hoskins, J. Am. Chem. Soc., 1925, **47**, 662.
453. Башилов, Вильнянский, Z. angew. Chem., 1928, **41**, 57.
454. Полесецкий, ДАН СССР, 1934, 2, 43.
455. Хлопин, Ратнер, ДАН СССР, 1930, **A**, 723.
456. Хлопин, Полесецкий, Z. phys. Chem., 1930, **A145**, 67.
457. Kiehl, Köding, Z. phys. Chem., 1930, **A149**, 180.
458. Mumbrauer, Z. phys. Chem., 1931, **A156**, 113.
459. Горштейн, Хим. Пром., 1948, № 3, 12—15.
460. Blandin, Loriers, C. r., 1953, **236**, 1885.
461. Киргинцев, Гельман, ЖНХ, 1957, **2**, №6, 1436—40; РЖХим., 1958, № 8, 24178.
462. Гребенщиков, Боброва, ЖНХ, 1958, **3**, вып. 1, 40—45; РЖХим., 1958, №18, 60391.
463. Серебренников, Учен. зап. Томского ун-та, 1959, вып. 29, 60—68.
464. Bochinski, Smutz, Spedding, Ing. Eng. Chem., 1958, **49**, N2, 157.
465. Scheibl, Ind. Eng. Chem., 1951, **43**, N1, 242—45.
466. Николаев, Сорокина, Масленникова, ЖНХ, 1958, 3, вып. 1, 160—164.
467. Николаев, Сорокина, Масленникова, Тез. докл. конф. по чистым металлам при Московском ин-те цветных металлов и золота, М., 1957.
468. Николаев, Сорокина. ДАН СССР, 1959, **129**, № 2, 341—44.
469. Преображенский, Лилова, Каямин, Пашков, ЖНХ, 1958, 3, вып. 9, 2131—32.
470. Поздняков, Лаврухина, Труды комис. по аналит. химии, изд. АН СССР, 1958, **9**, 161—169.
471. Лаврухина, Юн Пип, Кноблах, Труды комис. по аналит. химии, Изд. АН СССР, 1958, **9**, 179—186.

ГЛАВА IX

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОТДЕЛЬНЫХ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

СКАНДИЙ

Из кислых растворов, полученных при переработке руд, скандий с примесью других р. з. элементов осаждается в виде пиро- или метафосфата. Осадок фосфатов переводится в раствор концентрированной серной кислотой и гидраты осаждаются аммиаком. Осадок фосфатов может быть переведен в гидроокиси дигерированием щелочью [1].

Небольшие количества скандия могут быть получены из смеси с р. з. элементами разложением нитратов. Нитрат скандия разлагается легко и полностью при такой температуре, при которой только нитрат иттербия и кассиопея частично превращаются в основные нитраты. Однако лучше выделять скандий таким образом, чтобы нитраты иттербия и кассиопея также полностью разложились и остались при выщелачивании водой в остатке вместе со скандием. Остаток затем переводят в раствор и отделяют скандий от иттербия и кассиопея с помощью сульфата калия [2]. В то время как иттербий и кассиопей образуют легко растворимые в воде двойные сульфаты, двойной сульфат калия и скандия, аналогично двойным сульфатам калия и легких р. з. элементов, в воде нерастворим.

При применении этой методики последние следы иттербия и кассиопея удаляются при повторении разложения нитратов до неполного разложения нитрата скандия [3, 4].

Скандий совместно с иттербием и кассиопеем может быть отделен от эрбия следующим образом.

Довольно концентрированный раствор нитратов делают щелочным и осторожно разбавляют водой. Нагревают почти до кипения, но так, чтобы раствор не кипел. Если после некоторого времени изменений никаких не происходит, добавляют вновь воды до тех пор, пока жидкость не станет мутной, тогда интенсивность нагрева уменьшают и продолжают нагревание до окончания осаждения. В результате почти весь эрбий остается в маточном растворе, а осадок состоит из легко разлагающихся веществ. Многократное повторение метода приводит к получению бесцветного раствора солей иттербия, кассиопея и скандия [5].

Выделение скандия одновременно с торием производят из смеси р. з. элементов осаждением тиосульфатом натрия. Для этого к нейтральному раствору хлоридов прибавляют тиосульфата натрия и кипятят. Осадок гидроокисей тория и скандия с серой фильтруют, промывают горячей водой, смывают в фарфоровую чашку, гидроокиси растворяют в горячей соляной кислоте и отфильтровывают серу [2, 6].

Торий и скандий далее могут быть разделены по одному из следующих методов:

а) осаждением скандия медленным прибавлением аммиака к кипящему концентрированному раствору, содержащему оба элемента и виннокислый аммоний. Комплексные виннокислые соединения скандия, образующиеся при прибавлении аммиака, трудно растворимы в воде, тогда как у тория они легко растворимы [2, 7, 8];

б) осаждением в виде трудно растворимого гептакарбонатодискандиата натрия $Na_8Sc_2(CO_3)_7.6H_2O$. Раствор хлоридов смешивают с 20%-ным раствором соды (из расчета 1 *л* раствора на 10 *г* Sc_2O_3) и кипятят. Осадок гептакарбонатодискандиата натрия фильтруют и промывают горячим 20%-ным раствором соды [2, 7]. Торий при этом остается в фильтрате;

в) фракционной дестилляцией безводных хлоридов. Смесь хлоридов тория и скандия нагревают в токе хлора до 800°С. При этой температуре тетрахлорид тория имеет большую упругость пара и улетучивается, а упругость пара трихлорида скандия еще мала, и он остается в остатке [7];

г) осаждением тория в азотнокислом растворе в виде иодата. Метод может быть использован при разделении небольших количеств тория и скандия. К нейтральному раствору нитратов прибавляют по каплям раствор 15 *г* KJO_3 в 50 *мл* концентрированной азотной кислоты (1,4) и 100 *мл* воды (I) при перемешивании до полного осаждения. Затем добавляют разбавленного раствора иодата калия, содержащего 4 *г* KJO_3 в 10 *мл* разбавленной азотной кислоты (1,2) и 400 *мл* воды (II), и нагревают в течение 15 минут при 60—80°С. Если при первом осаждении небольшие количества скандия находились в осадке, то после нагревания с разбавленным раствором он вновь растворяется, тогда как хлопьевидный осевший иодат тория остается полностью в осадке. Осадок фильтруют и промывают горячим разбавленным раствором (II). Из фильтрата скандий может быть выделен осаждением аммиаком [2, 7];

д) осаждением тория фторидом аммония. Нейтральный раствор хлоридов скандия и тория вливают медленно и при сильном перемешивании в горячий раствор фторида аммония. Содержание фторида аммония в растворе должно превышать по крайней мере в 8 раз количество присутствующего в растворе хлорида скандия. Затем раствор, находящийся в эбонитовом или бакелитовом стакане, кипятят 10 мин., фильтруют через бумажный

фильтр в эбонитовой или каучуковой воронке и осадок промывают небольшим количеством горячей воды. Из фильтрата скандий выделяют выпариванием с серной кислотой до появления ее паров и осаждают аммиаком или щавелевой кислотой [7, 9].

Малые количества скандия из осадочных руд, зол и углей и некоторых минералов могут быть выделены, по Горному [172], следующим образом. Так как применением методов выделения малых количеств скандия вместе с р. з. элементами в виде оксалатов и фторидов в присутствии больших количеств алюминия и титана не достигается полного осаждения скандия, то обязательным условием при употреблении этих методов является предварительное удаление алюминия избытком раствора едкого натрия. Осадок оксалатов затем растворяют в азотной или соляной кислоте (1:1) и осаждают скандий 10%-ным раствором фитина.

Если скандия очень мало или следы его, оставшиеся в оксалатном фильтрате, соосаждают с торием, тогда осадок фильтратов скандия и тория сплавляют с содой и сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте. При этом весь скандий переходит в раствор, который фильтруют, и из фильтрата осаждают гидроокиси аммиаком. Гидроокиси растворяют в азотной кислоте (1:3) и осаждают торий иодатом калия. Из фильтрата от осадка иодата тория снова осаждают гидроокиси, которые растворяют в азотной кислоте (1 : 4), и осаждают вторично из объема в 25 *мл* чистый фитат скандия.

Из минералов, зол углей и других исходных материалов скандий можно соосаждать с титаном или цирконием без отделения алюминия, если его не слишком много.

Выделение из тортвейтита вскрытием при нагревании с углем

Вскрытие тортвейтита содой с последующей обработкой плавиковой кислотой или непосредственно плавиковой кислотой требует много времени. Образующиеся в результате фториды трудно растворяются и требуют дополнительного разложения. В последние годы предложено разложение этого минерала путем перевода скандия и других металлов в карбиды, которые далее разлагают кислотой и производят последующую очистку полученной соли скандия. Операция по получению чистых солей скандия состоит в следующем.

Порошок тортвейтита смешивают с углем в отношении 1—2 ч. угля на 1 ч. минерала и нагревают смесь до 1800—2100°С в течение 30 минут. Полученные карбиды разлагают соляной кислотой, которая растворяет карбиды скандия и р. з. элементов. Раствор хлоридов отделяют от остатка фильтрованием, из фильтрата выделяют оксалаты, которые очищают и прокаливают до окислов, окись скандия очищают [175, 176].

Для очистки используют два способа: метод дробного осаждения гидроокисей и метод ионного обмена.

В первом случае осадителем служит смесь воздуха и газообразного аммиака. Гидроокись скандия осаждается в пределах pH 4,9—5,5, одновременно с ней осаждаются гидроокиси железа и алюминия. Воздушно-аммиачную смесь при соотношении аммиака и воздуха 1/200 барботируют через обрабатываемый раствор нитратов или хлоридов (4,8—17 *г/л*) и осуществляют фракционное осаждение при периодическом контроле pH. Для окончания очистки обогащенной в результате основного осаждения окиси скандия применяют метод ионного обмена. Раствор 10 *г* окиси скандия в виде хлорида сорбируют в верхней части колонны, заполненной катио-

нитом дауэкс-50, длиной 115 *см* и диаметром 3 *см*. Элюантом служит 5%-ный раствор лимонной кислоты, доведенной аммиаком до pH 2,7—3. Начальные фракции содержат скандий, из которых он может быть выделен в виде гидроокиси после разложения лимонной кислоты [177, 183].

Выделение из тортвейтита хлорированием [180]

Опыты по хлорированию проводились в горизонтальной вращающейся печи, имеющей следующее устройство. Кварцевая трубка (46×3,5 *см*) снабжена внутренними перегородками из кварцевых стержней диаметром 0,3 *см*, которые припаяны к основной трубке на расстоянии 2,5 *см* от конца трубки. Трубка вставляется в печь с платиновой обмоткой. Концы трубки закрыты резиновыми пробками, в которые входят кварцевые трубки малого диаметра для ввода и вывода хлора. Вводная пробка одновременно являлась шкивом, соединенным с маленьким электромотором, который приводил ее во вращение со скоростью 8 *об/мин.*

Из измельченного тортвейтита, смешанного с равным количеством угля, при помощи 10%-ного раствора декстрина изготовляли гранулы. Эти гранулы в количестве 75 *г* загружали в трубку и подвергали хлорированию при 800—850°C в течение 4 часов и скорости подачи хлора 250 *мл/час*. Остаток при хлорировании выщелачивают 1%-ной соляной кислотой. Выход окиси скандия составлял 96—98%.

Выделение из вольфрамита и вольфрамовых остатков

Наиболее старый способ выделения скандия из вольфрамита состоит в следующем [185]. Вольфрамит растворяют в кипящей концентрированной соляной кислоте (3 *л* соляной кислоты на 1 *кг* руды). После 30 мин. растворения остаток отфильтровывают и снова кипятят с разбавленной соляной кислотой, фильтруют и оба раствора соединяют. Полученный таким образом раствор смешивают с 40 *г* твердого кремнефторида натрия на каждый килограмм руды и кипятят в течение 30 мин., осадок фторида скандия отфильтровывают, разлагают серной кислотой, разбавляют водой и скандий осаждают в виде гидроокиси. Гидроокись растворяют в разбавленной соляной кислоте и раствор хлорида обрабатывают 20%-ным раствором соды из расчета 100 *мл* на каждый грамм окиси. Кипятят в течение 30 *мин.*, раствор с осадка основного карбоната сливают и кипятят трижды по 15 *мин.* с 20%-ным раствором соды. Наконец осадок отфильтровывают и, превратив в хлорид, переводят щавелевой кислотой в оксалат, который прокаливают до окиси. Полученная таким образом окись скандия является безусловно загрязненной и требует дальнейшей очистки.

Вольфрамит (800 *г*), измельченный в тонкий порошок, постепенно прибавляют к 2,5 *л* соляной кислоты (1 : 1) при 75°C и продолжают нагревать в течение 1,5 часа. Маточный раствор декантируют, отфильтровывают и упаривают. Добавляют к нему 10 *г* окиси лантана в виде хлорида и током сернистого газа восстанавливают трехвалентное железо. Затем доводят pH раствора до 5,2 и прибавляют плавиковую кислоту до pH 3,4 для осаждения скандия и р. з. элементов. Фториды промывают декантацией (дважды), кипятят с 30%-ной серной кислотой в течение 30 мин., и раствор упаривают.

Остаток при 1000°С прокаливают до окислов, которые растворяют в разбавленной соляной кислоте, прибавляют винную кислоту (250 *г*), нагревают до 60° и осаждают раствором аммиака при pH 7. Выделившийся осадок отфильтровывают 5%-ным раствором тартрата аммония (1 *л*). Высушенные двойные тартраты прокаливают при 900°С, и окислы растворяют в соляной кислоте.

Для окончательной очистки раствор хлоридов переносят в ионообменную колонку с зеокарбом — 225 и элюируют раствором цитрата, гидразиндиуксусной кислотой по 250 *мл/час* или этилендиаминтетрауксусной кислотой 1 *л/час* [185]. Из элюатов первых фракций скандий выделяют, как указано на стр. 372, 373.

Для выделения из отходов вольфрамовых руд [184] окиси скандия 500 *г* исходного вещества частями вносят в 1 *л* концентрированной серной кислоты, которую нагревают в фарфоровой чашке на графитовой бане. Процесс разложения длится примерно в течение 2 часов и продолжают нагревание еще 6 часов. Полученный остаток выщелачивают 20 *л* воды и к раствору прибавляют аммиак до pH 8,5. Образующийся гель гидроокисей отфильтровывают и смешивают с 15 *л* воды. Осадок отделяют фильтрованием, промывают его сначала водой, а затем метиловым спиртом. Полученный продукт сушат в течение 48 часов сначала при 120°С, затем при 160°С. Прокаленная при 600—700°С окись скандия содержала 1,1—1,6% железа.

Получение из сырой окиси чистой окиси скандия производят следующим образом. 20 *г* сырой окиси растворяют в 400 *мл* чистой соляной кислоты (ч. д. а.) и удаляют кремневую кислоту осаждением 2%-ным раствором желатины. Для удаления хлорного железа фильтрат экстрагируют эфиром. Водный раствор после экстракции выпаривают досуха и к остатку прибавляют 1180 *мл* 0,5 *N* соляной кислоты и 1064 *г* роданистого аммония (ч. д. а.). Полученный раствор встряхивают с эфиром. Удаляют перегонкой эфир из эфирного экстракта, содержащего скандий, и остаток выпаривают с 10 *мл* соляной кислоты на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 3 *л* воды и при pH 7,5—8,0 осаждают гидроокись скандия, которую отфильтровывают, промывают и прокаливают. Таким образом полученную окись скандия для очистки еще раз растворяют в соляной кислоте (300 *мл*) и осаждают оксалат скандия щавелевой кислотой (500 *мл* 0,5 *N* раствора). Последний отфильтровывают, сушат и прокаливают при 1100°С. В результате получалась совершенно белого цвета окись скандия.

Выделение осаждением хлоридов р. з. элементов [181]. Растворимость хлорида скандия в концентрированной соляной кислоте в 10^3—10^4 раз больше, чем хлоридов алюминия, иттрия и лантанидов. Это позволяет количественно отделить скандий от названных элементов. Метод позволяет проводить отделение тяжелых р. з. элементов от более трудно растворимых хлоридов легких р. з. элементов [182]. В то время как растворимость хлорида скандия в 100 *мл* смеси равных объемов воды и эфира, насыщенной хлористым водородом, соответствует более 4 *г* окиси скандия, для хлорида иттрия она соответствует 0,0015 *г* окиси иттрия.

Для осуществления метода водный раствор хлоридов, содержащий приблизительно 4 *г* окиси скандия, смешивают с равным

объемом эфира и насыщают хлористым водородом при 0°С. Осадок хлоридов большинства элементов отфильтровывают и выделяют из фильтрата скандий. Торий при этой операции полностью остается со скандием, поэтому его можно отделить экстракцией роданида скандия (см. ниже). При осуществлении роданидного метода скандию сопутствует алюминий, поэтому эти два метода хорошо дополняют друг друга.

Сублимация ацетилацетоната скандия используется для отделения от лантанидов, иттрия, циркония и гафния. Путем неоднократной сублимации препараты скандия были получены для спектроскопических целей [175, 176].

Ацетилацетонаты могут быть получены осаждением разбавленных кислых растворов хлоридов различных металлов эквивалентным количеством ацетилацетона, растворенного в растворе аммиака. Количество аммиака в растворе не должно превышать 1,3—1,5 раза эквивалентного количества осаждающихся элементов. При разделении сырую окись скандия смешивают с 10% двуокиси тория и выделяют ацетилацетонаты, как указано. Полученные соединения сушат и сублимируют нагреванием при 170°С. Сублимат ацетилацетоната скандия загрязнен (около 0,2%) окисью иттрия. За одну операцию выход составляет 70%. Недостатком метода является то, что скандию сопутствуют железо, алюминий и бериллий.

Экстракционные методы

Одним из более перспективных методов выделения чистых соединений скандия из смеси с другими элементами, пожалуй, является экстракционный метод, основанный на извлечении скандия из солянокислых растворов в присутствии роданида аммония [2, 209]. При препаративном выделении соединений скандия для осуществления этого метода поступают следующим образом. Растворяют 60 *г* сырых окислов (концентрата) в соляной кислоте и выпаривают на водяной бане до образования кристаллической массы.

Иногда масса при выпаривании становится сиропообразной и кристаллизации не происходит. В этом случае выпаривание прекращают и растворяют образующуюся массу в 400—500 *мл* воды и прибавляют осторожно аммиак по тропеолину 00 до желтого цвета. Затем добавляют к раствору 30 *мл* 2 *N* соляной кислоты, разбавляют его до 600 *мл* и вводят 500—550 *г* роданида аммония. Если присутствуют в больших количествах цирконий или гафний и титан, может быть осадок продуктов их гидролиза, его отфильтровывают. Фильтрат содержит весь скандий, его переносят в трехлитровую колбу и встряхивают с 1 *л* эфира.

Разделение эфирного и водяного слоя вместо делительной воронки может быть произведено в специальном приспособлении, изображенном на рис. 99. Из колбы с притертой пробкой *1* (рис. 99) отсасывают эфир в приемник *2* с помощью сифона *3* при

незначительном разряжении в приемнике. Предварительно в колбу-приемник *2* заливают 100 *мл* насыщенного водного раствора роданида аммония. Затем нейтрализуют кислоту в эфире при сильном встряхивании 27 *мл* 2 *N* раствора аммиака и встряхивают его еще раз в колбе *1* с 100 *мл* 45%-ного раствора роданида аммония.

В результате эфир содержит чистый скандий, который извлекают, встряхивая в делительной воронке с 200—500 *мл* воды, пока водный слой больше не будет давать осадка с аммиаком. На 40—50 *г* окиси скандия в 1 *л* эфира расходуются до 2—3 *л* воды.

Оставшийся водный слой в колбе *1* далее подкисляют 30 *мл* 2*N* соляной кислоты и обрабатывают еще раз 1 *л* эфира, как описано выше. Экстракция может быть проведена в третий раз, когда хотят выделить последние количества скандия в водном слое.

Из водного раствора скандий выделяют в виде гидроокиси, причем на все операции затрачивается 1—2 рабочих дня. Выход скандия, свободного от р. з. элементов, составляет 90%.

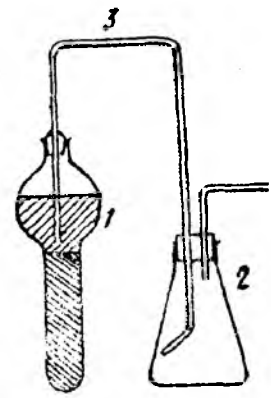


Рис. 99. Аппарат для экстракции эфиром.

При экстракции скандию сопутствуют титан, цирконий, гафний, торий, железо и другие элементы. Понижение pH раствора до 3,5—4,0 приводит к препятствию экстрагирования титана, циркония, гафния; железо (3) может быть восстановлено до двухвалентного состояния, и тем самым можно избежать перехода его в эфирный слой.

Менее эффективно выделение скандия из смеси р. з. элементов эфиром из 6—8 *N* азотнокислых растворов с добавлением других нитратов [174], но и этот метод может быть с успехом осуществлен при противоточной экстракционной технике.

Выделение скандия из милиграммовых количеств смеси с лантанидами и иттрием может быть проведено на колонне длиной 36—37 *см*, элюированием 5%-ным раствором лимонной кислоты при pH 2,8 [178]. Однако более удобны для этого элюирующие растворы нитрилотриуксусной кислоты или этилендиаминтетрауксусной кислоты. Для операции разделения была применена колонна длиной 115 *см* и диаметром 3 *см*, заполненная смолой дауэкс-50 в аммонийной форме, и растворы нитрилотриуксусной кислоты (20 *г/л*) в рассчитанном количестве раствора аммиака с добавлением 2%-ной уксусной кислоты и доведением pH раствора до 4. При элюировании этилендиаминтетрауксусной кислотой благоприятное влияние оказывает прибавление ацетата аммония. Оба последних элюанта дают более концентрированные элюаты по содержанию скандия, чем лимонная кислота [179].

Осаждение ферроцианидом калия. Для выделения иттрия из смеси с эрбием и другими р. з. элементами этим методом фильтрат от двойных сульфатов слабо подкисляют и сильно разбавляют водой. В разбавленный раствор двойных сульфатов прибавляют по каплям при энергичном перемешивании раствор ферроцианида калия. Осадку дают осесть на дно и продолжают добавку раствора ферроцианида до исчезновения линий абсорбционного спектра эрбия у раствора. Иттрий, содержащийся в фильтрате, в этом случае еще немного загрязнен легкими р. з. элементами и эрбием. Его выделяют из раствора в виде оксалата, который отфильтровывают, промывают водой, прокаливают до окиси и растворяют в азотной кислоте. Для того, чтобы удалить последние остатки легких р. з. элементов и эрбия, производят повторное осаждение сульфатом натрия и ферроцианидом калия. Фильтрат от повторных операций содержит иттрий, который выделяется в виде оксалата и превращается прокаливанием в окись [10, 11, 12].

Основными недостатками этого способа являются образование при осаждении ферроцианида мути молочного характера, проходящей через фильтр, и довольно трудное превращение осадка ферроцианида в свободный от железа раствор нитрата. Мути можно избежать, если прибавить перед фильтрованием мацерированную фильтровальную бумагу [15] или после окончания осаждения разбавленный раствор NH_4OH, вызывающий образование основного ферроцианида, который собирает тонкораздробленный осадок ферроцианида, и, наконец, добавкой небольшого количества соли цинка [13].

Переработка осадка ферроцианида может быть выполнена следующим образом. Неполностью отмытый, содержащий еще нитрат-ион осадок переносят в объемистую фарфоровую чашку и сушат при невысокой температуре в сушильном шкафу. Сухой остаток прокаливают при постепенном повышении температуры, при этом образуется закись железа и окись или карбонат иттрия. Охлажденный остаток обливают разбавленной азотной кислотой, нерастворимый остаток отфильтровывают, и из фильтрата иттрий осаждают щавелевой кислотой [13, 14].

Осадок ферроцианида можно растворить в концентрированной соляной кислоте и иттрий осадить в виде оксалата щавелевой кислотой [15].

Осаждение феррицианидом калия. Нейтральный раствор нитратов (200 *г* окисей) в воде разбавляют до 2 *л* и жидкость нагревают до кипения. В кипящую жидкость прибавляют 200 *мл* 20%-ного раствора ферроцианида калия по каплям при перемешивании струей пара и продолжают кипятить до образования желательного количества осадка. Осадок отфильтровывают, и жидкость возвращают в ту же колбу, повторяя операцию до получения

6 фракций. Остаток иттрия, который содержится в 7-ой фракции, выделяется прибавлением раствора едкого натра [23].

Исследования Андреевой и Паткина [196] показали, что несколько измененная методика этого метода эффективно может быть использована при выделении как спектрально чистого иттрия, так и чистого эрбия. Для этого в слабокислый (по конго-рот) раствор хлоридов тяжелых р. з. элементов (10%-ный по окислам) они вводят на холоду феррицианид калия из расчета осаждения 0,05—0,1 количества р. з. элементов, содержащихся в растворе. Полученный осадок отделяют от маточного раствора (лучше центрифугированием), осадки обрабатывают 10—15%-ным раствором едкого натрия, к гидратированной массе присоединяют маточный раствор соседней фракции и смесь осторожно подкисляют соляной кислотой (10%) до слабой реакции (по конго-рот). Феррицианиды в виде осадка обычно не промывались, а к маточному раствору с осадком добавлялась новая порция р. з. элементов, и имеющийся ион феррицианида в растворе осаждал вновь трудно растворимые феррицианиды.

Поступая как при обычной схеме фракционирования, получают растворы первых фракций, в которых концентрируется иттрий, причем наступает такой момент, что количество ионов феррицианида, освобождающихся при гидратации осадка, становится недостаточным для осаждения, тогда феррицианид калия добавляют из расчета 1/3—1/2 от первоначально взятого количества феррицианида.

Весь процесс фракционирования проводится в течение 7—10 дней.

Эти исследователи считают, что получение чистого иттрия должно проводиться сочетанием метода основных нитратов с феррицианидным методом.

Осаждение кобальтицианидом калия. Окислы (около 10 *г*) растворяли в соляной кислоте, разбавляли до 1 *л* и при энергичном перемешивании и кипении раствора прибавляли по каплям 10%-ный раствор кобальтицианида калия. Отбирали четыре фракции осадков. Пятая фракция получалась осаждением щавелевой кислотой фильтрата от четвертой фракции. Кобальтицианиды разлагали кипячением с едким натром, гидроокиси отфильтровали, промывали водой, растворяли в соляной кислоте и оксалаты осаждали щавелевой кислотой. Оксалаты переосаждали, и окислы были использованы для определения атомного веса. Ход фракционирования может быть охарактеризован следующими данными:

№ фракции	1	2	3	4	5	6
Атомный вес	112,2	107,1	—	100,3	89,8	—
Вес фракции (в *г*)	2,07	2,06	—	0,72	2,70	—

Осаждение нитритом натрия. Окислы (10 *г*) растворяли в соляной кислоте и раствор разбавляли до литра, кипятили и перемешивали паром. К кипящему раствору прибавляли раство-

ра нитрита натрия до образования потребного количества осадка. Осадок удаляли и операцию повторяли. Так получали пять фракций. Шестая фракция получалась осаждением щавелевой кислотой из кислого фильтрата от фракции 5 после разрушения азотистой кислоты. Оксалат превращали в окись, которую, как и все остальные фракции, кипятили с водой для удаления из нее натрия.

Все фракции очищали и определяли их атомный вес, изменение которого видно из следующих данных:

№ фракции	1	2	3	4	5	6
Атомный вес	115,9	115,2	109,1	103,3	101,8	89.9
Вес фракции (в *г*)	21,17	0,64	1,84	1,05	1,01	3,60

Ход фракционирования показывает, что уже шестая фракция содержит почти чистый иттрий [15, 16].

Попытка фракционного осаждения нитритом натрия, метанитробензоатом натрия, камфоратом аммония, феноксиацетатом натрия, азобензолсульфоновой кислотой не привели к успешным результатам [17]. Не дают разделения карбонат, суционат и фосфат натрия в присутствии уксуснокислого аммония, едкий натр в присутствии избытка винной кислоты, виннная кислота и малеиновая кислота в ацетоновом растворе [15] и монометилфосфат [18]. Не имело успеха использование кристаллизации двойного сульфата с аммонием, дифенилмоносульфоната, пикратов [15] и мало эффективно осаждение какодилатами [18].

Осаждение фосфатом натрия или аммония [15, 18]. Небольшие количества окислов (смеси окислов Y и Er) растворяли в воде и разбавляли, до 0,8—1 *л*. Раствор кипятили, перемешивали паром и прибавляли из делительной воронки по каплям 100 *мл* 10%-ного раствора фосфата натрия или аммония. Получающийся осадок отфильтровывали, промывали, растворяли в концентрированной соляной кислоте, разбавляли и осаждали в виде оксалатов. Оксалаты прокаливали, окислы растворяли в соляной кислоте, осадок отфильтровывали и прибавлением концентрированного раствора щавелевой кислоты выделяли оксалаты, которые прокаливанием превращали в окислы. Так получались первые четыре фракции. Каждая последующая фракция получалась из фильтрата предыдущей фракции. Наконец, последняя фракция получалась из фильтрата предыдущей фракции осаждением щавелевой кислотой.

Метод может быть охарактеризован данными двух рядов фракционирования.

Фракционирование с фосфатом натрия

№ фракции	1	2	3
Атомный вес	97,20	94,3	91,4
Вес фракции	2,85	2,87	1,22

Фракционирование с фосфатом аммония

№ фракции	1	2	3	4	5
Атомный вес	109.2	106.9	104,1	106,8	98.9
Вес фракции	1,01	0,34	0,56	0,67	0,77

Эти данные показывают, насколько лучше результаты получаются при использовании для фракционирования фосфата натрия.

Осаждение хроматом [18]. Малые количества окиси иттрия, содержащей эрбий и другие тяжелые р. з. элементы, растворяли в водном растворе хромовой кислоты. Раствор нейтрализовали небольшим количеством смеси окислов, разбавляли водой до 750 *мл*. К этому раствору при перемешивании струей пара и при нагревании на пламени газовой горелки прибавляли медленно по

каплям 10%-ный раствор хромата калия. После прибавления около 250 *мл* его отделяли первую фракцию осадка. Таким же образом получали три последующих фракции и, наконец, фракцию 5 получали из фильтрата от 4-й фракции осаждением раствором аммиака. Каждую фракцию превращали в окись растворением в соляной кислоте, восстановлением этиловым спиртом и осаждением р. з. элементов щавелевой кислотой. Метод очень эффективен, так как уже при получении пяти фракций получалась чистая окись иттрия. Ход фракционирования может быть характеризован следующими данными:

№ фракции	1	2	3	4	5
Атомный вес	103,4	98,00	96,15	94,20	89,7
Вес фракции	0,26	1,60	0,45	0,90	1,93

Осаждение вольфраматом натрия. Раствор нитрата иттрия, содержащий и другие р. з. элементы (около 12 *г*), разбавляли до 1200 *мл*, кипятили, перемешивали и осаждали 20%-ным раствором вольфрамата натрия. Образовались коллоидные очень плохо фильтрующиеся осадки. Это обусловливало задержку в разделении, которое начинается лишь с пятой фракции. Шестая фракция дала резкое повышение содержания иттрия. Осадки разлагали раствором едкого натра и превращали затем в оксалаты [17].

Подобным же образом ведет себя собациат натрия, цитрат натрия и 10%-ный раствор сульфата калия.

Осаждение гипофосфорной (фосфорноватистой) кислотой [18]. Окиси растворяли в муравьиной кислоте, и раствор разбавляли до литра. Раствор кипятили, перемешивая струей пара, и затем прибавляли 5%-ный раствор фосфорноватистой кислоты. При этом образовался довольно объемистый осадок первой фракции, его промывали водой, растворяли в соляной кислоте и осаждали щавелевой кислотой. Для очистки окись снова растворяли в соляной кислоте и осаждение щавелевой кислотой повторяли. Полученные оксалаты промывали, прокаливали и взвешивали. Подобным образом (при добавках фосфорноватистой кислоты, вызывающей осаждение одинаковых по весу осадков к фильтрату от предыдущих фракций) получали три фракции гипофосфитов, четвертая фракция получалась из фильтрата от 3-й фракции осаждением щавелевой кислотой. Фракция 4-я имела почти чисто белый цвет. Если первая фракция, весом 2,2 *г*, имела атомный вес 96,15, то четвертая фракция, весом 2,5 *г*, имела атомный вес 88,32.

Осаждение диметилфосфатом натрия. Смеси окисей растворяли в соляной кислоте, разбавляли водой, кипятили, перемешивая струей пара, и прибавляли разбавленный раствор диметилфосфата натрия до образования достаточного количества осадка, являющегося фракцией 1. Осадок быстро отфильтровывали, так как диметилфосфаты р. з. элементов в холодной воде более растворимы, чем в горячей. Отдельные фракции получали как добавкой раствора диметилфосфата натрия, так и испарением остаточных растворов. Полученные фракции каждую отдельно растворяли в соляной кислоте, осаждали щавелевой кислотой и прокаливали до окислов. Последняя фракция была получена осаждением щавелевой кислотой и очищена обычным путем. Метод дает в результате фракционирования шестую фракцию с атомным весом 91,90, но очень мал выход, что является большим недостатком [18].

Осаждение арсенатом натрия. Малые количества смеси окислов растворяли в азотной кислоте, раствор разбавляли, кипятили, энергично перемешивали и смешивали с разбавленным раствором арсената натрия до образования довольно объемистого осадка. Осадки первых фракций получались желатинообразными, последующие фракции — более кристалличны. При получении четырех фракций этим способом может быть получена окись при 40%-ном выходе с атомным весом 91,8.

Совершенно аналогично протекает фракционирование при действии разбавленных растворов фосфата натрия на разбавленные растворы хлоридов смеси элементов, содержащих иттрий, как главную составную часть. Менее эффективно фракционирование протекает при действии разбавленных растворов иодата калия на азотнокислые растворы загрязненной окиси иттрия [18].

Плавление нитратов [16, 18, 19]. Этим методом довольно легко иттрий отделяется от эрбия. Окислы растворяют в азотной кислоте, раствор испаряют досуха и нагревают до начала сильного выделения бурых паров.

Когда заканчивается период плавления, расплавленную массу вливают в эмалированный железный сосуд, охлаждаемый холодной водой. Стеклообразные полученные таким образом нитраты раскалываются на небольшие части и легко удаляются из сосуда. При кипячении этого вещества с водой остается остаток, который увеличивается при охлаждении еще за счет менее растворимого основного нитрата. Так как нитрат эрбия разлагается более легко, чем нитрат иттрия, то осадок, получаемый при фильтровании, более богат эрбием, чем маточный раствор. Исходный материал таким путем делят на пять фракций. Дальнейшее фракционирование, подобное обычному способу фракционной кристаллизации, осуществляют по следующей схеме (рис. 100).

Маточный раствор с фракции 6 сливают, образуя новую фракцию 12, более богатую иттрием, между тем раствор остатка фракции смешивают с маточным раствором от предыдущей (5-й) фракции и т. д. Остаток фракции 2 и последующих левых фракций растворяют в азотной кислоте, раствор испаряют, подвергают осторожной плавке и кипячению с водой. В результате образуется остаток, который подвергают подобной же переработке, и маточный раствор, который соединяют с раствором остатка следующей фракции.

Окончательная очистка окиси иттрия и удаление из нее окиси эрбия этим методом могут быть осуществлены следующим образом. Смесь окиси иттрия с окисью эрбия растворяют в азотной кислоте, раствор испаряют досуха и нитраты подвергают плавлению до начала выделения бурых паров. Сплавленную массу сливают в охлаждаемый холодной водой сосуд, затем растворяют при нагревании в воде и испаряют до малого объема. Основному нитрату дают выделиться в течение ночи; он образует фракцию 1. Фильтрат от этой фракции подвергают той же обработке для получения фракции 2. Так же получают последующие фракции вплоть до фракции 6. Фракция 7 получается из фильтрата фракции 6 осаждением щавелевой кислотой и должна содержать около 1/4 части исходного материала. Если фракция 1 при таком способе фракцио-

нирования имела атомный вес 90,8, то у фракции 7 он принимал значение 88,0. Атомный вес за семь фракционирований снижался почти на 3 единицы.

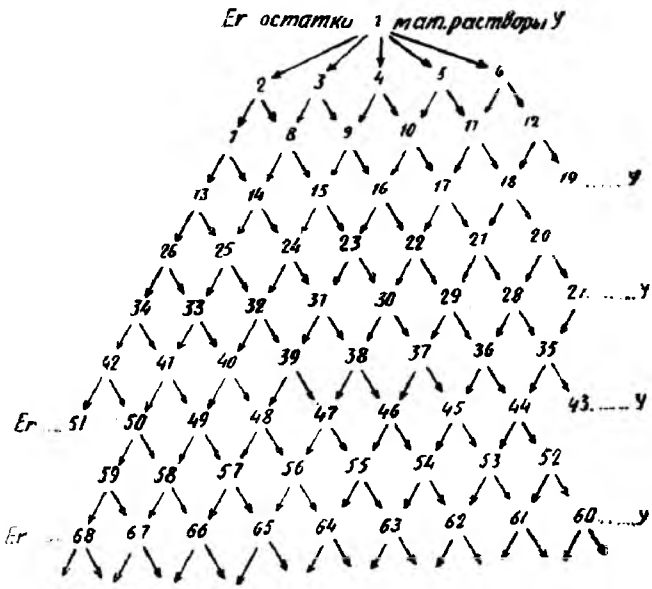


Рис. 100. Схема фракционирования плавлением нитратов.

Осаждение едким натром и кипячением [18].

Концентрированный раствор нитратов иттрия и эрбия кипятили короткое время с таким количеством едкого натра, чтобы осадилась 1/5 часть присутствующих р. з. элементов при стоянии в течение ночи. Таким же путем получали еще две фракции осадков и из маточного раствора от фракции 3 осаждали щавелевой кислотой четвертую фракцию. Если фракция 1 имела атомный вес 90,3, то у фракции 4 атомный вес окиси соответствовал 88,3.

Фракционное осаждение янтарнокислыми солями ведет к обогащению маточных растворов иттрием [20].

Кристаллизация хлоридов была рекомендована некоторыми авторами [21] для отделения иттрия от гольмия, диспрозия и других менее основных тяжелых р. з. элементов.

Метод заключается в том, что растворы хлоридов испаряют до небольшого объема, охлаждают снегом и насыщают газообразным хлористым водородом, кристаллы удаляют и маточные растворы многократно подвергают подобной операции. В конечных маточных растворах содержится почти чистый хлорид иттрия.

Кристаллы первой фракции подвергают дальнейшему фракционированию путем растворения их в воде, содержащей небольшое количество соляной кислоты, испарения до загустения и насыщения хлористым водородом при охлаждении снегом. Осевшие кристаллы растворяют в воде, и операция многократно повторяется. Так как наименее растворимые части представляют наибольший

интерес при отделении тяжелых р. з. элементов от иттрия, то маточные жидкости каждый раз удалялись, как это показано на схеме (рис. 101).

При таком способе работы у фракции 2 после растворения в воде обнаруживались очень сильные полосы абсорбции гольмия и ярко проявлялись полосы абсорбции эрбия. Маточный раствор 3*h* показывал лишь слабые абсорбционные полосы гольмия.

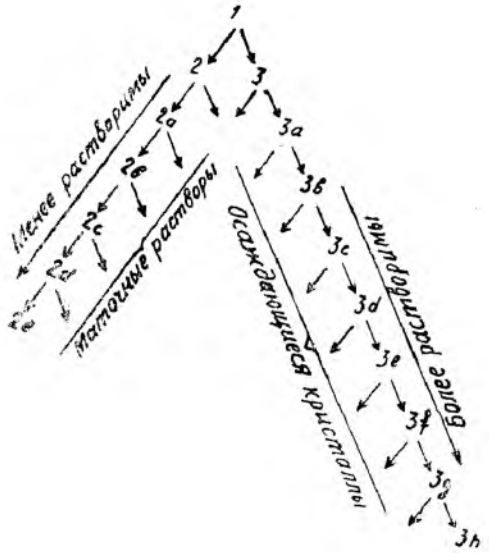


Рис. 101. Схема фракционной кристаллизации хлоридов.

Так как применение хлористого водорода не всегда удобно, предложено кристаллизацию проводить в соляной кислоте (1:1) при кипячении. При этой вариации фракционирования все фракции, исключая конечные 2*e* и 3*h* комбинировали и кипятили до образования на поверхности пены и содержимое оставляли стоять на 15—20 часов.

Фракционирование по этой схеме показало, что уменьшение растворимости хлоридов происходит в ряду: Er, Y, Ho, Dy.

Исследование этого метода другими экспериментаторами не дало положительных результатов [22].

Осаждение в виде основных хлоридов [21]. Водный раствор хлоридов смешивали с водным раствором аммиака до появления обильного осадка. Раствор с осадком нагревали до перехода аморфной гидроокиси в зернистый основной хлорид. Таким образом были получены 5 фракций, у которых изменялся атомный вес от 105,6 у фракции 1 до 93,7 у фракции 5. Это указывало на концентрирование иттрия в маточных растворах.

Осаждение в виде основных тиосульфатов [21]. К кипящему раствору хлоридов прибавляли разбавленный раствор аммиака до тех пор, пока осаждающиеся гидроокиси при продолжительном кипячении вновь растворялись. Тогда прибавлялся раствор тиосульфата натрия и осаждался основной

тиосульфат. Осадок отфильтровывали и операцию повторяли. При получении четырех фракций атомный вес их изменялся от 97,1 до 91,0.

Осаждение какодилатом аммония. Богатый иттрием материал в виде ацетата растворялся в воде и производилось осаждение какодилатом аммония при кипении раствора. Остаток р. з. элементов в растворе осаждали в виде оксалата и оба осадка переводили в окислы.

Окислы раздельно растворяли в уксусной кислоте, испаряли досуха (при этом удалялся избыток кислоты) и разбавляли водой до 250—300 *мл*. Раствор нагревали до кипения и обрабатывали небольшим избытком раствора какодилата аммония. После нескольких минут нагревания и перемешивания происходило образование объемистого кристаллического осадка. Этот осадок удаляли фильтрованием, промывали, переносили обратно в стакан, взмучивали в воде и растворяли в небольшом избытке уксусной кислоты.

Когда раствор был приготовлен, к нему прибавляли 5—10 *г* какодиловой кислоты и жидкость кипятили. Затем в кипящий раствор при энергичном перемешивании прибавляли разбавленный раствор аммиака до образования осадка. Осадок отфильтровывали и процесс многократно повторяли. По утверждению предложивших метод исследователей, в результате 3—6 осаждений получается совершенно белая окись иттрия, полностью свободная от легких р. з. элементов [23].

Фракционная кристаллизация в виде двойного талий-сульфата. Метод использован для выделения чистых соединений иттрия из гадолинита. Тяжелые р. з. элементы и иттрий, отделенные от легких р. з. элементов сульфатом калия, превращали в сульфаты, концентрированный водный раствор которых вносили в насыщенный раствор сульфата таллия. Медленным испарением раствора получали шесть фракций кристаллов. Многократной перекристаллизацией с одновременной добавкой сульфата таллия иттрий концентрировался в менее растворимой фракции. После 40 кристаллизаций удавалось получить окись иттрия почти спектрально чистой, атомный вес 88,7 [24].

Осаждение, основанное на изменении pH среды. Принцип метода изложен на стр. 231. Данным методом в комбинации с другими методами может быть получена в частности спектрально чистая окись иттрия. Сумма окислов, выделенных из двойных сульфатов после отделения сульфатом натрия от легких р. з. элементов, была превращена в нитраты. Раствор нитратов в 3 *N* растворе нитрата аммония смешивали с эквивалентным количеством нитрата цинка и осуществляли фракционное осаждение аммиаком (см. стр. 230, 231). В результате получали три фракции, содержащие иттрий: первая содержит иттрий наряду с крайними легкими р. з. элементами, третья — иттрий с последними тяжелыми р. з. элементами и средняя—иттрий со средними р. з. элементами. Окислы средней фракции превращали в броматы и разделяли фракционной кристаллизацией, в результате получалась почти чистая окись иттрия. Загрязнения эрбием из нее удаляются после переведения броматов в нитраты снова основным осаждением аммиаком, как указано выше, и, наконец, осаждением ферроцианидом калия [13].

Сделана попытка применения электролиза для отделения иттрия от эрбия. При электролизе в течение 42 часов получено пять фракций, последняя фракция смеси эрбия с иттрием из ксенотима имела атомный вес, равный 92,08 [25]. Удаление гольмия, эрбия и легких р. з. элементов производилось в электролизере с анодом из платиновой жести и с молибденовым катодом.

Анодное пространство отделялось диафрагмой, катодная плотность 0,01—0,05 *а/см*², концентрация раствора нитратов или хлоридов—10%; электролитная ванна имела емкость от 2 до 80 *л*.

Гидроокиси выделялись в виде зернистого легко фильтруемого осадка. Разделение довольно быстро приводит к удовлетворительным результатам [26].

Гидролиз фталатов [27]. Около 200 *г* окислов р. з. элементов растворяли в азотной кислоте и к разбавленному раствору, при кипении прибавляли аммиака до полного осаждения гидроокисей, которые промывали водой и затем взмучивали в холодной воде.

Суспензию гидроокисей малыми порциями вносили в большую колбу со взмученной фталевой кислотой до прекращения растворения гидроокисей. При употреблении указанного количества гидроокисей разбавляли раствор до 5 *л* и пробовали пробирочным опытом, будет ли наблюдаться осаждение при энергичном перемешивании и медленном нагревании раствора до 55—60°С. В случае положительного результата раствор медленно нагревали до 60°С в высокой эмалированной кастрюле. Образующийся осадок составлял первую фракцию. Его отсасывали через воронку Шотта без промывания. Вторая фракция получалась при нагревании до 70—80°С и третья фракция, содержащая до 50% окисей от первоначального количества, осаждалась аммиаком из кипящего маточного раствора от второй фракции.

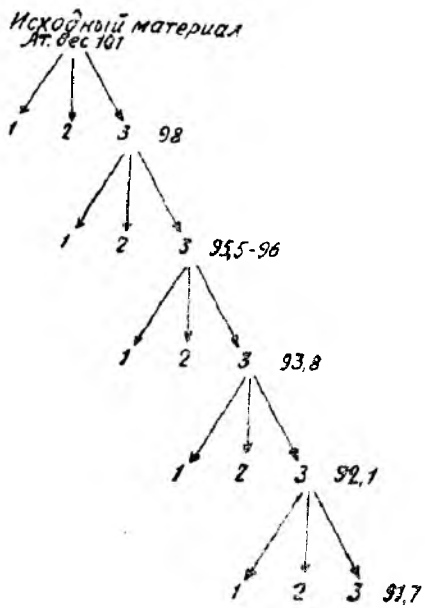


Рис. 102. Схема фракционирования фталатов.

Гидроокиси последней фракции переводили в раствор при вливании их суспензий в суспензию фталевой кислоты. Операция гидролиза повторялась до получения трех фракций. Схема фракционирования представлена на рис. 102.

Остальные способы выделения иттрия из смеси р. з. элементов рассмотрены в предыдущей главе.

ЛАНТАН

Осаждение феррицианидом калия. Пробы окиси лантана со значительным содержанием празеодима посредством 10 рядов фракционирования с 4 промежуточными фракциями довольно быстро превращаются в почти белую окись лантана с хорошим выходом [28].

Кристаллизация в виде двойного аммоний-нитрата [29—33]. Метод исследован с целью разделения лантана и празеодима. Для увеличения разницы в растворимости двойных аммоний-нитратов лантана и празеодима в раствор вводится цероаммоний-нитрат. В ряду La—Ce—Pr увеличивается растворимость аммоний-нитратов.

Лантан отделяется от празеодима после 120 кристаллизаций. Лантан, полученный таким образом, содержит небольшие количе-

ства неодима, который удаляется многократной перекристаллизацией оксалата из азотнокислого раствора, и церий, удаляющийся перманганатным методом. Небольшие количества лантана остаются в соли празеодима и удаляются чрезвычайно трудно. Подробное описание метода приведено в предыдущей главе.

Осаждение аммиаком и щелочами. Отделение лантана от других р. з. элементов с помощью аммиака и щелочей, а также метод электролиза описаны в предыдущей главе. Чистая окись лантана была получена путем десятикратного повторения электролиза раствора нитратов (окислов 50 *г/л*) с употреблением ртутного катода при напряжении 8 *в* в течение 50 часов (с промежутками 3—7 часов для сбора фракций). Использовали смесь 18,9 *г* La_2O_3 и 19,6 *г* Pr_6O_{11}, которую растворяли в азотной кислоте, раствор испаряли дважды досуха, сухой остаток растворяли в воде и объем раствора доводили до 500 *мл*. После 7-кратного повторения электролиза каждый раз в течение 48 часов с промежутками между сбором фракций 7—9 часов при этих условиях получали чистую окись лантана [25].

Сравнительное изучение методов отделения лантана от неодима и многих других р. з. элементов показывает, что самым лучшим методом является осаждение аммиаком в присутствии азотнокислого аммония и азотнокислого кадмия (см. стр. 230). Оксалатный метод также достаточно эффективен. В этом случае лантан, как и при осаждении аммиаком, концентрируется в легко растворимой фракции. Хорошим методом разделения лантана и неодима является метод фракционной кристаллизации двойных аммоний-нитратов, при использовании которого неодим переходит в легко растворимую фракцию.

Получение соединений лантана для оптических стекол

Для получения соединений лантана [171], используемых при получении бесцветных оптических стекол, из 25%-ных растворов удаляют железо и церий одним из двух следующих способов.

К раствору соли лантана прибавляют перекиси водорода с избытком против необходимого количества для всех окисляющихся ионов. Добавляют карбоната аммония до полной нейтрализации свободной кислоты и появления осадка карбоната лантана. Раствор кипятят и фильтруют. Из фильтрата выделяют соли лантана, свободные от железа и церия.

По второму способу свободную кислоту нейтрализуют карбонатом аммония до появления осадка карбоната лантана. Нагревают до кипения и прибавляют персульфат аммония с избытком для окисления железа и церия. Нагревают до кипения и фильтруют. Испаряют фильтрат досуха и прокаливают или обрабатывают фильтрат щавелевой кислотой, оксалат лантана отфильтровывают и прокаливают до окиси.

Все эти и другие методы отделения лантана от остальных р. з. элементов, получение его концентратов и поведение при выделении других р. з. элементов рассмотрены в предыдущей главе.

ЦЕРИЙ

Отделение церия от остальных р. з. элементов основано на использовании перехода его в соединения высшей валентности. Основному процессу разделения всегда предшествует операция окисления церия до четырехвалентной ступени. Это предусматривается обычно в прописи разделения или делается ссылка на способ окисления.

Экстракция смеси окислов разбавленной азотной кислотой и аммонийными солями. При прокаливании оксалатов, нитратов, карбонатов, гидроокисей и т. п. соединений церий образует двуокись церия, тогда как остальные р. з. элементы образуют окислы типа Me_2O_3. Двуокись церия почти не растворяется в разбавленной азотной кислоте, окислы же типа Me_2O_3 довольно хорошо растворяются в ней и растворах аммонийных солей. Поэтому при экстрагировании разбавленной азотной кислотой или растворами аммонийных солей смеси окислов двуокись церия образует остаток, а остальные окислы переходят в раствор. Метод относится к одним из первых методов, с помощью которых от церия были отделены лантан, празеодим и неодим, считавшиеся в то время лантаном [34, 35, 36, 37].

Позднее в качестве растворителя был предложен раствор хлористого аммония, действие которого подобно действию разбавленной азотной кислоты. Этот способ может быть использован для концентрирования церия и частичного его удаления из смеси остальных легких р. з. элементов. При экстрагировании разбавленной азотной кислотой небольшие количества церия переходят в раствор одновременно с остальными р. з. элементами, а некоторые количества остальных р. з. элементов остаются в церии. При обработке раствором хлористого аммония большие количества р. з. элементов остаются в церии и обогащение проходит до определенного предела.

Окисление галогенами. Этот метод является также одним из наиболее ранних способов выделения церия из смеси р. з. элементов. В последующие годы подвергся детальной переработке [38—43].

По начальной методике суспензию гидроокисей р. з. элементов в щелочном растворе (небольшой избыток KOH или NaOH) обрабатывали газообразным хлором. При этом гидроокиси р. з. элементов растворялись, исключая гидроокись церия, которая переходила в гидрат двуокиси и оставалась в осадке. Многократное повторение этой операции приводило к получению почти чистых соединений церия и к полному удалению церия из смеси р. з. элементов.

Смесь окислов р. з. элементов, полученную после прокаливания оксалатов, растворяли в соляной кислоте, прибавляя немного перекиси водорода, обрабатывали едким натром до полного осаждения гидратов, нагревали до кипения, после оседания осадка прозрачный раствор декантировали через фильтр и несколько раз промывали его декантацией. Небольшой осадок на фильтре смывали водой обратно в стакан, доводили объем до 100 *мл*, прибавляли 25%-ного раствора едкого натра и насыщали хлором до исчезновения щелочной реакции. После этого кипятили в течение 5 минут и оставляли стоять на ночь. Затем гидрат двуокиси церия отфильтровывали, промывали кипящей водой, растворяли в соляной кислоте и осаждение повторяли. Довольно чистый осадок гидрата двуокиси церия, содержащий лишь следы других р. з. элементов, получается после 6 или 7 переосаждений. Вместо гидроокиси натрия может быть использована гидроокись калия [44, 45]. Метод получил отражение в работах последнего десятилетия [198—200].

Предложен следующий способ комбинации действия перекиси водорода и хлора [40]. К раствору хлоридов, содержащему до 100 *г* окисей, прибавляли аммиака до появления запаха. Затем к прозрачной жидкости малыми порциями прибавляли 3%-ный раствор перекиси водорода до приобретения стабильной желтой окраски гидроокиси (не более 346,5 *мл*, так как этого количества достаточно на 100 *г* чистой окиси церия).

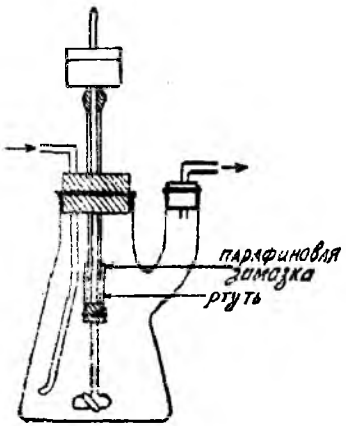


Рис. 103. Аппарат для хлорирования.

После окончания окисления суспензию гидроокисей помещали в прибор, представленный на рис. 103, и пропускали ток хлора так, чтобы можно было считать пузырьки хлора. Для усиления действия хлора реакционный сосуд был снабжен мешалкой с ртутным затвором. При пропускании хлора прежде всего в раствор переходил лантан, который был загрязнен небольшими количествами празеодима и неодима. Церий переходил в раствор только в количестве следов, если не вводился большой избыток хлора. Осадок гидрата двуокиси церия растворяли в горячей разбавленной азотной кислоте при добавлении перекиси водорода и операцию повторяли.

Отделение церия от лантана, празеодима, неодима и самария хлорным методом может быть проведено в растворах уксуснокислого натрия [42]. В этом случае смешивали солянокислый раствор легких р. з. элементов, освобождали от избытка соляной кислоты испарением с достаточным количеством уксуснокислого натрия, пропускали хлор и некоторое время кипятили. При этом весь церий осаждался в виде светло-желтого гидрата двуокиси, свободного от гидроокисей других легких р. з. элементов. Затем прибавляли такое количество уксусной кислоты, чтобы осадок растворялся на холоду, но появлялся при кипении раствора. Раствор горячим фильтровали через воронку для горячего фильтрования и промывали горячей водой. Фильтрат и промывные воды при нагревании до кипения не должны давать мути. Хлор может быть заменен гипохлоритом натрия. Метод дает удовлетворительные результаты при разделении небольших количеств смеси р. з. элементов [38].

При разделении небольших количеств смеси легких р. з. элементов вместо хлора могут употребляться бром и иод [41, 43]. В этом случае гидроокиси в щелочной среде обрабатывают жидким бромом или бромной водой с избытком, который удаляется нагреванием на водяной бане. Осадок отфильтровывали, промывали и операцию повторяли. При трехкратном повторении операции осадок гидрата двуокиси церия практически свободен от остальных р. з. элементов.

Выделение с помощью перманганата калия в различных щелочных средах. Выделение церия из смеси р. з. элементов с помощью перманганата калия основано на том, что в нейтральных или щелочных растворах гидрат окиси церия окисляется до гидрата двуокиси [46, 47].

Реакция идет по следующим уравнениям:

$$3Ce(NO_3)_3+KMnO_4+H_2O=Ce(OH)_4+2Ce(NO_3)_4+KNO_3+$$
$$+H_2MnO_3.\ Ce(NO_3)_4+4H_2O=Ce(OH)_4+4HNO_3[49].$$

Свободные кислоты, образующиеся в результате реакции, нейтрализуются такими щелочными веществами, как HgO[48], ZnO[50—52], Na_2CO_3 [52, 53], NaOH [52, 53].

При употреблении окиси ртути в качестве нейтрализатора возможно удаление из соединений церия только соединений лантана, поэтому использование ее мало эффективно. Растворяют смесь окисей легких р. з. элементов в соляной кислоте, испаряют раствор почти досуха, обрабатывают остаток холодной водой, прибавляют окиси ртути и по каплям перманганата калия до перемены окраски. Осадок, который выпадает при стоянии, отделяют от слабо-розовой жидкости и промывают декантацией.

Кроме церия, празеодима, неодима и самария в виде гидроокисей он содержит окись ртути и двуокись марганца. Чтобы выделить из него р. з. элементы, удаляют окись ртути прокаливанием, растворяют в соляной кислоте, раствор после добавки серной кислоты испаряют и растворяют сульфаты в возможно более холодной воде. К раствору сульфатов прибавляют сульфата калия, осадок двойных сульфатов промывают насыщенным раствором сульфата калия и через оксалаты переводят в окиси. Из фильтрата, после удаления ртути сероводородом, может быть выделен лантан в виде оксалата, при прокаливании которого получают окись лантана.

Несколько более эффективно церий выделяется из смеси р. з. элементов перманганатом калия в присутствии окиси цинка [50, 51], так как в этом случае все легкие р. з. элементы, кроме церия, остаются в растворе. Раствор нитратов или хлоридов смешивают с окисью цинка до образования ее суспензии и кипятят с порошкообразным перманганатом калия до покраснения жидкости над осадком. После растворения осадка гидрата двуокиси церия в серной кислоте выделяют церий в виде двойного калий-сульфата. Из фильтрата осаждают остальные легкие р. з. элементы в виде натрий-сульфата.

При употреблении в качестве нейтрализатора едкого натрия [37, 54] концентрированный раствор нитратов или двойных нитратов смешивают со щелочью и перманганатом калия и кипятят до тех пор, пока проба фильтрата не даст отрицательную реакцию на церий. Количества щелочи и перманганата устанавливают экспериментально на отдельной пробе.

Лучшие результаты по выделению соединений церия из смеси р. з. элементов получаются при использовании в качестве нейтрализатора углекислого натрия. В этом случае нейтральный раствор нитратов р. з. элементов, содержащий церий (3), нагревают в

объемистом сосуде до кипения и прибавляют небольшими порциями раствор $KMnO_4$ до тех пор, пока красная окраска раствора не станет постоянной. Затем к почти кипящему раствору медленно при энергичном перемешивании прибавляют раствор перманганата калия и соды в отношении $KMnO_4:4Na_2CO_3$ согласно реакции:

$$3Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4Na_2CO_3 + 7H_2O = 3Ce(OH)_4 + H_2MnO_3 + 8NaNO_3 + KNO_3 + 4CO_2.$$

При приближении конца осаждения розовая окраска исчезает при каждом прибавлении раствора все медленнее и медленнее и вскипание становится менее заметным. Тогда раствор проверяют лакмусовой бумагой (от времени до времени) и прибавляют либо смесь перманганата и соды, либо чистую соду до полной нейтрализации, причем окраска не должна исчезать. После 10-минутного кипячения при энергичном перемешивании осадок отфильтровывают, промывают кипящей водой, растворяют в концентрированной соляной кислоте, раствор разбавляют и осаждают щавелевой кислотой. После превращения оксалата церия в двуокись прокаливанием и переведения двуокиси церия в раствор, операцию повторяют. Несколько переосаждений дают возможность получить довольно чистую двуокись церия.

Окисление церия перманганатом калия происходит количественно и в сернокислом растворе по уравнению

$$5Ce(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 10Ce(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Эта реакция может быть использована также при применении соответствующего нейтрализатора [55]. Метод нашел обсуждение также в последнем десятилетии [198].

Выделение в виде основного нитрата. Основной нитрат церия (4) осаждается, если раствор нитрата церия (4) испарить до сиропообразной консистенции и влить в большой объем воды, подкисленной азотной кислотой [51—62]. Чтобы выделить церий из смеси, поступают по одному из следующих вариантов.

Первый вариант. Раствор окислов легких р. з. элементов в азотной кислоте при ее значительном избытке кипятят с двуокисью свинца, жидкость испаряют досуха и нагревают остаток до удаления части избыточного количества кислоты. Остаток обрабатывают водой, подкисленной азотной кислотой, фильтруют и тщательно промывают. Фильтрат освобождают от свинца сероводородом и в фильтрате—от сульфида свинца щавелевой кислотой в виде оксалатов осаждают лантан, празеодим, неодим и самарий. Остаток, содержащий церий, растворяют в дымящей азотной кислоте, осаждают свинец сероводородом и из фильтрата от сульфида свинца выделяют оксалат церия.

Второй вариант. Смесь окислов р. з. элементов, содержащую более 50% двуокиси церия, растворяют в азотной кислоте, прибавляя малыми порциями перекись водорода. Концентрирован-

ный раствор нитратов затем осаждают аммиаком с перекисью водорода, выпаривают на водяной бане и нагревают на песчаной бане до начала улетучивания нитрата аммония. Затем растворяют осадок в азотной кислоте, испаряют раствор до сиропообразной консистенции, прибавляют на каждые 0,5 *г* окиси 150 *мл* воды и кипятят. После добавки 1 *мл* 5%-ного раствора сульфата аммония осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают при белом калении (1500°С). Так полученный осадок содержит около 90% церия. Горячий фильтрат далее кипятят, прибавив 0,05 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 50%-ного раствора уксуснокислого натрия до просветления жидкости, осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают при высокой температуре [55].

Если смесь содержит менее 50% двуокиси церия, ее обрабатывают азотной кислотой, испаряют до сиропообразной консистенции и поступают, как указано выше. Если смесь содержит 10—15% CeO_2, что узнается по легкой растворимости окиси в азотной кислоте, азотнокислый раствор обрабатывают персульфатом аммония и ацетатом натрия, выпустив первую часть вышеуказанного метода [63]. Эта пропись предлагается и в несколько измененной форме [64]. Окислы растворяют в теплой азотной кислоте, испаряют до сиропообразной консистенции, растворяют в воде так, чтобы раствор содержал 4% окисей, и смешивают с нитратом аммония до образования приблизительно 5%-ного раствора. Образующийся осадок отфильтровывают и промывают 5%-ным раствором нитрата аммония. В результате выделяется 75%-ная двуокись церия. Метод дает удовлетворительные результаты при многократном повторении операции.

Третий вариант. Основной церинитрат может осаждаться при действии смеси окислов р. з. элементов на растворы церинитрата. На этом принципе основан следующий метод работы. Около 30 *г* окисей в фарфоровой чашке взмучивается в 30 *мл* воды до кашицеобразного состояния и смешивается сначала с 60 *г* азотной кислоты уд. веса 1, 2. Энергично перемешивая, смесь нагревают, причем часть окислов одновременно со значительным количеством церия и выделением газа переходит в раствор, который приобретает желтую окраску. Чашку затем нагревают до кипения на водяной бане при энергичном перемешивании и добавлении воды взамен испаряющейся. При этом обычно осаждаются все нерастворимые окиси и основной церинитрат. Затем прибавляют такое количество воды, чтобы раствор весил около 140 *г*, этот раствор нагревают еще в течение часа на водяной бане. Жидкость при этом должна быть розовой, а осадок желтовато-белым. Это указывает, что количество взятой азотной кислоты достаточно. Если осадок имеет буровато-розовую окраску, жидкость испаряют до 30 *мл*, прибавляют небольшое количество азотной кислоты (уд. веса 1,2), доводят водой до 140 *г* и нагревают на водяной бане в течение часа. Эту операцию продолжают до тех пор, пока осадок не приобретает желтовато-белой окраски. Тогда все оставляют стоять на

12 часов, отфильтровывают несколько капель и пробуют перекисью водорода в аммиачной среде на присутствие церия.

Четвертый вариант. Для выделения церия 500 *г* смеси окислов в объемистой фарфоровой чашке замешивают с 200 *мл* холодной воды до кашицеобразного состояния и медленно добавляют при перемешивании азотную кислоту уд. веса 1,2 из расчета на 30 *г* окисей 60 *г* кислоты (в общем около 1100—1350 *г*). Затем продолжают реакцию, нагревая чашку на водяной бане в течение нескольких часов при частом перемешивании и возмещении испаряющейся воды, до перехода бурого осадка окисей в желтовато-белый. Тогда оставляют на 10 часов, смешивают в сосуде для декантации с 2,5 *л* холодной воды и позволяют раствору отстояться в течение 24 часов. Розово-красный раствор, который при правильной работе не содержит и следов церия, отфильтровывают. Осадок основного нитрата взмучивают в 2,5 *л* 7%-ного раствора нитрата аммония, позволяют отстояться, переносят на фильтр, тщательно промывают и освобождают от фильтрата. Высушенный при 100°С осадок далее перерабатывают на чистый церинитрат аммония и перекристаллизовывают из азотной кислоты (см. стр. 397) [37].

Пятый вариант. Применение электролиза для перевода трехвалентного церия в четырехвалентный используют следующим образом. Полученный раствор церонитрата, содержащий 1% свободной азотной кислоты, окисляют в платиновой чашке, являющейся одновременно анодом. В качестве катода используется платиновая фольга. Электролиз проводится при силе тока 0,5—0,7 *а* и напряжении 2 *в* при обыкновенной температуре. В течение 2—3 часов большая часть церонитрата переходит в церинитрат, который при малой кислотности выделяется в осадок в виде основного церинитрата. Раствор разбавляют 20-кратным количеством по объему воды, нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до появления слабо-желтого осадка, дополнительно разбавляют до соотношения 1 ч. на 30 ч. воды и смешивают с сульфатом аммония из расчета получения 1%-ного раствора.

Светло-желтый осадок 7—8 раз промывают 5%-ным раствором нитрата аммония, содержащим 1% сульфата аммония, растворяют в азотной кислоте, раствор испаряют, прибавляют воды, электролиз и всю остальную часть операции повторяют до получения раствора, не показывающего абсорбционного спектра неодима [65].

Шестой вариант. В 1958 г. японскими учеными [167] опубликован своеобразный электролитический способ выделения соединений церия из смеси р. з. элементов. В качестве электролизера была использована U-образная кварцевая трубка с электродами из платины или графита и отводной трубкой внизу для спуска электролита. В электролизер заливали слабокислый или нейтральный раствор нитратов р. з. элементов. Кислотность раствора в анодном пространстве поддерживалась на уровне pH 4,5—5,8. При электролизе температура раствора постепенно повышалась до 75°С, в катодном пространстве происходило выпадение основного нитрата

церия. Нижняя часть трубки уже верхней, поэтому температура раствора в нижней части быстро повышалась и он начинал кипеть, в результате пузырьками воздуха и пара раствор хорошо перемешивался. Когда выпадало определенное количество осадка, меняли полюса, и в катодном пространстве (в прежнем анодном пространстве) происходило образование основного нитрата церия. Повторяя таким образом операцию, сливали раствор через кран нижней отводной трубки.

Например, 1,5 *л* раствора нитратов р. з. элементов (300 *г* с 65%-ными CeO_2) подогревали током при напряжении 75 *в* и силе тока 5 *а* до 80°С. Электродами служили платиновые пластинки. При электролизе 20 мин. был получен осадок, который содержал CeO_2 99%-ной чистоты. Этот осадок растворяли в концентрированной азотной кислоте и нейтрализовали аммиаком. Процесс электролиза повторяли несколько раз. При трехкратном повторении электролиза был получен желтоватого цвета осадок с содержанием основного нитрата церия 99,9%-ной чистоты.

Склонность четырехвалентного церия к образованию основных солей предложена нами использовать для отделения его от других р. з. элементов на катионите эспатит-1 еще в 1949 г. Недавно появилась работа [168], которая подтверждает наши наблюдения при выполнении разделения на катионите амберлит IR-120. При пропускании раствора нитратов р. з. элементов, содержащих основной церинитрат, происходит сорбция р. з. ионов, тогда как четырехвалентный церий оказывается в фильтрате (элюате) и промывных водах. Эффективность разделения была тем выше, чем выше pH раствора, причем процесс разделения почти не зависел от скорости потока.

Выделение в виде основного сульфата. При разбавлении растворов церисульфата, как это замечено еще в середине прошлого столетия [66—74], образуется желтая основная соль, которая трудно растворима в чистой воде и в воде, подкисленной небольшим количеством серной кислоты.

Наиболее ранней вариацией этого метода является следующий способ работы [67]. Растворяют 100 ч. нитратов р. з. элементов в 100 ч. воды, раствор вливают в 2 *л* воды, подкисленной 4 *мл* концентрированной серной кислоты, осаждающийся основной церисульфат декантируют и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Основной церисульфат содержит небольшие количества других р. з. элементов, но и в растворе остаются большие количества церия, его выделяют из раствора длительным кипячением с магнезитом. Для получения чистого церия осадок должен быть растворен в серной кислоте и операция повторена [68], по данным некоторых исследователей, чистые соединения церия по данному методу получаются при двадцатикратном повторении операции [74].

Выделение церия в виде основного церисульфата может быть произведено при окислении церосульфата в церисульфат персульфатом аммония. Персульфат аммония, окисляя церосоли в церисоли, восстанавливается с образованием кислого сульфата. Для превращения одной молекулы церосоли необходима одна молекула персульфата аммония, если нейтральный раствор церосоли и персульфата нагревают до кипения, причем сильное разбавление раствора и добавка уксуснокислого натрия вызывает образование осадка основного сульфата.

В качестве нейтрализаторов использованы карбонаты кальция, магния, аммиак, щелочи. Ход нейтрализации контролируется синей лакмусовой бумажкой и бумажкой конго.

Практически это осуществляется следующим образом. Разделяемая смесь состоит из двойных аммоний-нитратов. Ее смешивают с рассчитанным количеством персульфата (на 112 *г* двойных нитратов 23 *г* персульфата аммония). Эту смесь солей растворяют в 1 *л* горячей воды и нагревают на пламени газовой горелки или пропусканием пара до кипения. Вначале прозрачная жидкость после нескольких минут мутнеет и начинается осаждение основной соли. Вскоре появляется сильная муть. Тогда делают капельную пробу на лакмусовую бумажку и бумажку конго, время от времени прибавляя нейтрализатор—раствор соды или тонкопорошкообразный карбонат кальция. Добавляют нейтрализатора до тех пор, пока бумажка конго более не синеет (то есть нет больших количеств свободной кислоты), лакмусовая бумажка, однако, еще краснеет. Нагревание прекращают и дают осадку основного церисульфата осесть. Промывают два или три раза декантацией и затем переносят на фильтр, где промывание продолжают до полного удаления из осадка других р. з. элементов (проба промывных вод со щавелевой кислотой не должна давать качественной реакции на р. з. элементы) [75].

Методика выделения основного церосульфата с целью выделения церия из смеси р. з. элементов получила дополнительное усовершенствование главным образом за счет контроля изменения pH при осаждении и проведении осаждения в забуференных растворах [76]. В частности при наличии в растворе церисолей осаждают основной сульфат 0,1 *N* раствором едкого натрия, контролируя стеклянным электродом, чтобы pH был 3—4,64 (в зависимости от температуры). Осаждение достигается еще лучше при действии аммиака на забуференные аммонийными солями растворы.

В этом случае принцип работы заключается в следующем. Раствор сульфатов р. з. элементов окисляют персульфатом аммония в присутствии небольшого количества азотнокислого серебра для превращения трехвалентного церия в четырехвалентный. К полученному таким образом раствору прибавляют такое количество сульфата аммония, чтобы получить его 2—3 *N* раствор. Раствор нагревают до 50—100°С и осаждают разбавленным раствором аммиака при энергичном перемешивании или пропускают ток воздуха, насыщенного аммиаком. Ход нейтрализации контролируют капельной пробой на метилоранж или лучше метиловый красный, точка перехода которых лежит в области осаждения основного церисульфата. Эта операция аналогичным образом может быть выполнена с двойными нитратами в присутствии азотнокислого аммония как вещества, создающего буферность раствора.

Выделение ацетатом натрия или аммония. Ацетат натрия осаждает церисоли в нейтральном растворе количественно, между тем соли остальных легких р. з. элементов не осаждаются. Наилучшие результаты получаются при отсутствии в растворе легких р. з. элементов больших порядковых номеров. Для выполнения разделения к нейтральному раствору, содержащему церий в четырехвалентной форме, прибавляют при комнатной температуре раствор ацетата натрия, выделившийся осадок отфильтровывают и промывают. Если церий содержится в растворе в виде церосоли, осаждение ведут при комнатной температуре и энергичном перемешивании осторожным прибавлением раствора перекиси натрия в ледяной воде. Красно-бурый осадок промывают декантацией горячей водой, отсасывают и сушат при 120—130°С, после чего вносят малыми порциями в концентрированную азотную кислоту и выделяют церий в виде двойной аммонийной соли [78].

Выделение церия из раствора в присутствии уксусной кислоты может быть произведено окислением персульфатом аммония. Присутствие в растворе ацетата натрия улучшает условия осаждения [77].

Рябчиковым и Вагиной [173] установлено, что ион четырехвалентного церия образует более устойчивые комплексные соединения с ацетат- и оксалат-ионом, чем остальные трехвалентные ионы лантанидов. Это свойство иона церия (4) позволило указанным исследователям использовать его для отделения церия от других р. з. элементов в присутствии ацетат- и оксалат-ионов. Для проведения операции разделения в раствор сульфатов, полученный растворением окислов в серной кислоте, вводят раствор ацетата аммония (лучше твердой соли), устанавливают pH раствора не выше 3,5 и, наконец, прибавляют раствор (лучше твердой соли) оксалата аммония. Количество добавляемого ацетата и оксалата должно превышать соответственно в восемь и четырнадцать раз количество церия в растворе.

После получасового перемешивания ярко-оранжевый раствор отделяют от осадка оксалатов р. з. элементов и фильтрат нагревают на песчаной бане до обесцвечивания и осаждения цероксалата. Вторичная очистка двуокиси церия приводит к получению продукта 99,9%-ной чистоты.

Отделение в виде цериоксалата аммония. Н. Орлов [79] предложил метод отделения церия от остальных р. з. элементов, основанный на образовании растворимого в воде двойного аммоний цериоксалата. Метод дает хорошие результаты при очистке соединений церия.

Загрязненную двуокись церия растворяют при нагревании в серной кислоте, разбавляют водой, раствор несколько нейтрализуют аммиаком, прибавляют уксусной кислоты, нейтрализовав снова аммиаком, теплую жидкость вливают в большой избыток раствора оксалата аммония и быстро отфильтровывают осевший осадок, состоящий из оксалатов р. з. элементов. Темно-оранжевый фильтрат, содержащий двойные оксалаты тория и церия, при стоянии обесцвечивается (процесс ускоряется нагреванием) и выделяется осадок цероксалата, оксалат тория остается в растворе. Введение восстановителей типа сернистого газа в виде $(NH_4)_2SO_3$ способствует образованию осадка цероксалата, который при прокаливании образует слегка желтоватую двуокись церия. По исследованию Орлова, кроме двойного оксалата аммония с успехом могут использоваться другие двойные соли церия (4) с органическими кислотами, например, салицилат аммония. Вместо оксалата аммония для растворения цериоксалата может быть использован ацетат натрия [80].

Выделение в виде церихромата. Слабокислый раствор хроматов легких р. з. элементов подвергают анодному окислению при напряжении 2,5—3 *в* на аноде с большой поверхностью. При пропускании электрического тока на аноде мгновен-

но наблюдается образование осадка церихромата нерастворимого в воде и разлагающегося при кипении раствора с образованием цериГидроокиси [81, 82].

Выделение в виде аммоний-церинитрата. Метод применяется главным образом для очистки соединений церия. Аммоний-церинитрат трудно растворим в азотной кислоте [62, 83].

Практически метод осуществляется следующим образом. Гидраты окислов, полученные тем или иным путем, *после окисления персульфатом аммония* высушивают в сушильном шкафу. Полученный продукт растворяют в азотной кислоте, употребив для этого на каждые 10 весовых частей гидратов окисей 26,5 весовых частей концентрированной азотной кислоты (уд. веса 1,4), отсасывают раствор через тигель Гуча с асбестом, к фильтрату прибавляют горячий раствор 3,9 частей нитрата аммония в 11,5 частях воды. Смесь выпаривают на водяной бане до начала кристаллизации двойного аммония церинитрата, кристаллы отсасывают через 12 часов на воронке со стеклянным шариком и промывают небольшим количеством азотной кислоты. Церинитрат аммония, выделенный таким образом, не бывает совершенно чистым, на что указывает цвет *окислов, получающихся при прокаливании соли.* Загрязненный церинитрат после пробы снова подвергают кристаллизации из азотной кислоты, причем берут на каждые 10 частей двойного нитрата 16—17 частей 40% азотной кислоты.

Получение чистого церинитрата аммония зависит от ряда обстоятельств. Прежде всего следует предусмотреть и устранить все возможности восстановления четырехвалентного церия. Поэтому для удаления низших окислов азота следует кипятить азотную кислоту, употребляемую в качестве растворителя. Нагревание соли в азотнокислых растворах выше 60°С протекает с небольшим разложением при образовании церосоли [84, 85].

Очистка соединений церия, содержащих лантан, неодим, празеодим и самарий, может производиться кристаллизацией двойного аммоний-церинитрата, получаемого электролизом. Электролиз проводится в сильно азотнокислом концентрированном растворе аммоний-церонитрата. Анод — платиновая жесть, плотность тока на нем 0,1—0,2 *а/см*^{2}. Катод — платиновая проволока, помещаемая в глиняную ячейку, заполненную азотной кислотой. Дальнейший ход операции подобен вышеуказанному [86].

Для выделения этим способом чистых соединений церия из смеси р. з. элементов монацита и лопарита Заозерский и Паткин [169, 170] к слабокислому (pH 5—6) раствору при комнатной температуре и перемешивании прибавляют перекись водорода, которой трехвалентный церий окисляется до четырехвалентного. В результате образования церисоли происходит выделение свободной кислоты, которую нейтрализуют осторожным прибавлением раствора аммиака или углекислого магния. Когда проба раствора с перекисью водорода и аммиаком покажет отсутствие церия, жидкость с осадком нагревают при 90°С до полного перехода красно-бурого осадка в бледно-желтый. Осадок $Ce(OH)_4$ с влажностью 42—44% растворяют в 64—65%-ной азотной кислоте, нагревают до 90—95°С и прибавляют нитрата аммония с 25%-ным избытком против стехиометрического количества, на-

гревание прекращают, и при остывании раствора выпадают кристаллы цериге ксанитрата аммония.

Сырой цериге ксанитрат аммония перекристаллизовывают при растворении в азотной кислоте (64—65%-ной) при 90—95°С с добавлением 80 *г* сухого нитрата аммония на 1 *кг* соли церия и кристаллизуют при охлаждении. Маточные растворы используют в качестве растворителя исходного неочищенного продукта и промежуточных фракций. Очищенный церинитрат растворяют в воде, восстанавливают церий (4) до церия (3) перекисью водорода в кислой среде, удаляют избыток восстановителя нагреванием раствора до 80°С и осаждают карбонат церия. Карбонат церия растворяют в соляной кислоте и при pH 5 осаждают тяжелые металлы диэтилдитиокарбонатом натрия. В результате получается хлорид церия 99,99%-ной чистоты.

Применение тринитротриамминкобальта. Метод основан на окислении трехвалентного церия в четырехвалентный ионом трехвалентного кобальта, который при этом восстанавливается до двухвалентного. В процессе разрушения тринитротриамминкобальта выделяющийся аммиак осаждает четырехвалентный церий в виде гидрата двуокиси. При этом идет следующая реакция

$$Ce(NO_3)_3 + [Co(NH_3)_3(NO_3)_3] + 4H_2O =$$
$$Ce(OH)_4 + Co(NO_3)_2 + 3NH_4NO_3 + HNO_3.$$

Сухие нитраты р. з. элементов растворяют 3%-ным раствором нитрата аммония и смешивают с тринитротриамминкобальтом из расчета 2 *г* на каждые 0,5 *г* окисей р. з. элементов, подкисляют и нагревают на водяной бане до 60—70°С в течение 4—8 часов. Осаждается светло-желтый плотный осадок гидрата двуокиси церия или основной церинитрат, содержащий небольшое количество кобальта. Его после многочасового стояния на холоду промывают 5%-ным раствором азотнокислого аммония, кобальт удаляют разбавленной азотной кислотой при добавке перекиси водорода и после разрушения последней осаждают щавелевой кислотой. Оксалат прокаливанием превращают в двуокись [87].

Применение двойного никель-нитрита калия. По Александрову [197], церий можно отделить от р. з. при кипячении растворов нитратов смеси р. з. элементов с комплексным нитритом никеля при pH 6,4.

В результате реакции, протекающей по уравнению

$$3KCe[Ni(NO_2)_6].5K_4[Ni(NO_2)_6] + 2H_2O = 2CeO_2.Ce(OH)_4 +$$
$$+ 3KNO_3 + 20KNO_2 + 8Ni(NO_2)_2 + 9NO,$$

церий выпадает количественно в виде гидратированной двуокиси церия.

Осаждение в слабокислой среде в виде фосфата. Если растворять цероксалат в азотной кислоте, то раствор приобретает окраску церинитрата. Это указывает на то, что в данном случае имеет место окисление трехвалетного церия в четырехвалентный [83, 84], который в слабокислой среде осаждается в

виде фосфата. Эти обстоятельства послужили поводом к разработке метода, который заключается в следующем.

После прокаливания оксалатов р. з. элементов более 90% церия находится в виде двуокиси церия. При растворении окислов в азотной кислоте сумма р. з. элементов переходит в нитраты и церий — в церинитрат. 10%-ный раствор нитратов р. з. элементов, содержащий 5% свободной кислоты, обрабатывают избытком Na_3PO_4 при нагревании до 80°С и тщательном перемешивании. Одновременно добавляют раствор перманганата калия для перевода оставшегося в трехвалентном состоянии церия в четырехвалентное. В результате в осадок выделяется церифосфат, фосфаты же остальных р. з. элементов при этом остаются в растворе. Осадок отфильтровывают и промывают. После 1—2 операций этим методом удается выделить практически весь церий [30].

Этот же метод применим и при анодном окислении церия в растворах нитратов и сульфатов при небольшом избытке соответствующей кислоты [30]. В качестве электродов использовались графитовые стержни. При пропускании тока раствор становится темно-красным вследствие образования четырехвалентного церия, однако благодаря катодному восстановлению в растворе устанавливается равновесие между трех- и четырехвалентным церием. Добавление раствора Na_3PO_4 приводит к выделению церифосфата и сдвигает необратимо равновесие в сторону четырехвалентной ступени. Фосфат церия (4) разлагают 50%-ным раствором едкого натрия и очищают в виде оксалата [30, 88].

Метод может быть использован для выделения соединений церия из монацитового песка [89]. Монацитовый песок разлагают концентрированной серной кислотой обычным способом, полученные сульфаты растворяют в ледяной воде и разбавляют водой до получения определенной концентрации церосульфата пропорционально кислотности: при 12% свободной серной кислоты — до 0,58, при 20% — до 1,15 и при 25% — до 2,93% церосульфата. Раствор окисляют электролитически на холоду без диафрагмы с платиновыми электродами при плотности тока на аноде 0,01 *а/см*², при напряжении 3,8—4,0 *в*. При высокой кислотности раствора церий в виде церисульфата остается в растворе.

Если раствор разбавить до содержания 10% свободной серной кислоты, церисульфат связывается фосфорной кислотой монацита и осаждается в виде церифосфата. Фосфаты остальных р. з. элементов остаются в растворе. Осаждение улучшается при добавке небольшого количества фосфорной кислоты или NaH_2PO_4. Желатинообразному осадку позволяют осесть и, слив прозрачный раствор, промывают декантацией горячей водой. После промывания церифосфат содержит до 2% загрязнений, поэтому для очистки его растворяют в концентрированной серной кислоте и разбавляют до содержания 10% свободной серной кислоты. Осадок после промывания горячей водой состоит из чистого церифосфата.

Окисление броматом калия. В нейтральном растворе бромат калия окисляет цероннтрат до церинитрата. Последний при кипячении раствора с броматом калия в присутствии кусочка мрамора переходит в основной церинитрат, который осаждается с примесью основного церибромата. Этот метод широко внедряется в практику выделения церия из смеси р. з. элементов, и

при осторожной работе осадок основных солей церия получается совершенно свободным от остальных р. з. элементов.

При работе в больших масштабах с концентрированными растворами рекомендуется применять бром без большого избытка. Взаимодействие в этом случае следует прерывать, как только содержание церия в растворе будет около 1%. Полученный таким способом продукт после промывания 5%-ным раствором нитрата аммония превращается при прокаливании в светло-желтую двуокись церия [90].

По Остроумову [91] регулирование величины pH раствора может быть успешно произведено при применении в качестве буфера смеси пиридина с его азотнокислой солью, как это описывается на стр. 522.

Экстракция эфиром из азотнокислых растворов. Еще в работе Панаева [187] указывалось, что четырехвалентный церий из азотнокислых растворов извлекается эфиром. В двадцатых годах нашего столетия [188] было показано, что церий экстрагируется селективно и операция извлечения может быть использована для получения чистых соединений церия. Влияние концентрации азотной кислоты и нитратов других металлов на переход церинитрата в эфирный слой был изучен рядом исследователей [189, 190, 192, 193]. Нами [190] было показано, что переход церинитрата в эфирный слой может быть почти полным из насыщенных растворов нитрата магния и 0,3 N раствора по отношению азотной кислоты.

Николаев, Сорокина и Масленникова [191], основываясь на прежних работах [194], показали, что трибутилфосфат может быть применен для экстракции церинитрата не менее эффективно, чем диэтиловый эфир, который совместно с азотной кислотой представляет взрывоопасную систему. Для выделения церия из монацитовых остатков или хлоридных огарков, указанные исследователи поступают следующим образом.

Растворы этих полупродуктов переводят сульфатом натрия в двойные сульфаты, а затем едким натром — в гидроокиси, которые сушат для перевода церия в четырехвалентное состояние при 120—130°С. Высушенные гидроокиси смачивают водой, растворяют концентрированной азотной кислотой и растворы 6—8 *N* по отношению азотной кислоты экстрагируют трибутилфосфатом (1:1). Органическую фазу промывают последовательно равным объемом 5 и 3 *N* азотной кислоты, а затем реэкстрагируют равным объемом 5 *N* азотной кислоты с перекисью водорода. Точно так же производится экстрагирование этиловым эфиром, который предварительно должен быть очищен от перекисей, как описано ниже.

В период 1949—1951 гг. нами разработан метод непрерывной противоточной экстракции четырехвалентного церия диэтиловым эфиром из 6 *N* азотнокислых растворов. Для проведения противоточной экстракции была сконструирована колонна, представленная на рис. 104. Несколько позже другими исследователями были

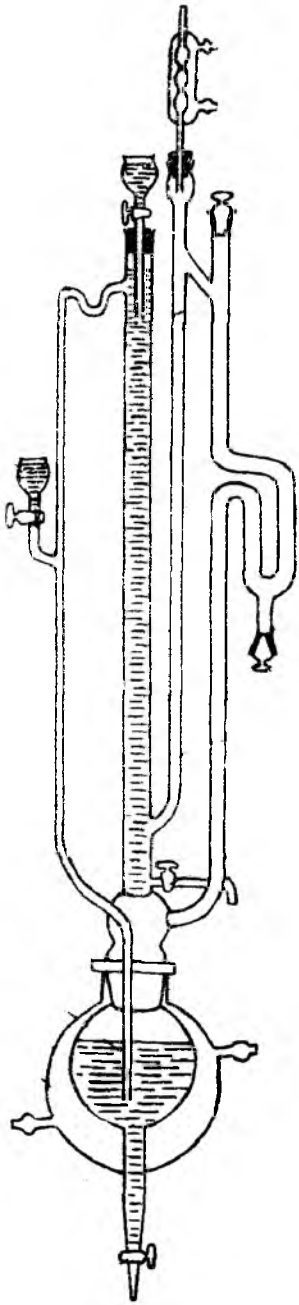


Рис. 104. Колонна для противоточной экстракции церия (4) с возвратом растворителя.

опубликованы материалы по получению чистых соединений церия экстракцией в противоточной колонне непрерывного действия [195], которая изображена на рис. 105.

В трубке из стекла пирекс длиной 150 *см* и диаметром 4 *см* на стеклянной спирали *2* помещался слой насадки *1* из колец Рашига диаметром 4 *мм*. В оба конца колонны вставлялись пришлифованные пробки, в которые впаяны отростки для подвода и отвода растворов. По отростку 3 и 4 снизу производилась соответственно подача эфира и отвод водной фазы. Отводная трубка *6* входила в шлиф *5*, и поворотом ее мог быть установлен уровень отвода так, что граница зоны расслаивания между эфирной и водной фазами находилась в полой части колонны между насадкой и верхней крышкой. Кран 7 необходим был при чистке аппарата. В верхней пробке колонны расположены трубки для отвода эфирной

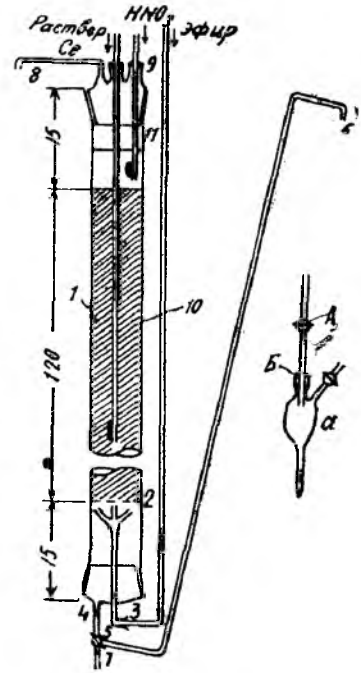


Рис. 105. Противоточная экстракционная колонна.

фазы *8* и для подвода чистой азотной кислоты *9*, которая доходит до насадки из колец. По питающей трубке *10* сверху, на расстоянии 40 *см* от верхней части насадки, поступает исходный раствор нитратов. Трубки *9* и *10* изогнуты на концах в виде петель, чтобы не попадали в них поднимающиеся капельки эфира. Все шлифы закреплены предохранительными пружинами. Скорость подачи жидкостей регулировалась кранами и контролировалась счетчиками капель (рис. 105 *а*) и мерными цилиндрами.

Аппарат собирают с загрузки стеклянных спиралей *2*, укладываемых на выступы стенки. Затем засыпают 2/3 стеклянных колец. После этого вставляют пробку с подводной трубкой *10* и засыпают остаток колец через отверстие, в которое вставляется трубка *9*. Затем вставляют трубку *9* и нижнюю пробку. При пуске колонны сначала половину ее заполняют чистой азотной кислотой и после этого начинают подачу эфира. Это обеспечивает установление постоянного уровня поверхности раздела жидкостей. Когда установится противоток между азотной кислотой и эфиром, начинают подачу экстрагируемого раствора. Оптимальная скорость подачи экстрагируемого раствора составляет 0,4—0,5 *л/час* (30—35 *г/час* CeO_2), а подачи эфира и промывного раствора — по 4—5 *л/час*. Выход церия составлял около 85%. Чистота двуокиси церия соответствовала 99,5%. При потоках 0,8 *л/час* экстрагируемого раствора и по 7,5 *л/час* эфира и промывного раствора выход снижался до 70%, а чистота до 99%. Также снижение скорости потока до 0,15 *л/час* экстрагируемого раствора и по 1,5 *л/час* эфира и промывного раствора азотной кислоты уменьшало выход до 70% за счет увеличения времени соприкосновения эфира с азотной кислотой и восстановления четырехвалентного церия.

Исходным раствором для экстракции служили растворы нитратов р. з. элементов, окисленные анодным окислением на аноде из платиновой жести при плотности тока 0,25 *а/см*^{2}. Катодом была графитовая пластинка. Промывающим раствором служила 5 *N* азотная кислота. Эфир перед использованием должен быть очищен от перекисей встряхиванием с раствором $FeSO_4$ и перегонкой над смесью твердых железного купороса и едкого натрия. Эфир предварительно встряхивался с 5 *N* азотной кислотой при охлаждении. Этим уничтожалось возможное повышение температуры растворов в колонке за счет тепла растворения азотной кислоты в эфире.

Другие методы выделения соединений церия описаны в предыдущей главе.

ПРАЗЕОДИМ

По Орлову [92], чистые соединения празеодима могут быть получены из лантанопразеодимовых смесей следующим образом. К смеси лантанопразеодимовых соединений прибавляется хлорид церия и ее обрабатывают раствором перманганата калия в присутствии окиси ртути. В результате получается осадок, содержащий празеодим и церий, тогда как лантан остается в растворе. Осадок растворяют в разбавленной минеральной кислоте и церий с празеодимом осаждают в виде оксалатов, которые прокаливаются до окислов. Окислы превращают в нитраты и церий удаляют сплавлением с нитратом калия при 300—350°С (см. стр. 255—257). Охлажденный сплав обрабатывают водой, водная вытяжка содержит чистые соединения празеодима.

Празеодим может быть отделен от латана методом фракционной кристаллизации двойных карбонатов. Для этого смесь хлоридов (около 120 *г* окисей) вносят в 150 *г* 50%-ного раствора карбоната калия и энергично встряхивают. Прозрачный раствор отфильтровывают от возможного осадка, разбавляют в два раза и оставляют для кристаллизации двойного калий-лантаникарбо-

ната. Двойные карбонаты отфильтровывают, промывают 25%-ным раствором поташа и перекристаллизовывают таким же образом еще два раза. Фильтраты от перекристаллизации доводят водой до прежних объемов и выделяют еще загрязненные лантаном соединения празеодима. Дальнейшая окончательная очистка их заключается в повторении операции [93]. Остальные методы выделения соединений празеодима рассмотрены в предыдущей главе.

НЕОДИМ

Фракционное осаждение в виде хлорида из солянокислых растворов. Метод применен для удаления лантана, которым загрязнены соединения неодима. Для осуществления его окись неодима растворяется в концентрированной соляной кислоте, и нерастворимый остаток отфильтровывается. Полученный раствор испаряют до начала кристаллизации и осаждающиеся при охлаждении кристаллы снова растворяют в небольшом количестве воды. Концентрированный раствор хлоридов насыщают газообразным хлористым водородом до прекращения осаждения кристаллов. Кристаллы отсасывают, промывают концентрированной соляной кислотой, снова растворяют в воде и обрабатывают газообразным хлористым водородом. В результате семи переосаждений получается совершенно свободная от лантана окись неодима. Для получения 1 *кг* окиси неодима, свободной от лантана, необходимо затратить около недели [94].

Из смеси с празеодимом и церием чистая окись неодима может быть выделена кристаллизацией двойных нитратов тетраэтилфосфония из спирта, как показали Медокс и Сахарова [95].

О других методах выделения соединений см. предыдущую главу.

ПРОМЕТИЙ

Для выделения прометия из урановой руды около 0,5—1 *кг* руды разлагают, по Ержабек и Лаврухиной [210], смесью азотной кислоты и перекиси водорода. Маточный раствор, содержащий уран и р. з. элементы, экстрагируют диэтиловым эфиром. Затем извлекают р. з. элементы 3—4-кратной экстракцией 80%-ным раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде. Перед экстракцией урана, если р. з. элементы отсутствуют, вводят в раствор 0,1—0,5 *г* окиси лантана. Из трибутилфосфатного раствора р. з. элементы реэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. К азотнокислому раствору прибавляют аммиака, гидроокиси отфильтровывают, растворяют в 8—10 *N* соляной кислоте и раствор пропускают через хроматографическую колонку высотой 10 *см* и диаметром 0,8 *см*, которая наполнена анионитом дауэкс-1-X-8. Последний должен находиться в равновесии с 8—10 *N* соляной кислотой. В результате происходит адсорбция большинства элементов на смоле, в растворе остаются щелочные, щелочноземельные метал-

лы, р. з. элементы, скандий, иттрий, алюминий, торий и актиний. Раствор разбавляют водой так, чтобы он был 1 *N* по соляной кислоте и пропускают через колонку с анионитом, приведенным в равновесие с 1 *N* соляной кислотой. Затем осаждают гидроокиси р. з. элементов в присутствии 10 *мг* иона бария, чтобы предотвратить соосаждение изотопов радия, к раствору прибавляют 2—3 *мг* циркония и из 4,6 *N* азотнокислого раствора осаждают иодат циркония для удаления изотопов тория, повторив операцию осаждения дважды. Фильтрат используют для осаждения гидроокисей р. з. элементов аммиаком в присутствии иона бария, осадок растворяют в концентрированной соляной кислоте и осаждают оксалаты из 0,3 *N* солянокислого раствора. Осадок оксалатов обрабатывают смесью хлорной и азотной кислот, осадок растворяют в воде, осаждают аммиаком гидроокиси, которые растворяют в 0,3 *N* соляной кислоте.

Для отделения актиния адсорбированные на смоле р. з. элементы элюируют молочной кислотой при pH 3,5. Актиний при этом остается на смоле, тогда как р. з. элементы разделяются особенно эффективно, если применяется 3,6%-ный раствор лактата аммония при скорости пропускания элюанта 0,009—0,09 *мл*/мин.

САМАРИЙ

Восстановление амальгамами. Безводные хлориды, полученные обезвоживанием с хлористым аммонием, растворяют в абсолютном спирте из расчета 30—40 *г* на 100 *мл* спирта. Около 600—700 *мл* раствора переносят в делительную воронку емкостью в 1 *л* и восстанавливают амальгамой кальция. Последняя получается растворением в стальной бомбе при давлении азота 60—70 атмосфер 10 *г* металлического кальция в 35 *мл* ртути. Раствор хлоридов энергично встряхивают с амальгамой, происходит выделение водорода и этилата кальция. Восстановление заканчивается за 20 минут. Остаток ртути спускают, и образующийся осадок центрифугируют. При центрифугировании первой оседает коллоидальная ртуть, которая при этом собирается в капельки. Отцентрифугированный осадок хлорида самария (II) переносят в стакан и окисляют его водой, при этом образуется основной хлорид. Его растворяют в разбавленной соляной кислоте при нагревании на водяной бане до полного свертывания коллоидной ртути и образования совершенно чистого желтого раствора. Осадок отфильтровывают и испаряют до начала кристаллизации. За один рабочий день операция может быть повторена трижды.

Использованием этого метода можно выделить самарий из больших количеств окислов р. з. элементов. При переработке 500 *г* исходного материала состава (%): 55 Sm, 0,3 Eu, 35 Gd, 1,2 Tb, 2 Dy и 6,5 Y в результате одного восстановления получается 180 *г* материала состава (%): 91 Sm, 0,8 Eu, 8 Gd, 0,1 Tb, 0,2 Dy, а при вторичном восстановлении состав материала изменяется до со-

держания 95,8% Sm, 4% Eu и 0,2% Gd. Последующее повторение операции приводит к дальнейшему увеличению содержания самария [96].

Значительно лучшие результаты получаются при взаимодействии уксуснокислых растворов ацетатов р. з. элементов с разбавленной амальгамой натрия. При энергичном взаимодействии натрия с кислотой выделяется водород и одновременно образуется амальгама самария. Выделяющийся водород создает сильную восстановительную среду, что способствует полному восстановлению самария по реакции:

$$Sm^{3} + Na^{\circ} \rightarrow Sm^{2} + Na^{+}, \quad Sm^{2} + 2Na^{\circ} \rightarrow Sm^{\circ} + 2Na^{+}.$$

Процент использования натрия соответствует 25—30.

Несмотря на значительный непроизводительный расход натрия, эффективность этого способа выше, чем при ведении реакции в щелочной среде или при помощи электролиза. В амальгаму переходит 90% от взятого исходного количества самария. Разделение смеси неодим — самарий и самарий — гадолиний может быть достигнуто с большим успехом и полнотой, чем каким-либо другим способом, европий же практически сопровождает самарий.

Если самарий в смеси с другими р. з. элементами составляет большую часть, то его выделение лучше проводить в виде амальгамы из слабощелочного раствора ацетата с pH 8—9, но не выше, так как может происходить осаждение гидроокисей. Когда самарий присутствует в малых количествах, его лучше выделять в смеси с другими р. з. элементами (неодимом и гадолинием) из растворов pH 4—5 [97, 98].

В качестве примера использования этого метода рассмотрим разделение смеси окислов самария и гадолиния, самария и неодима и очистку самария [98].

Разделение смеси окислов самария и гадолиния, самария и неодима. Смесь окисей (65 *г*), состоящую из 89% Gd_2O_3 и 11% Sm_2O_3, превращают в ацетаты, которые растворяют в 352 *мл* кипящей воды и обрабатывают амальгамой натрия (амальгаму приготовляют растворением 7,5 *г* натрия в виде тоненьких ломтиков в 175 *мл* нагретой ртути) [97]. Реакция заканчивается в несколько минут после прибавления 12 *мл* ледяной уксусной кислоты. Операцию проводят в колбе на 1 *л*, осторожно встряхивая содержимое. Полученную амальгаму отделяют от раствора с помощью делительной воронки, промывают ее водой до удаления натрия и продолжают промывку 2 *N* раствором соляной кислоты до появления каломели. Из кислотной вытяжки выделяют оксалат, который превращают в окись самария (выход 6,1 *г*). Раствор ацетатов разбавляют 300 *мл* воды и обработку амальгамой натрия повторяют, прибавляя 20 *мл* уксусной кислоты, при условии, чтобы окончательный раствор имел pH 6 (выход — 0,89 *г*). При следующем повторении операции употребляют амальгаму, содержащую 6,4 *г* натрия (выход 0,14 *г*).

Растворы ацетатов выпаривают до 300 *мл* и при охлаждении выделяют ацетат гадолиния (122 *г*). Остальное количество гадолиния (4,2 *г*) выделяют едким натром. Ацетат гадолиния (122 *г*) растворяют в 300 *мл* кипящей воды и обрабатывают амальгамой натрия (6,4 *г* натрия в 175 *мл* ртути) при прибавлении 20 *мл* уксусной кислоты с целью полного освобождения гадолиния от самария. Операция повторяется до тех пор, пока в осадке гидроокиси при

разложении амальгамы будет обнаружено отсутствие или незначительное содержание самария.

Аналогичной операцией выделяется самарий из смеси с неодимом. Выделение самария может быть проведено до полного удаления неодима, тогда как полное удаление самария из неодима не удается и 1—2% Sm в неодиме всегда остаются [98].

Отделение небольших количеств европия от самария образованием их амальгамы путем обмена с амальгамой натрия протекает лучше всего в растворе ацетатов, так как при последующем разложении амальгамы уксусной и серной кислотой происходит образование сульфата европия (II), который в растворе, например, ацетата самария в семь раз хуже растворим, чем в растворе хлорида самария. Для удаления 1% европия из самария по этому способу поступают следующим образом.

Ацетаты (20—40 *г* окиси) растворяют в 90 *мл* кипящей воды и встряхивают сначала с 175 *мл*, а затем с 25 *мл* 0,3%-ной амальгамы натрия, прибавляя соответственно 2 и 2,5 *мл* ледяной уксусной кислоты в течение процесса во избежание образования осадков основных солей. Большая часть самария и почти весь европий переходит в амальгаму. В остатке находится лишь ацетат самария (около 1 *г* окиси), который содержит только следы европия, гадолиний и другие р. з. элементы.

Амальгаму промывают проточной водой и подвергают разложению. Для этого ее в количестве, соответствующем содержанию 18 *г* окисей, обрабатывают в делительной воронке с бунзеновским клапаном в атмосфере водорода в течение 20 мин. 162 *мл* кипящей воды, 18 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,2 *мл* серной кислоты. Реакцию проводят при температуре 65°С до почти полного ее прекращения, постоянно встряхивая, и вторично прибавляют 1 *мл* 10% серной кислоты. Реакция заканчивается в 25 минут. Раствор ацетатов фильтруют под вакуумом. Образующийся осадок содержит почти чистый ацетат самария (III) и сульфат европия, загрязненный небольшим количеством сульфата самария (II). Осадок сульфата европия и самария обрабатывают холодной двухнормальной азотной кислотой, которая селективно окисляет двухвалентный самарий и переводит его в раствор, тогда как сульфат двухвалентного европия остается в виде твердого остатка (до 90% чистоты).

Для удаления европия подобным же образом могут быть использованы амальгамы цинка (реакцию проводят при нагревании до кипения), бария и стронция (при 70—75°С) [74].

Отделение самария от неодима восстановлением водородом. Смесь безводных хлоридов восстанавливают водородом при 700°С. Трихлорид самария при этом переходит в дихлорид самария. Полученную смесь выщелачивают водой, причем происходит реакция

$$6SmCl_2 + 3H_2O \rightarrow 4SmCl_3 + Sm_2O_3 + 3H_2.$$

Часть хлорида самария и хлорид неодима при этом растворяются, другая часть самария осаждается одновременно с незначительным количеством неодима. Повторение операции приводит быстро к получению самария, свободного от неодима [99].

Наконец, самарий может быть выделен из смеси р. з. элементов вместе с европием и иттербием восстановлением в спиртовом солянокислом растворе трихлоридов магнием [208].

О других методах выделения соединений самария упомянуто в предыдущей главе.

Трехвалентный европий может легко восстанавливаться до двухвалентного в кислой среде магнием, алюминием, цинком и другими металлами [100—102], а также амальгамами этих металлов [101]. Например, довольно концентрированный раствор хлоридов р. з. элементов подкисляют небольшим количеством уксусной кислоты и пропускают через колонну, подобную редуктору Джонса, с амальгамированным цинком. Колонна имеет длину 30 *см* и диаметр 1,7 *см*, она заполняется металлическим цинком (20—30 *меш*). Воссановленный раствор собирают в колбу, содержащую раствор сульфата магния, с атмосферой углекислого газа, что предохраняет раствор от окислительного действия воздуха. Происходит осаждение сульфата двухвалентного европия, переосаждение каждого приводит к получению европия, почти свободного от других р. з. элементов [101].

Этот метод может быть осуществлен при восстановлении европия цинковой пылью в уксуснокислой среде в присутствии сульфат-иона. Повторением этой операции восемь раз был получен сульфат европия (2) 99,7%-ной чистоты [88, 103, 104].

Чистый хлорид европия (2) получается из смеси хлоридов р. з. элементов следующим методом [105]. Получают раствор хлоридов плотностью 1,35 и выделение европия производят восстановлением цинковой пылью или амальгамой цинка и осаждением в виде сульфата европия (2). Тройное переосаждение в виде сульфата европия (2) приводит к концентратам, содержащим его до 70%, остальное — неодим, самарий и гадолиний. Около 400 *мл* хлоридов указанной концентрации помещают в колбу на 1 *л* (лучше квадратной формы) и смешивают с 1—5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 100 *г* амальгамированного цинка (размер зерна в 30 меш). Колбу плотно закрывают пробкой и энергично встряхивают, время от времени просматривая абсорбционный спектр раствора. Отсутствие абсорбционных полос европия (λ —5253°A) указывает на окончание реакции. Тогда раствор декантируют во вторую колбу на 1 *л* в атмосфере углекислого газа. Эту колбу закрывают пробкой со вставленной в нее капельной воронкой и отводной пробкой для выпуска газа. В капельную воронку вливают концентрированную соляную кислоту, которую постепенно прибавляют к раствору, энергично взбалтывая. После прибавления приблизительно 200 *мл* соляной кислоты обычно наступает кристаллизация $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ и осаждение достигает максимума при прибавлении дополнительно 50 *мл* соляной кислоты. При этом осаждается около 90% европия.

Для отсасывания кристаллов, которые довольно легко окисляются на воздухе, может быть использована 12 *см* с маленьким отверстием воронка, снабженная фильтром. С целью предохранения осадка от окисления воронка снабжена специальным приспособлением на ее краях, которое дает возможность поддерживать атмосферу углекислоты внутри воронки. Кристаллы отжимают досуха, но не промывают. Для очистки кристаллов операцию производят многократно. После пятикратного повторения операции конечный раствор окисляют азотной кислотой в присутствии достаточного количества соляной кислоты, отфильтровывают нерастворившуюся часть (углерод, содержащийся в цинке) и осаждают в виде оксалата [105, 106]. Восстановление может производиться при применении редуктора Джонса.

Несколько видоизмененным способом является следующий метод работы [107]. Около 20 *г* окиси европия шесть раз восстанавливают амальгамой цинка и осаждают сульфатом магния, переводя каждый раз в ацетаты. После шестикратного повторения операции восстановления ацетат растворяют в воде и прибавляют 0,3% амальгамы натрия (11 *г* Na) в три приема и 5 *мл* ледяной

уксусной кислоты. Полученную амальгаму европия промывают водой и экстрагируют концентрированной соляной кислотой в делительной воронке с клапаном Бунзена. Сначала прибавленные 60 *мл* кислоты приобретают зеленую окраску, а дальнейшее приливание 40 *мл* кислоты вызывает обесцвечивание раствора и выделение осадка. Когда реакция закончена, раствор охлаждают льдом и кристаллы отсасывают.

Электровосстановление на ртутном катоде

Европий легко может быть отделен от других р. з. элементов восстановлением на ртутном катоде в присутствии сульфат-иона. В первоначальном предложении метод заключается в следующем. Смесь р. з. элементов (около 5 *г*), содержащую в основном самарий, европий и несколько процентов гадолиния, растворяют в соляной кислоте, избыток которой удаляют испарением, раствор разбавляют до 125 *мл* и прибавляют 2 *мл* серной кислоты, уд. веса 1,84 (прибавка большего количества серной кислоты может вызвать осаждение сульфатов трехвалентных р. з. элементов).

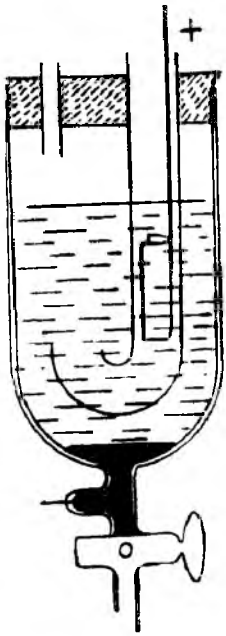


Рис. 106. Электролизер.

Устройство электролизера, применяемого для восстановления, видно на рис. 106.

Анодное пространство *A* заполняется разбавленной серной кислотой молярной концентрации. В катодное пространство заливается подлежащий восстановлению раствор. В качестве анода служит небольшая платиновая пластинка, а катодом — ртуть. Плотность тока на катоде составляла 0,01 $a/см^2$ при разности потенциалов в 65 *в*. После шести часов электролиза образуется заметное количество белого осадка сульфата европия (2). Через 24 часа раствор более не содержит европия. Присутствующий самарий в этих условиях дает красного цвета сульфат самария (2). Он менее устойчив, чем сульфат европия (2) и выделению последнего почти не мешает [108].

Исследование метода показало, что после 2—3-кратного повторения электролиза может быть получен 98%-ной чистоты продукт, содержащий лишь следы самария, а при дополнительном повторении операций—даже спектрально чистые соединения европия [109]. При малом содержании (менее чем 2%) европий может быть сконцентрирован описанным на стр. 608. методом [110] при выделении изоморфно кристаллизующегося сульфата стронция или сульфата бария [99]. Восстановление растворов сульфата трехвалентного европия может производиться на амальгамированном свинцовом катоде, аналогично указанному на стр. 408 [111].

Выделение в виде амальгамы

Амальгамы европия получаются при электролизе с ртутным катодом и обменом с амальгамами щелочных металлов. Разберем оба способа отдельно.

Электролиз с ртутным катодом. Раствор цитрата калия, полученный из 25 *г* лимонной кислоты и карбоната калия в 80 *мл* воды, смешивают с 25 *г* ацетата европия в 60 *мл* горячей воды. В прозрачный раствор прибавляют 5 *г* карбоната калия и подвергают электролизу в 250 *мл* чашке с 200 *г* металлической ртути в виде катода и спиралью из платиновой проволоки в качестве анода. В течение электролиза раствор энергично перемешивают механической мешалкой. Электролиз проводят при силе тока 2 *а* (то есть при плотности тока на катоде 0,06 $а/см^2$), напряжении 8 *в*, внутреннем сопротивлении раствора 2 *ома* и температуре 25—35°С. Выход по току составляет 40%.

Как правило, электролиз заканчивается в 10—15 мин. Контроль электролиза проводится пробой на лакмусовую бумажку, которая при наличии в растворе ионов двухвалентного европия белеет [112]. Для уменьшения окисления воздухом электролиз проводят в инертной атмосфере. Электролиз смеси р. з. элементов может быть проведен при наличии в растворе 2—12 *г* ацетатов и 2—3 *г* третичного цитрата калия [102].

Раствор в этом случае делают щелочным, прибавляя избыток поташа. Объем электролита составляет 100 *мл*. Катодом является 200 *г* ртути, в качестве анода — платиновая спираль. Электролиз проводят в инертной атмосфере. После окончания электролиза электролит декантируют и промывают амальгаму водой, а затем обрабатывают соляной кислотой.

Метод с успехом может быть использован для выделения европия из смеси с самарием. В качестве индикатора за ходом процесса может быть использована лакмусовая бумажка. Если содержание европия в растворе составляет более чем 1% от суммы р. з. элементов, лакмусовая бумажка, опущенная в раствор, белеет. Через 1—2 часа побледнение лакмусовой бумажки становится медленным, что указывает практически на полное удаление европия из раствора, так как лакмус бледнеет медленно в присутствии даже большого количества самария. Если электролиз останавливается тогда, когда лакмусовая бумажка бледнеет быстро в присутствии самария и европия, амальгама должна содержать почти весь европий, свободный от самария. Если же электролиз проводится непрерывно с переходом за указанный оптимальный пункт, то выделенный европий всегда загрязнен самарием. В этом случае электролиз повторяют после обработки амальгамы соляной кислотой. Когда электролиз закончен, электролит декантируют, амальгаму промывают водой для удаления присутствующего калия и разлагают разбавленной соляной кислотой. После окисления осаждают щавелевой кислотой и прокаливанием переводят в окись. [112].

Более детально отделение европия от самария на ртутном катоде исследовалось в последние годы [207]. Исследование показало, что применение в качестве электролита цитрато-ацетатных растворов лития более эффективно, чем цитрато-ацетатных раство-

ров калия, так как образующаяся литиевая амальгама обладает наивысшим потенциалом из щелочных и щелочно-земельных металлов.

Разделение проводилось в электролизере — стакане емкостью 600 *мл* (55 $см^2$ поверхность ртутного зеркала) с впаянной в дно капиллярной трубкой с краном, в которую между дном стакана и краном впаян боковой отросток в виде также капилляра, осуществляющего электрический контакт с ртутью при помощи платиновой проволоки. В качестве анода была использована платиновая пластинка площадью 30 $см^2$, которая опускалась в электролит. Перемешивание ртути осуществлялось мешалкой (100 *об/мин*), вращающейся от мотора. Температура электролита поддерживалась близкой к комнатной с помощью охлаждающего змеевика внутри электролизера.

Ртутная фаза после окончания электролиза отделялась сливанием через кран. Мелкодисперсная ртуть и осевшие под ртутью и на границе ртути с раствором твердые продукты присоединялись к фракции европия. Выделение европия из ртути проводилось обработкой амальгамы сначала водой, а затем разбавленной азотной кислотой. Самарий был выделен из цитратного раствора подкислением до pH 2,5 и осаждением в виде оксалата с последующим прокаливанием оксалата до окиси.

Электродный потенциал в начале электролиза составлял 1,6 *в* (по насыщ. калом. электроду) и затем возрастал приблизительно до 2 *в* (2—2,4 *в*).

Понижение pH или концентрации цитрат-иона снижало эффективность разделения. Уменьшение концентрации цитрат-иона связано главным образом со снижением значения потенциала электролитического разложения цитратного ацидо-комплексного иона самария. Количество применяемой ртути оказывает влияние также на отделение европия, причем низкая концентрация европия в ртути должна способствовать лучшему разделению. Эффективность разделения почти не зависит от концентрации европия в растворе. Она при содержании 0,54% окиси европия почти столь же высока, как при высоких его концентрациях.

Так как концентрация европия в растворе почти не сказывается на эффективности разделения, то пополнение ионов европия на поверхности ртути происходит в основном за счет диффузии. Тогда скорость электролиза не должна зависеть от напряжения и силы тока до приближения значения равновесного потенциала электрода Eu/*амальг.*/Eu^{3+} к значению рабочего напряжения катода. Скорость процесса электролиза должна повышаться при уменьшении вязкости растворов, а следовательно, с уменьшением концентрации цитрата в растворе. Однако низкая концентрация цитрат-иона, как и низкие значения pH, и высокие катодные потенциалы способствуют выделению самария вместе с европием.

Растворы для проведения разделения готовились нагреванием

смеси окислов самария и европия в 20%-ной уксусной кислоте (с избытком). К раствору ацетатов добавляли горячий раствор цитрата лития, приготовленный нейтрализацией лимонной кислоты гидроокисью лития. Исходный раствор должен быть относительно содержания $Sm^{3+}+Eu^{3+}$ 0,5 *М*, цитрат-иона 1,56 *М*, ацетат-иона 1,5 *М* и Li^{3+} ~5,0 *М*. Объем раствора составлял 200 *мл*, температура 20—25°С и количество ртути 800—900 *г*, pH раствора 8,4—10.

При выполнении этих условий из фракции (Eu/Sm равно 0,12) при электролизе в течение 85 мин. было выделено около 90% европия более 95%-ной чистоты, причем выход по току составлял 50%. При продолжении электролиза общий выход европия составлял 99,5%.

Восстановление амальгамой натрия

Отделение от самария [107] см. стр. 404 при самарии. О других методах выделения соединений европия было изложено в главе VIII, где рассмотрено его поведение при использовании общих методов разделения.

ГАДОЛИНИЙ

Метод двойных сульфатов [114]. По растворимости двойной сульфат гадолиния занимает промежуточное место между легкими и тяжелыми р. з. элементами. Это положение приводит к распределению его между этими группами р. з. элементов и для сохранения в одной из групп требует специальных условий при осаждении.

Осаждение производится следующим образом. Слабокислый 5%-ный раствор нитратов в фарфоровой чашке нагревают до 45—50°С и при непрерывном перемешивании вносят тонко растертый безводный сульфат натрия до исчезновения линий абсорбционного спектра дидима в фильтрате. При этом основная масса гадолиния находится в растворе. Раствор отфильтровывают и продолжают осаждение сульфатом натрия для выделения двойного сульфата гадолиния с другими соседними лантанидами. Так как гадолиний в значительных количествах может содержаться как в трудно растворимой фракции, так и в растворе, трудно растворимую фракцию, состоящую главным образом из легких р. з. элементов, и фракцию, выделенную из раствора тяжелых р. з. элементов, подвергают регенерации и вторичному пересаждению.

Регенерацию рекомендуется производить путем длительного кипячения с 25%-ным KOH. Когда осадок двойных сульфатов полностью разложен, осадок гидроокисей отфильтровывают и промывают до полного отсутствия в промывных водах сульфат-иона. Хорошо промытый осадок гидроокисей затем растворяют в азотной кислоте.

Таким образом могут получаться концентраты с большим содержанием гадолиния.

Согласно исследованиям данного метода при насыщении раствора (10—12%) нитратов сульфатом натрия основные количества гадолиния осаждаются вместе с легкими р. з. элементами. Напротив, большая часть его содержится в растворе, если в разбавленный (3—5%) раствор прибавлять сульфата натрия до исчезновения линий абсорбционного спектра неодима в растворе.

Выделение гадолиния, таким образом, зависит от природы смеси р. з. элементов, то есть от соотношения в смеси групп р. з. элементов. Если гадолиний выделяется из смеси легких р. з. элементов, содержащих небольшое количество тяжелых р. з. элементов, то его оставляют при тяжелых р. з. элементах. Напротив, при переработке богатого тяжелыми р. з. элементами материала стремятся к тому, чтобы основные количества тяжелых р. з. элементов были по возможности свободны от гадолиния, а он концентрировался бы с легкими р. з. элементами. В последнем случае поступают следующим образом. 10%-ный раствор нитратов р. з. элементов нагревают в большой чашке до 45°С при непрерывном автоматическом перемешивании и вносят сульфат натрия до возникновения осадка, после чего добавку сульфата продолжают осторожно так, чтобы, по возможности, осадились небольшие количества тяжелых р. з. элементов. Контролем осаждения может служить проба фильтрата. Окислы, выделенные из этой пробы, не должны быть бурой или буровато-зеленой окраски. Если же окислы пробы имеют указанную окраску, то продолжают прибавлять сульфат натрия. Когда осаждение закончено, осадок сульфатов отсасывают и промывают разбавленным раствором сульфата натрия.

Этим методом с помощью сульфата калия гадолиний может быть отделен почти нацело от самария при многократном повторении операции. Для разделения растворы нитратов смешивают с насыщенным при нагревании раствором сульфата калия и затем прибавляют твердый сульфат калия. Осадку двойного сульфата самария и калия дают осесть в течение нескольких суток и раствор дополнительно встряхивают с твердым сульфатом калия. Весь самарий при этом переходит в осадок, тогда как гадолиний остается в растворе [29].

Метод двойного гидразинсульфата [114]. Двойные гидразинсульфаты легких р. з. элементов при 80°С образуют трудно растворимый осадок. Этот осадок у средних р. з. элементов появляется при длительном кипячении, у тяжелых р. з. элементов он наблюдается только при концентрировании раствора испарением. Такая разница в поведении двойных гидразинсульфатов р. з. элементов послужила поводом к разделению легких и средних р. з. элементов.

Методика разделения состоит в том, что сульфаты сперва подвергают обезвоживанию и затем приготовляют раствор в ледяной воде. К полученному таким

образом раствору прибавляют такое количество гидразинсульфата, чтобы осадилась половина р. з. элементов при нагревании на водяной бане в форме двойных гидразинсульфатов, тогда как вторая половина остается в фильтрате в форме сульфатов.

Исследование такой методики разделения привело к заключению, что действие гидразинсульфата аналогично действию щелочных сульфатов. Существенным различием при фракционировании посредством гидразинсульфата является прибавление различных его количеств, в то время как щелочные сульфаты прибавляются всегда с избытком.

Благодаря малой растворимости двойных гидразинсульфатов легких и средних р. з. элементов их не удается перекристаллизовать и при фракционировании приходится производить регенерацию через окислы. Тяжелые р. з. элементы могут быть подвергнуты разделению непосредственной фракционной кристаллизацией двойных гидразинсульфатов.

Фракционная кристаллизация броматов [114]. Фракционная кристаллизация броматов может применяться для очистки сырого гадолиниевого материала полученного осаждением сульфатом натрия р. з. элементов из эвксенита. Для проведения фракционирования окислы в азотной кислоте фильтруют и упаривают до небольшого объема. Затем в закрытом часовым стеклом стакане при охлаждении льдом смешивают с рассчитанным количеством концентрированной серной кислоты, при этом сульфаты осаждаются в виде кашицеобразной массы. Добавляя спирт, осаждение заканчивают, осадок отсасывают. Кристаллизационную воду из сульфатов удаляют нагреванием на свободном пламени в платиновой чашке.

Эквивалентное количество безводных сульфатов р. з. элементов, растворенных в ледяной воде, прибавляют к 5 *л* кипящего раствора 250 *г* бромата бария. Образующийся осадок сульфата бария отфильтровывают, в раствор вводят еще 250 *г* бромата бария и обменную реакцию повторяют, прибавляя раствор безводных сульфатов р. з. элементов в ледяной воде. Повторение операции продолжают до полного переведения сульфатов в броматы.

Фракционирование водного раствора броматов производится по общей схеме фракционной кристаллизации. Уже после трех серий кристаллизации труднорастворимые фракции имели атомный вес 135,8, что соответствовало содержанию 75% Gd и 25% Y. В седьмой серии головной фракции, которая состояла из двух кристаллических фракций и маточного раствора, атомный вес повышался до 153, что указывало на повышение содержания гадолиния более чем до 90%.

Фракционирование броматов было особенно рекомендовано для отделения гадолиния от иттрия и эрбия. Отделение гадолиния от легких р. з. элементов не может быть эффективным.

Фракционирование в виде двойных магний-висмутнитратов. Использование двойных нитратов магния и р. з. элементов для фракционной кристаллизации основано на

изоморфизме этих солей и промежуточной растворимости $MgBi(NO_3)_5$ между растворимостью магний-двойного нитрата самария и гадолиния, то есть растворимость двойного магний-висмутнитрата приблизительно равна растворимости двойного нитрата магния и европия [115].

В соответствии с этим данный метод может быть с успехом применен для отделения гадолиния от легких р. з. элементов. Поэтому он применим при использовании окисей легких р. з. элементов, свободных от окисей тяжелых р. з. элементов.

Окислы растворяют в разбавленной азотной кислоте и прибавляют тройное по весу количество окиси магния с целью получения раствора двойного нитрата состава: $2Ln(NO_3)_3.3Mg(NO_3)_2.24H_2O$. Затем готовят кристаллизационный буфер смешением 12 *г* окиси магния в азотной кислоте с 97 *г* нитрата висмута и двойной нитрат кристаллизуют. Кристаллы этого двойного нитрата прибавляют к раствору двойных магний-нитратов р. з. элементов при соотношении 1:1. После этого производят фракционную кристаллизацию обычным порядком. После 10 серий фракционирования смесь р. з. элементов разделяется полностью. В главной фракции находятся все легкие р. з. элементы и большая часть висмута, затем идут чистые висмутовые фракции, в которых должен содержаться европий. Маточные растворы содержат весь гадолиний и тербий с примесью висмута, который удаляется сероводородом, и из фильтра после удаления висмута гадолиний и тербий осаждаются щавелевой кислотой. Таким образом полученный гадолиний содержит небольшие количества тяжелых р. з. элементов.

Фракционное осаждение аммиаком [29, 114, 116, 117]. Данный метод использовался главным образом для разделения гадолиния и тербия. Метод осуществлен следующим образом.

В колбу на 0,5 *л* с раствором хлорида аммония прибавляли определенное количество едкого калия. Колбу соединяли с помощью пробки, вставленной в нее, газосоединительной трубкой с большой колбой, в которую был помещен почти нейтральный 2%-ный раствор нитратов р. з. элементов. Последний доводили до кипения и из колбы для получения аммиака отгоняли аммиак током водяного пара. Таким образом достигали отбора определенного количества хорошо фильтрующегося основного нитрата. Для осаждения 1 *г* окислов р. з. элементов необходимо около 6 *мл* 10% раствора едкого калия.

Фракционирование по описанному способу материала, богатого гадолинием, после 12 серий (30 осаждений) приводило к получению: головной фракции светло-желтой окраски окиси гадолиния, свободной от тербия, но содержащей немного неодима, богатой средней фракции, подобной исходному материалу, и хвостовой фракции темно-бурого цвета окислов, содержащих окиси тербия и главным образом эрбия.

Осаждение муравьинокислых солей [114]. Этот метод применяли главным образом для выделения гадолиния и тербия из смеси с тяжелыми р. з. элементами. В то время как формиаты тяжелых р. з. элементов хорошо растворимы в воде, формиаты гадолиния и тербия трудно растворимы. Прежде всего удаляли по какому-либо другому методу легкие р. з. элементы. После этого 20—30%-ный раствор нитратов р. з. элементов нагревали до кипения и прибавляли раствор карбоната аммония до появления мути, которая уничтожалась несколькими каплями муравьиной кислоты. В полученный таким образом горячий раствор вливали в достаточном количестве для обмена по возможности горячего концентрированного раствора формиата аммония и нагревали снова до кипения. При этом осаждался плотный осадок кристаллического формиата, который содержал в основном гадолиний и тербий. После полного охлаждения осадок быстро отсасывали и переводили прокаливанием в окислы.

Повторяя эту операцию, производили многократное фракционирование, в результате которого очень быстро были получены свободные от тяжелых р. з. элементов окислы гадолиния и тербия.

Фракционная кристаллизация нитратов из азотнокислого раствора. Метод основан на том, что растворимость нитратов р. з. элементов в концентрированной азотной кислоте (уд. веса 1,3) убывает с возрастанием порядкового номера от лантана, проходит через минимум при гадолинии и вновь повышается у тяжелых р. з. элементов [29, 118].

Пользуясь трудной растворимостью нитратов гадолиния в концентрированной азотной кислоте, гадолиний удается полностью отделить от самария и неодима, тербий при этом остается при гадолинии.

Довольно чистые соединения гадолиния получали при фракционной кристаллизации из азотной кислоты уд. веса 1,3 двойного никельнитрата $2Gd(NO_3)_3.3Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Метод давал хорошие результаты при отсутствии европия [116, 119].

Фракционная кристаллизация из азотнокислого раствора в присутствии нитрата висмута была предложена для отделения гадолиния от тербия [117].

Отделение от самария и европия. Очистку соединений гадолиния, в которых в качестве загрязнений содержатся соединения самария и европия, можно производить восстановлением сернокислых растворов сульфатов амальгамой стронция, бария или натрия [120].

Фракционная кристаллизация в виде бензолсульфоновокислых солей с успехом была применена для выделения гадолиния из смеси тяжелых р. з. элементов. Выделяемые этим методом соединения гадолиния загрязнены были только малыми количествами самария, неодима и европия [120].

Диметилфосфатный метод [121]. Для выделения гадолиния из смеси р. з. элементов этим методом предварительно удаляли церий броматным методом (см. стр. 399) и оставшиеся р. з. элементы без разделения на группу легких и тяжелых переводили в броматы, в виде которых подвергали фракционной кристаллизации. Труднорастворимая часть броматов содержит европий, самарий, неодим и гадолиний, которые превращали в диметилфосфаты и фракционировали, как описано на стр. 219—221. Из легко растворимых фракций довольно быстро и легко выделяли очень чистый гадолиний. Последние следы самария удалялись лучше по методу осаждения гликолятом натрия [122] (см. стр. 222).

ТЕРБИЙ

Получение чистых тербиевых соединений является одной из трудных операций по выделению индивидуальных р. з. элементов. Желтая окраска окислов р. з. элементов, которые получаются в виде промежуточного продукта между гольмием, эрбием и иттри-

ем при переработке смеси тяжелых р. з. элементов и иттрия, объясняется содержанием в них окислов тербия.

Лучшим материалом для получения тербия является самарскит [123]. Обычно тербий выделяют из эрбиевых соединений или соединений гадолиния при их очистке.

После того как легкие р. з. элементы были отделены осаждением сульфатом калия, средние и тяжелые р. з. элементы и иттрий превращали в нитраты. Раствор нитратов выпаривали до сиропообразного состояния, прибавляли сульфата натрия и оставляли на 12 часов. Осадок двойного сульфата отделяли от раствора и превращали в окислы, которые имели темно-желтую окраску. Окислы превращали в нитраты, в концентрированный раствор которых прибавляли с избытком азотную кислоту, и по каплям смешивали с горячим концентрированным раствором щавелевой кислоты до образования неисчезающего осадка. После 24 часов стояния раствор декантировали и выделяли оксалаты дополнительной добавкой щавелевой кислоты, несколько раз повторяя эту операцию. Осадки оксалатов соединяли, кальцинировали, растворяли в азотной кислоте и повторяли несколько раз фракционирование со щавелевой кислотой.

Полученные таким образом окислы вносили малыми порциями в разбавленную муравьиную кислоту и прозрачный раствор концентрировали. При охлаждении и стоянии раствора осаждали белый порошкообразный осадок, который при прокаливании давал оранжево-желтой окраски окислы. Эти окислы повторно растворяли в муравьиной кислоте и фракционной кристаллизацией раствора выделяли формиат тербия [123].

Очистка тербиевых соединений была осуществлена фракционной кристаллизацией двойного оксалата аммония в комбинировании с обработкой сульфатом натрия. В результате проведения 500 фракционирований окись тербия, полученная этим методом, содержит лишь очень небольшие количества диспрозия [124].

Описан ход работы по получению соединений тербия комбинированием методов фракционирования в виде магний-двойных нитратов, основных нитратов, нейтральных нитратов, растворения окисей в растворах нитратов и кристаллизации оксалатов [125]. Методы очень длительны и не могут найти применения, поэтому подробное их рассмотрение не представляет интереса.

Элюирование раствором трилона Б. По данным Андреевой, Лищенко, Бреденфельд и Рождественской [201], растворы трилона Б при элюировании со смолы СДВ-3 на колоннах длиной 42 или 100 *см* и диаметром 1,8 *см* вполне можно использовать для концентрирования тербия. Колебания pH в пределах 3,2—5 почти не влияют на степень концентрирования. Элюирование 0,5%-ным раствором трилона Б за один колоночный цикл приводило к увеличению содержания тербия от 8 до 70% с выходом в 65%. Увеличение нагрузки по р. з. элементам более чем 6% от веса смолы приводит к снижению эффективности элюиро-

вания. Очень четко и с высоким выходом отделяется гадолиний. Эти исследователи указывают, что при элюировании 0,5%-ным раствором трилона Б при pH 3,5 и нагрузке р. з. элементов 7% от веса смолы ими из 85%-ного концентрата тербия был получен чистый тербий с выходом 70%.

Методы отделения тербия от других р. з. элементов, получение его концентратов и поведение при выделении других р. з. элементов рассматриваются также в предыдущей главе.

ДИСПОЗИЙ

Наиболее эффективным методом концентрации и очистки соединений диспрозия до разработки методов ионообменной хроматографии являлись фракционная кристаллизация броматов тяжелых р. з. элементов [126] и фракционная кристаллизация этилсульфатов [126], однако в обоих случаях не удавалось удалить последние следы гольмия.

ГОЛЬМИЙ

Осаждение феррицианидом калия. Сделана попытка применения этого метода для концентрирования гольмия при содержании в исходной смеси 20% (мол.) окиси гольмия и 80% окиси иттрия [127].

Раствор хлоридов с содержанием окислов 20 *г/л* осаждали при температуре 55°С эквивалентным половине веса окислов раствором феррицианида калия (1 *г* на 3 *мл*). Затем раствор концентрировали до содержания окислов 30 *г/л* и проводили два осаждения при температуре 40—50°С с прежними порциями ферроцианида. В результате получались четыре фракции, которые могут быть охарактеризованы следующими данными:

№ фракции	Выход в % от исходного количества	Процентное содержание гольмия
1	18	39
2	20	33
3	18	17,5
4	40	6,5

Эти данные показывали возможность успешного выделения гольмия в смеси с иттрием за довольно короткий промежуток времени.

Фракционное осаждение молочной кислотой и карбонатом аммония [128]. Попытки выделения гольмия из смеси с иттрием фракционным осаждением молочной кислотой в присутствии очень малых количеств азотной кислоты из разбавленного раствора кипячением, а также из раствора карбоната аммония нейтрализацией уксусной кислотой не дали положительных результатов.

Фракционная кристаллизация броматов [128]. Окислы р. з. элементов, подлежащие фракционированию, превращали в броматы обменом сульфатов с броматом бария. Броматы

кристаллизовали до проведения 50 кристаллизаций в трех последующих сериях. В третьей серии оказывались самарий, неодим и празеодим в менее растворимых фракциях, диспрозий и гольмий—в средней части и иттрий, эрбий, тулий—в наиболее растворимых фракциях. Наиболее растворимые фракции, в большей или меньшей степени богатые диспрозием и гольмием, разделяли на три пары и получали три новых серии, которые обозначались *A*, *B* и *C*. Серия *A* состояла из более растворимых фракций и содержала диспрозий, гольмий, иттрий и эрбий. Серия *B* была наиболее богатой диспрозием и гольмием; содержала, кроме того, менее растворимые броматы неодима и празеодима и более растворимые броматы эрбия и иттрия.

Серия *C* состояла в основном из менее растворимых броматов и содержала, кроме того, диспрозий, гольмий, тербий, неодим, празеодим, следы эрбия и иттрия. В этой серии происходила концентрация празеодима и неодима.

Каждую из этих серий фракционировали далее отдельно.

Как диспрозий, так и гольмий-броматы концентрировались в менее растворимом конце серии *A*. Их фракции время от времени удаляли из серии *A* и присоединяли к серии *B*, объединяя с фракциями, имеющими подобную окраску. Точно так же более растворимые фракции, содержащие диспрозий и гольмий, серии *C* удаляли и присоединяли к подобным фракциям серии *B*. Подобным же образом иттрий и эрбий, концентрирующиеся в более растворимом конце серии *B*, удаляли и присоединяли к аналогичным фракциям серии *A*, а фракции неодима и празеодима из менее растворимого конца серии *B* присоединяли к соответствующим фракциям серии *C*.

В результате 30 перекристаллизаций в каждой серии удавалось собрать вместе с малыми количествами других р. з. элементов большую часть гольмия и диспрозия в серии *B*, которая затем перекристаллизовывалась еще 60 раз. При этом некоторые фракции удаляли с более и менее растворимых концов серий фракционирования. В результате в средних фракциях получались смеси с атомным весом 120—105, содержащие 85% иттрия с эрбием и около 2—3% диспрозия, подобное же количество гольмия.

Для концентрирования таким образом полученного богатого гольмием материала его подвергали дополнительно 65 перекристаллизациям. В результате средние фракции 49—53 последней серии слабо-розового цвета были значительно обогащены гольмием и содержали, кроме того, эрбий и иттрий.

Плавление нитратов [128]. Попытка разделения малых количеств гольмия и больших количеств иттрия непосредственным плавлением смеси их нитратов не имела успеха. Значительную роль в разделении этих элементов данным методом играла добавка самария, который при фракционном плавлении нитратов занимал промежуточное место между гольмием и иттрием и легко удалялся из гольмия в виде двойного сульфата натрия.

Сама операция очень проста. 50 *г* окиси самария смешивали с 25 *г* окиси гольмия и иттрия и эту смесь подвергали 31 плавлению в серии. В результате довольно быстро получали очень богатые гольмием, почти не содержащие иттрия фракции. Так, если первоначальная смесь гольмия и иттрия имела атомный вес 98,6, то фракционирование сопровождалось следующим изменением фракций согласно абсорбционному спектру и атомному весу.

Фракции	3	4	5	6	7—9	10	11	12	13	14
Абсорбция	Sm	Sm	SmHo	SmHo	SmHo	SmHo	Ho	Ho	Ho	Ho
Атомный вес	—	—	—	—	—	—	154,2	—	154.68	155,32

Таким образом, использование данного метода приводило к относительно быстрой концентрации гольмия.

Непосредственное частичное разложение нитратов иттрия и гольмия с содержанием гольмия около 20%, полученных фракционной кристаллизацией 120 *г* броматов, с успехом применялось для выделения чистых соединений гольмия. Нитраты иттрия и гольмия в этом случае плавили при температуре 250—255°С до частичного разложения в течение 1,5—2 часов. Сплавленную массу охлаждали и обрабатывали достаточным количеством воды так, чтобы она полностью растворилась при кипении, образуя прозрачный раствор. При охлаждении этого раствора выкристаллизовывался основной нитрат менее электроположительного элемента — гольмия. Повторение таким образом операции более 190 раз приводило к получению чистой окиси гольмия, свободной от иттрия и диспрозия, что доказывалось как постоянством атомного веса, так и постоянством магнитной восприимчивости [129].

Фракционный гидролиз фталатов [27] смесей гольмия, богатых иттрием.

Гидролиз производился в шесть приемов с повышением температуры от 30 до 90°С, причем содержание гольмия повышалось с 12% в исходной смеси до 25,4%.

Фракционное осаждение нитритом натрия смесей гольмия, богатых иттрием, успешно может проводиться в разбавленных растворах нитратов. Препарат гольмия при этом обогащается в 2,5 раза. Метод рекомендовался для разделения смесей гольмия, диспрозия, празеодима, неодима, иттрия и тербия. Однако полного удаления диспрозия из гольмия не достигалось [27].

Элюирование трилоном Б. По Андреевой, Лищенко, Бреденфельд и Рождественской [201], растворы трилона Б при элюировании в колонне, заполненной смолой СДВ-3, величиной зерна 0,25 *мм*, при скорости элюирования 0,6 *см/мин*, не обнаруживают селективности по отношению к кассиопею, иттербию, тулию и эрбию. В то же время при элюировании на колоннах длиной 1,5 *м* и диаметром 1,8 *см* с помощью 1%-ного раствора трилона Б с pH 3—3,2, при нагрузке на смолу 10% получается чистый гольмий в два колоночных цикла при содержании в исходном концентрате гольмия 20% и три или более колоночных цикла при меньшем содержании.

ЭРБИЙ

Осаждение ферроцианидом калия. Этот метод применялся для удаления из эрбия небольших количеств иттрия, которым он зачастую бывает загрязнен. Очистка эрбия в этом случае производилась по одному из следующих методов работы.

1) Раствор нитрата эрбия смешивали с таким количеством свободной азотной кислоты и концентрированным раствором ферроцианида калия, чтобы осаждение осадка происходило медленно. В этом случае осадок имел кристаллическую структуру и хорошо отфильтровывался. Фракционирование производили так, что получали сперва три ферроцианидных осадка и маточный раствор. Три эрбий-ферроцианидных осадка превращали в нитрат эрбия и осаждали ферроцианидом калия на половину.

Маточные растворы в зависимости от обстоятельств работы объединяли с соответствующими растворами нитрата эрбия, полученными из ферроцианидных осадков, осаждали ферроцианидом калия и т. д. При пяти сериях ферроцианидного осаждения по 4—5 фракций получался при таком методе работы почти количественный выход эрбия, совершенно свободного от иттрия.

Переведение ферроцианидного осадка в раствор производилось путем обработки разбавленной щелочью, в результате чего бо́льшая часть ферроцианид-иона переходила в раствор, и происходило образование осадка, содержащего небольшие количества ферроцианид-иона. Его отделяли от раствора, переносили в фарфоровую чашку и нагревали с разбавленной азотной кислотой. Горячий раствор осаждали щавелевой кислотой, осадок после длительного стояния отсасывали, прокаливали, окислы растворяли в разбавленной азотной кислоте и после отфильтрования нерастворившейся окиси железа осаждали оксалат вторично [130].

2) Раствор хлоридов эрбия и иттрия в 3 *N* соляной кислоте с содержанием 2% окисей и 10% хлористого аммония смешивали при комнатной температуре достаточно медленно при энергичном перемешивании с 20%-ным раствором ферроцианида калия (рассчитанным на тригидрат) из расчета, чтобы осадилось около половины содержащегося в растворе эрбия и иттрия. Экспериментально установлено, что около 15 *мл* 20%-ного раствора ферроцианида калия эквивалентно 1 *г* окисей для смеси, содержащей 80—100% окиси эрбия, или 20 *мл* для смесей с меньшей концентрацией эрбия.

Образование осадка начиналось только после полного прибавления всего раствора ферроцианида калия и заканчивалось лишь после нескольких часов, его отфильтровывали с помощью воронки Бюхнера через плотный фильтр.

Ферроцианидные осадки переводили в раствор кипячением с 50%-ным раствором едкого натрия, отфильтровыванием осадка, его прокаливанием, растворением в соляной кислоте, двойным переосаждением щавелевой кислотой, прокаливанием оксалатов до окисей и растворением последних в соляной кислоте.

Порядок фракционирования совершенно аналогичен таковому при получении иттрия (стр. 378 [131]).

Осаждение феррицианидом калия. Метод был применен для выделения эрбия из смеси окислов, содержащих до

50% эрбия и полученных предварительным фракционированием другими способами.

Нейтральный раствор хлоридов с содержанием окисей 100 *г/л* фракционировали осаждением раствором феррицианидом калия (условия осаждения см. стр. 378) по общепринятому порядку получения шести первичных фракций.

Изменение состава этих фракций характеризовалось следующими данными [127].

№ Фракции	Выход от общего количества, %	Процентное содержание окиси эрбия	Атомный вес
1	17	80	141
2	14	75	134
3	13	67	128
4	11	60	123
5	18	45	113
6	26	17	97

Результаты 27 осаждений приводятся на схеме [27] (рис. 107), где цифры в скобках соответствуют весу фракции в *г*, другие цифры показывают атомный процент эрбия в смеси с атомами других р. з. элементов.

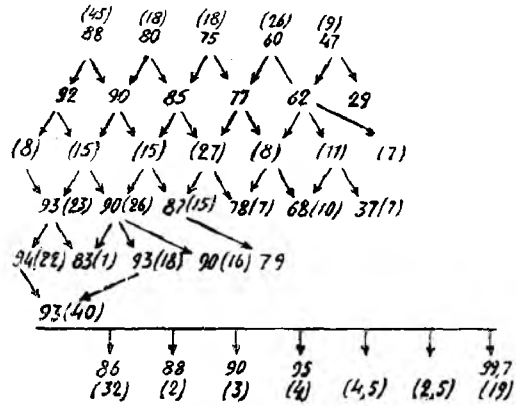


Рис. 107. Схема фракционного разделения феррицианидом калия.

Для окончательной очистки сырой материал (с содержанием 93% атом. эрбия) из раствора, содержащего окислов 25—40 *г/л*, должен осаждаться избытком раствора феррицианида калия (1 *г* в 3 *мл*) в течение 5—6 часов при температуре 40—50°С и

перемешивании. Маточные растворы при этом могут содержать окислов около 2 *г/л*. Шесть таких осаждений (на схеме показаны горизонтально со стрелками) уменьшают выход на 50%, но снижают содержание иттрия до 0,32% атом.

Осаждение кобальтицианидом калия. Окислы, богатые эрбием (25 *г*), растворяли в соляной кислоте, разбавляли до 800 *мл* и осаждали при кипении и энергичном перемешивании медленным прибавлением раствора кобальтицианида калия. Отбирались две фракции, которые переводились в окислы (как при иттрии, стр. 379). Окислы затем снова растворяли и подвергали дополнительному фракционированию. Фракцию 1 разделяли на фракции 3, 4 и 5, а фракцию 2 — на фракции 6 и 7.

Изменение состава фракций характеризовалось следующими данными:

№ фракции	1	2	3	4	5	6
Атомный вес	112,2	107,1	—	100,3	89,8	—

Цвет получающихся окислов (переведение кобальтицианидов в окислы см. стр. 379) изменялся от розового до бледно-розового. Наименее растворимая фракция обладает наиболее темной окраской, поэтому окислы фракции 7, как более растворимой, были наиболее бледно окрашены. Метод эффективен и быстр в выполнении [19, 132].

Осаждение в виде основного нитрата [21]. Метод основан на растворимости основных нитратов в горячих концентрированных растворах нитратов в большей степени, чем в разбавленных или холодных растворах. При содержании больших количеств эрбия и соседних с ним р. з. элементов в смеси с иттрием образование основных нитратов сопровождается осаждением осадка, нерастворяющегося в растворе при кипячении. Лучшие результаты разделения этим методом наблюдались, однако, при полном растворении основных нитратов в избытке раствора нитратов, что достигалось обработкой растворов нитратов раствором едкого натра.

В случаях, когда раствор нитрата иттрия содержит малые количества эрбия, его нагревали до кипения, осторожно обрабатывали довольно концентрированным раствором едкого натра и продолжали кипятить. Осаждающаяся в начале гидроокись иттрия вскоре снова растворялась, после чего прибавление едкого натра продолжали, причем наблюдалось выделение кристаллов.

Содержимое оставляли на 12 часов в спокойном состоянии. Основные нитраты при этом находились на дне сосуда. Они образуют иголочкообразные кристаллы, расположенные радиально по направлениям к центру. Этот осадок отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве азотной кислоты, раствор нагревали до кипения и обрабатывали раствором едкого натра, как

указано выше. Выделившийся из раствора основной нитрат снова растворяли в азотной кислоте, и операция повторялась.

Этот метод давал хорошие результаты при отделении эрбия от иттрия и гольмия.

Комбинированные методы очистки

Соединения эрбия, загрязненные небольшими количествами других тяжелых р. з. элементов, освобождали сначала от основных количеств гольмия фракционной кристаллизацией броматов, причем основные количества эрбия составляли средние фракции. Броматы этих фракций затем превращали в нитрат и после добавки нитрата кадмия и нитрата аммония осаждали эрбий аммиаком. При этом в головной фракции удалялись слабоосновные р. з. элементы — кассиопей, иттербий и тулий, с конечными щелоками, состоящими в основном из эрбия, уходил иттрий и немного гольмий и тулий. Для полного освобождения средних фракций от гольмия и тулия используется повторное фракционирование в виде бромата. Полное освобождение от иттрия достигалось фракционным осаждением ферроцианидом. В результате этой комбинированной очистки получалась окись эрбия, в которой спектрально отсутствовали иттрий и гольмий, но обнаруживались следы тулия [132].

Исследование фракционной кристаллизации оксалатов из солянокислых растворов, полученных кипячением оксалатов с соляной кислотой, с целью выделения эрбия из смеси с иттрием и иттербием не дало положительных результатов. Неэффективными при получении соединений эрбия оказались также методы частичного разложения нитратов и удаления иттербия амальгамой натрия. Лучшие результаты были получены при фракционном осаждении аммиаком, барботируемым через раствор смеси нитратов, в виде аммиачно-воздушной смеси (см. стр. 231—232) [186].

Остальные общие методы выделения соединений эрбия описаны в предыдущей главе.

ТУЛИЙ

Одним из более эффективных методов освобождения тулия от иттербия является электровосстановление с ртутным катодом. Методика работы аналогична получению соединений кассиопея, описанному на стр. 431. Из материала, содержащего от нескольких процентов до 40% тулия, этим методом удавалось получить окись тулия, загрязненную 3% окиси иттербия и 4% окиси кассиопея [134]. Кроме того, удаление иттербия может быть выполнено успешно также с помощью амальгамы натрия аналогично описанному на стр. 428 методу отделения иттербия от кассиопея [133].

Выделение тулия ионным обменом описано на стр. 311 и 313.

Электролитическое осаждение в виде сульфата иттербия [134]

Смесь окислов, свободных от р. з. элементов, которые способны к образованию амальгам, превращают испарением с серной кислотой в сульфаты и растворяют в воде. Электролитом служит раствор сульфатов 120 *г/л* и серной кислоты (1,84) 50 *г/л*. Электролиз производят в стеклянном стакане, на дно которого слоем в 1 *см* наливают дважды дистиллированную чистую ртуть, соединяемую никелевым контактом с отрицательным полюсом источника тока. В качестве анода служит угольная палочка, помещенная в заполненную разбавленной серной кислотой глиняную ячейку. Для перемешивания ртути и раствора устанавливают механическую мешалку. Стакан охлаждают проточной водой для поддержания температуры электролита около 20°С. Электролиз проводят при напряжении 72 *в* и плотности тока 0,05 *а/см*^{2} (при диаметре стакана в 10 *см* около 4—4,5 *а*). Через несколько минут после начала электролиза электролит приобретает зеленую окраску, что указывает на наличие восстановления. После 2—3 часов катод покрывается слоем осадка сульфата иттербия (2), высотой в 2—3 *см*. Электролиз прекращают, так как после этого резко снижается выход по току на катоде и дальнейшего восстановления не происходит. По прекращении электролиза осадок тотчас отфильтровывают через воронку Бюхнера и промывают водой, свободной от кислорода. Необходимо иметь в виду, что осадок сульфата иттербия (2) под водой, содержащей кислород, окисляется быстрее, чем на воздухе. Осадок сульфата иттербия (2) растворяют в разбавленной азотной кислоте и после нейтрализации аммиаком осаждают щавелевой кислотой. Оксалат прокаливанием превращают в окись.

Если при электролизе осадка не образуется, то осаждение вызывается с помощью сульфата стронция. В таком случае к 0,5%-ному раствору по серной кислоте прибавляют 3 *г* $SrCO_3$ (карбоната стронция), который образует сульфат стронция, точно нейтрализуя серную кислоту. После добавки карбоната стронция, которую осуществляют в три приема, электролиз продолжают в течение часа; общая продолжительность электролиза составляет 4—5 часов. По прекращении электролиза осадок отфильтровывают и промывают. Для выделения иттербия, который глубоко входит в кристаллическую решетку сульфата стронция, прокаливают осадок на воздухе, причем иттербий переходит в трехвалентную ступень и теряет структурную связь с носителем. Прокаленный осадок дигерируют на водяной бане концентрированной соляной кислотой, растворяющей окись иттербия и немного сульфата стронция. Последний удаляется после нейтрализации кислоты разбавленной серной кислотой при 12-часовом стоянии на холоду. Из фильтрата выделяют оксалат иттербия, который несколько загрязнен стронцием, поэтому подвергается дополнительной очистке.

При работе этим способом из 96% окиси иттербия выделяются чистые соединения иттербия. Из смеси кассиопея и иттербия с содержанием 66% иттербия при единичном электролизе выделяется 98%-ный сульфат двухвалентного иттербия, при вторичном электролизе которого получается чистый сульфат иттербия (2), содержащий не более 0,1% других р. з. элементов. Содержание окиси иттербия 8—12 *г/л* раствора соответствует приблизительно растворимости сульфата двухвалентного иттербия и требует добавки сульфата стронция. При аналогичных условиях может быть проведено отделение иттербия от сопутствующих эрбия и тулия [89, 135], а также получение 98%-ных соединений иттербия из смеси р. з. элементов, содержащей окиси иттербия лишь 2%.

Для проведения электролиза анодное пространство, отделенное от катодного пространства, заполняют 0,05 *N* соляной кислотой. В катодное пространство помещают раствор соли иттербия и серной кислоты. Электролиз продолжают 110 часов при плотности тока 0,025 *а/см*^{2} и разности потенциалов 110 *в*. Выделившийся сульфат иттербия (2) отфильтровывают и промывают горячей водой. Осадок растворяют в азотной кислоте, причем происходит выделение окислов азота, что указывает на процесс окисления. Выделение иттербия из раствора производят осаждением в виде оксалата, который прокаливанием превращают в окись.

Небольшим видоизменением этого метода является проведение электролиза для отделения тулия и кассиопея от иттербия в аппарате, представленном на рис. 106 [89, 136].

Электролитическая ванна имела нейтральную реакцию. Она состояла из одного сосуда, в который был погружен анод из платиновой жести, расположенной в загнутой стеклянной трубке. Такая конструкция позволяет уменьшить внутреннее сопротивление системы, исключает ряд вредных явлений и поэтому является наиболее рациональной. Электролиз проводился при напряжении между клеммами 30—40 *в*, плотности тока на катоде 0,2—0,4 *а/см*^{2} и температуре 40—60°С.

Видоизменением указанного метода является проведение электролиза в растворах сульфата натрия [137]. Операцию в этом случае производят при заполнении анодного пространства насыщенным раствором сульфата натрия, катодного пространства — раствором сульфата натрия в присутствии 1—2 *N* серной кислоты. Электролиз проводят при напряжении 110 *в* и плотности тока 0,16 *а/см*^{2}. При электролизе таким образом могут быть выделены 90% наличного в растворе иттербия.

Скляренко, Краузе, Морозова [206], изучая оптимальные условия выделения иттербия, установили, что благоприятным условиям соответствует концентрация иттербия в растворе ~100 *г/л* (в пересчете на окись), концентрация свободной серной кислоты 45—50 *г/л*, температура 5—9°С и катодная плотность тока 0,4—0,5 *а/см*^{2}. При этих условиях могут быть получены спектрально чистые соединения иттербия с 75%-ным выходом.

Выделение в виде амальгамы

Получение амальгам иттербия производится электролизом с ртутным катодом и обменом амальгам щелочных металлов. Последний способ согласно новейшим исследованиям более эффективен, чем первый.

Электролиз с ртутным катодом. Первоначально окись иттербия (при исследовании метода — 1 *г* окиси иттербия содержащей 5% окиси кассиопея) растворяли в соляной кислоте, осаждали карбонатом калия и отфильтрованный осадок растворяли в уксусной кислоте (окись может быть переведена в ацетат непосредственным растворением в уксусной кислоте). Раствор ацетата смешивали со слабощелочным раствором 8 *г* цитрата калия и разбавляли его до 80 *мл*. Смесь подвергали электролизу с ртутным катодом и платиновым анодом при 30—35°С, напряжении 8 *в* и силе тока 2 *а* (0,06 *а/см*^{2}).

Для уменьшения окисления до минимума пропускали ток углекислого газа и непрерывно перемешивали раствор. Продолжали электролиз в течение двух часов и амальгаму, полученную в результате электролиза, промывали водой. Затем ее обрабатывали соляной кислотой, образующийся желто-зеленый раствор при смачивании лакмусовой бумаги вызывал ее побледнение и содержал двухлористый иттербий. Для получения окиси иттербия раствор двухлористого иттербия окисляли до треххлористого иттербия и осаждали в виде оксалата, который прокаливанием переводили в окись [112]. Довольно успешно метод был использован для выделения иттербия из смеси тяжелых р. з. элементов [102, 138].

Систематическое исследование влияния таких факторов, как кислотность среды, температура электролита, соотношение между количествами лимоннокислого калия и иттербия, проведено Рябчиковым и Строгановой [202].

Они рассматривают следующее возможное влияние указанных факторов на отдельные стадии процесса электролитического получения амальгамы иттербия. Прежде всего при введении лимоннокислого калия в раствор ацетата иттербия происходит образование комплекса [205]:

$$Yb^{3+} + 3K^+ + 2Cit^{3-} \rightleftarrows K_3[Yb(Cit)_2], \qquad (а)$$

который диссоциирует в соответствии с равновесиями:

$$K_3[Yb(Cit)_2] \rightleftarrows 3K^+ + [Yb(Cit)_2]^{3-} \qquad (б)$$

$$[Yb(Cit)_2]^{3-} \rightleftarrows Yb^{3+} + Cit^{3-} \qquad (в)$$

Далее при прохождении тока через раствор происходит восстановление иттербия (3) до образования амальгамы.

$$Yb^{3+} + e \rightleftarrows Yb^{2+} \qquad (г)$$

$$Yb^{2+} + 2e \rightleftarrows Yb\ в\ амальг. \qquad (д)$$

Согласно уравнению (г) и (д) при достаточном потенциале процесс образования амальгамы зависит только от концентрации свободного трехвалентного иона иттербия в растворе, которая, прежде всего, определяется концентрацией лимонной кислоты. Для обеспечения наибольшего выхода они считают, что необходимы:

а) максимальная исходная концентрация иттербия в растворе (определяющим моментом является растворимость ацетата иттербия);

б) минимальная концентрация цитрата калия, так как увеличение концентрации цитрат-иона в растворе должно приводить к уменьшению концентрации иона иттербия (3) [уравнение (а)].

Повышение температуры должно сдвигать равновесие (в) в правую сторону и одновременно способствовать разложению амальгамы иттербия. Влияние кислотности раствора связано прежде всего с вторичными процессами, которые протекают в системе. Увеличение концентрации ионов водорода способствует распаду ацидокомплексного иона и тем самым повышает концентрацию ионов иттербия (3) в растворе. В то же время амальгама иттербия реагирует с ионом водорода:

$$Yb^{\circ}_{амальг.} + 6H^{+} \rightleftarrows 2Yb^{3+} + 3H_2.$$

Таким образом, увеличение концентрации ионов водорода в растворе производит два противоположных действия.

Кроме всего сказанного, следует иметь в виду, что концентрация ионов гидроксила в растворе не должна превышать величины, определяемой произведением растворимости гидроокиси. Наконец, на устойчивость амальгамы иттербия благоприятно действует увеличение концентрации ионов гидроксила.

В результате экспериментальной проверки высказанных положений указанные исследователи установили, что при выделении иттербия из цитрато-ацетатного раствора смеси р. з. элементов электролизом на ртутном катоде максимальный выход имеет место при pH 5,5—6, катодной плотности тока 0,5 *а/см²*, температуре +5°С, молярном соотношении окиси иттербия к среднему цитрату калия 1:2, и концентрации исходного раствора по иттербию не ниже 1%. Изменения этих оптимальных значений в ту и другую сторону приводят к снижению выхода.

Эти оптимальные условия выделения иттербия из ацетато-цитратных растворов несколько отличаются от указаний Скляренко, Краузе и Морозовой [206], которые предлагают выделять иттербий при условиях:

а) молярное соотношение цитрата калия и ацетата иттербия 1 : 1;

б) концентрация иттербия (при пересчете на окись) в растворе 25—26 *г/л*;

в) pH раствора 7,2—7,9;

г) катодная плотность тока 0,1—0,2 *а/см²*;

д) температура электролита 28—30°С.

Следовательно, в литературе еще нет твердых однозначных рекомендаций условий выделения катодным восстановлением иттербия, и некоторые спорные вопросы требуют его дальнейшего исследования.

Электролиз с катодом из амальгамированного свинца [113]. Вместо ртутного катода при электролизе с успехом может быть использован катод из амальгамированного свинца. Основным условием при применении такого типа катода является абсолютная чистота свинца (99,995%) и отсутствие в электролите тяжелых металлов. Присутствие тяжелых металлов в растворе при восстановлении вызывает потемнение раствора, уменьшает выход осадка сульфата иттербия (2) вследствие каталитического окисления его в присутствии загрязнений. Восстановление в конце операции идет очень медленно и прекращается при содержании окиси иттербия 10—15 *г/л*.

Метод был использован для выделения окиси иттербия из норвежского гадолинита. 8,6 *кг* окислов р. з. элементов переводили в хлориды и к раствору хлоридов в течение месяца было прибавлено 50 *кг* сульфата натрия. Образующийся осадок время от времени удаляли до тех пор, пока в растворе останутся лишь эрбий, тулий, иттербий и кассиопей, которые превращали в нитраты. Удаление эрбия производилось комбинированием осаждения основных нитратов сначала при прибавлении едкого натрия и затем плавлением нитратов. Наименее основные фракции бесцветного материала были использованы в качестве исходного материала для получения чистой окиси иттербия. Сырую окись превращали в концентрированный раствор сульфатов, которые выделяли прибавлением спирта.

Электролиз проводился с использованием в качестве анода свинцовой трубки диаметром 13 *мм* и высотой 15 *см* и в качестве катода — свинцовой амальгамированной чистой ртутью чашечки, сделанной из плитки 100×45 *мм* чистого свинца. Электролит в течение всего электролиза охлаждался с помощью свинцового холодильника как в катодном, так и анодном пространстве. Анодное пространство заполняли разбавленной серной кислотой и соединяли мостиком с катодным пространством, вмещающим раствор сульфатов иттербия, тулия и кассиопея в насыщенном растворе сульфата натрия. Нормальность кислоты в растворе колебалась в пределах 2—0,5. Электролиз проводили при напряжении 100 *в* и катодной плотности тока 0,3 *а/см*^{2}. Осадок сульфата иттербия (2) появлялся в течение первых десяти минут, а электровосстановление — в 2—3 часа. В результате четырехкратного повторения электровосстановления была получена чистая окись иттербия с выходом в 200 *г*.

Восстановление амальгамой натрия. Очистка [133]. Окись иттербия (97%), получающуюся трех- или четырехкратным осаждением в виде двухвалентного иттербия [113] (см. стр. 424), растворяют в уксусной кислоте на водяной бане в течение нескольких часов и раствор оставляют для кристаллизации. Выкристаллизовавшиеся ацетаты (270 *г*) растворяют в 125 раз большем по весу количестве кипящей воды и обрабатывают в горячем состоянии амальгамой натрия. Тотчас появляется окраска раствора благодаря восстановлению трехвалентного иттербия в двухвалентный и, пока раствор остается нейтральным, обильно выделяется водород, выделение которого естественно замедляется при наличии щелочной среды (pH 8—9). Благодаря тонко-

раздробленной ртути образуется черная гидроокись, раствор становится зеленым и наконец обесцвечивается. Прибавление уксусной кислоты способствует сохранению желтой окраски и препятствует образованию гидроокиси, но реакция протекает менее энергично, чем в случае раствора со слабой щелочной реакцией (pH 8—9).

При употреблении амальгамы, содержащей 125% металлического натрия от количества, рассчитанного по реакции:

$$Yb^{3+} + 3Na^{\circ} = Yb^{\circ} + 3Na^{+},$$

получается 98%-ный переход иттербия в амальгаму. Обмен между натрием и иттербием в ртути протекает легко с выделением незначительного количества тепла. При энергичном встряхивании реакция заканчивается в две минуты. Амальгаму затем промывают водой и смешивают с теоретическим количеством разбавленной соляной кислоты, чтобы разложить избыток амальгамы натрия. Затем прибавляют избыток соляной кислоты и встряхивают раствор до образования каломели. Раствор хлорида фильтруют и упаривают до сиропообразного состояния, отфильтровывают выкристаллизовавшийся хлорид натрия, раствор хлорида иттербия разбавляют, осаждают оксалат иттербия, который прокаливают до окиси [133]. См. также при кассиопее, стр. 431 [139].

Таким образом в основу метода положена суммарная реакция:

$$Yb(CH_3COO)_3 + 3\ Na\text{-}амальгама = 3\,CH_3COONa + Yb\text{-}амальгама,$$

которая протекает в две стадии,

$$Yb(CH_3COO)_3 + Na\text{-}амальгама = Yb(CH_3COO)_2 + CH_3COONa + n\,Hg,$$

$$Yb(CH_3COO)_2 + 2\,Na\text{-}амальгама = Yb\text{-}амальгама + 2CH_3COONa,$$

так как появление зеленой окраски раствора характерно для иттербия (2).

Кроме того, для кислых растворов может иметь место разложение амальгамы натрия:

$$2\,CH_3COOH + 2\,Na\text{-}амальгама = 2\,CH_3COONa + H_2 + n\,Hg$$

и окисление восстановленного иттербия:

$$2\,Yb^{2+} + 2\,H^{+} = 2Yb^{3+} + H_2,$$

$$2\,Yb + 6\,CH_3COOH = 2\,Yb(CH_3COO)_3 + 3\,H_2.$$

В нейтральных растворах возможно также разложение воды

$$2\,H_2O + 2\,Na\text{-}амальгама = 2NaOH + H_2 + n\,Hg.$$

Если обратить внимание на представленные уравнения, то можно видеть, что извлечение иттербия из ацетатных растворов зави-

сит от таких факторов, как pH раствора, концентрация иттербия в растворе, концентрация амальгамы натрия и т. д. Исследуя влияние указанных факторов, Скляренко, Краузе и Морозова [206] пришли к выводу, что оптимальными условиями являются: концентрация иттербия в растворе (окиси) 28—31 *г/л*, концентрация натрия в амальгаме 0,17—0,3% (вес), pH раствора 4,5—5, количество натрия 100—110% от теоретически необходимого и время взаимодействия амальгамы с раствором 1 мин. Кроме того, целесообразно вводить амальгаму натрия порциями и сохранять период взаимодействия амальгамы с раствором, равным 1 мин. При выполнении этих условий был получен в результате 7—8-кратной обработки 98%-ный выход иттербия.

Исследование по сравнению эффективности восстановления иттербия в растворах различных солей амальгамой натрия показало, что в зависимости от аниона соли эффективность восстановления изменяется довольно сильно. Как можно видеть на рис. 108, более

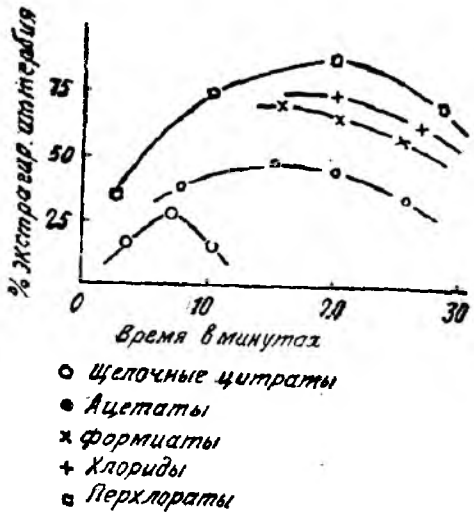


Рис. 108. Экстракция иттербия в присутствии различных анионов.

эффективно восстанавливаются перхлораты, затем хлориды, формиаты, ацетаты и менее—щелочные цитраты, то есть эффективность восстановления пропорциональна тенденции аниона к образованию ацидокомплекса с иттербием в разбавленных растворах.

Однако более концентрированные растворы ацетатов предпочтительнее, так как в присутствии хлоридов и перхлоратов образуются устойчивые, включающиеся в амальгаму примеси. Такие ионы, как нитрат-ион, при восстановлении амальгамой натрия должны отсутствовать. Лучшие результаты получаются при pH в пределах 4—6. Для получения иттербия, свободного от натрия, лучше всего конечное осаждение проводить янтарнокислым аммонием [139].

Остальные методы выделения соединений иттербия рассмотрены в предыдущей главе.

КАССИОПЕЙ

Первоначальное выделение этого элемента было произведено кристаллизацией его смеси с иттербием в виде двойного аммоний-оксалата (см. стр. 242, 243) [140—142].

Отделение от иттербия довольно быстро производится при катодном восстановлении однонормальных сернокислых растворов (120 *г* сульфатов р. з. элементов в литре раствора) сульфата иттербия (3) до сульфата иттербия (2), который осаждается в виде зеленовато-серого осадка. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Промывные воды, содержащие большое количество сульфата иттербия (2), употребляют для растворения новых порций сульфатов. Собранный осадок повторно очищают электролизом, для чего его растворяют в разбавленной серной кислоте, смешанной с небольшим количеством перекиси водорода. Таким образом получают новый электролит, идущий на получение чистых соединений иттербия.

Фильтрат от осадка сульфата двухвалентного иттербия испаряют на водяной бане до небольшого объема, причем дополнительно осаждается большая часть сульфатов, их отсасывают и избыточную серную кислоту употребляют для подкисления новой порции. Сульфаты обезвоживают и растворяют в холодной воде и электролиз повторяют с глиняной ячейкой, заполненной слабоподкисленной водой. Благодаря большой концентрации р. з. элементов при этом возможно осаждение образующегося сульфата двухвалентного иттербия. В заключение электролиз проводят с сульфатом стронция, повторив эту операцию дважды, как указано на стр. 424.

Практически при десятикратном повторении электролиза можно достичь границы удаления иттербия. В результате получается окись кассиопея с содержанием в виде загрязнений 1% окиси тулия и 9% окиси иттербия [134].

Отделение от окиси иттербия электролизом с катодом из амальгамированного свинца. Основное удаление иттербия производится, как описано на стр. 428. В результате получается раствор с содержанием окиси иттербия 10—15 *г/л*. Этот раствор подвергается дополнительному восстановлению в модифицированной электролитной ячейке, в качестве которой используется пористый гончарный сосуд со вставленным в него пергаментным мешочком (70×20 *мл*) [113].

Отделение от иттербия с помощью амальгамы натрия. Очистка. Соединение кассиопея, загрязненное тулием и иттербием, превращают в ацетат и 11,75 *г* этого ацетата растворяют в 15 *мл* кипящей воды. Полученный раствор обрабатывают амальгамой натрия (0,25 *г* натрия в 7 *мл* ртути), в делительной воронке повторяют обработку четыре раза. В течение восстановления каждый раз прибавляют 2 *мл* ледяной уксусной кислоты. При обработке амальгамы выделяется водород, и раствор приобретает

зеленую окраску, которая при каждой повторной обработке усиливается. Затем полученную амальгаму встряхивают с 2 *N* соляной кислотой до образования каломели, смешивают раствор с щелочью и собирают осевшую гидроокись иттербия. Из раствора в течение 12 часов кристаллизуют ацетат кассиопея, маточный раствор декантируют, разбавляют, делают щелочным, образующуюся гидроокись отфильтровывают и растворяют в 1 *мл* ледяной уксусной кислоты.

Полученный раствор ацетата кассиопея присоединяют к кристаллам ацетата кассиопея и при кипении получают 20 *мл* раствора, который в горячем состоянии повторно обрабатывают 0,25 *г* металлического натрия в 7 *мл* ртути и операцию продолжают, как указано выше. Если присутствует самарий, то он удаляется одновременно с иттербием, однако его удаление требует вместо трех обработок раствора ацетата амальгамой натрия около шести обработок [133].

Успешность выполнения разделения этим методом иттербия от кассиопея и тулия подтверждается исследованиями последнего двадцатилетия. Смесь окислов, богатых кассиопеем и тулием, переводилась в ацетаты растворением в течение нескольких дней в разбавленной уксусной кислоте на водяной бане. Приблизительно насыщенные растворы ацетатов встряхивались 3—11 раз с порциями от 0,1 до 0,8%-ной амальгамы натрия в делительной воронке в течение 1—10 мин. Для сохранения приблизительно постоянства pH раствора прибавлялась периодически уксусная кислота. Количество употребляемого металлического натрия каждый раз превышало на 100—300% эквивалентное количество присутствующего иттербия.

Результаты ряда опытов, выполненных по данной методике, приведены в табл. 45. Они показывают, что разделение эффективно как при среднем, так и при большом содержании иттербия на-

Таблица 45

Удаление иттербия из смеси с кассиопеем и тулием

г Me_2O_3		Число экстракций	Состав в % окиси					
			Tu_2O_3		Yb_2O_3		Cp_2O_3	
в исходном веществе	в остатке		первоначальный	конечный	первоначальный	конечный	первоначальный	конечный
11,2	1,52	5	1	9	36	0,2	63	91
74,3	10,0	11	1	4	61	0,3	37	95
11,6	0,65	5	1	17	87	4	12	81
18,6	3,13	4	3	20	75	6	22	74
39,1	2,61	8	6	55	87	5	7	40
4,6	1,32	5	26	88	65	4	—	—
14,4	7,04	3	47	88	45	1	—	—

ряду с тулием и кассиопеем. Далее, увеличение содержания тулия снижает эффективность удаления иттербия.

Общие методы выделения кассиопея рассмотрены в предыдущей главе.

ОБЩИЙ ХОД ПРЕПАРАТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ [144, 145]

Солянокислый или азотнокислый раствор смеси р. з. элементов, свободный от тория, окисляют гипохлоритом натрия с прибавлением едкого натра. В результате образуется осадок, который отфильтровывают и промывают водой. Полученный осадок I состоит в основном из цериигидроокиси, фильтрат I содержит ионы всех р. з. элементов, исключая церий.

Осадок I растворяют в смеси перекиси водорода с азотной кислотой (раствор I *а*), и если имеется спектр поглощения неодима и празеодима — операцию повторяют. При отсутствии спектра поглощения неодима и празеодима для очистки соединений церия полученный раствор I*а* подвергают фракционной кристаллизации в виде двойного магний-церонитрата. Осуществление этой операции приводит к получению чистых соединений церия.

К фильтрату I прибавляют нитрат кадмия, нитрат аммония и аммиак. Осадок отфильтровывают и операцию повторяют до тех пор, пока в фильтрате не исчезнут линии поглощения неодима и празеодима. Получается осадок II, который освобождают от фильтрата II фильтрованием. Осадок II состоит из гидроокисей р. з. элементов, исключая церий и лантан.

Фильтрат II содержит лантан. Для выделения из него лантана осаждают ион кадмия сероводородом, осадок сульфида кадмия отфильтровывают и отбрасывают. В фильтрате от сульфида кадмия ион лантана очищают фракционной кристаллизацией в виде двойного магний-лантанинитрата. Проведение последней операции приводит к получению чистых соединений лантана.

Осадок II растворяют в азотной кислоте и прибавлением нитрата аммония и аммиака фракционно осаждают небольшие количества гидроокисей р. з. элементов. Этой операцией достигается получение головной фракции (бесцветный осадок гидроокисей кассиопея и иттербия; возможно тория и скандия), средней фракции (гидроокиси тулия, гольмия, эрбия, иттрия, диспрозия, тербия, гадолиния и немного самария, которые составляют фракции тяжелых р. з. элементов) и конечных фракций (празеодима, неодима, европия, самария и немного лантана и гадолиния; возможно также иттрия).

Рассмотрим сначала операцию разделения р. з. элементов конечных фракций, которую проводят методом фракционной кристаллизации двойных нитратов магния. В результате получают головные фракции I, средние фракции I и конечные фракции I.

Головные фракции I — зеленого цвета растворы. Содержат лантан и празеодим, неодим отсутствует. Для удаления лантана применяют метод основного осаждения, используемый при обработке фильтрата II. Конечный осадок содержит чистую гидроокись празеодима.

Средние фракции I — розового цвета растворы. Содержат неодим, немного самария и празеодим. Для получения из них чистых соединений неодима фракционную кристаллизацию методом двойных нитратов магния продолжают.

Конечные фракции I — желтого цвета растворы, содержащие самарий, европий и немного неодима и гадолиния, — подвергают дальнейшему фракционированию в виде двойных нитратов магния. Таким образом получают головные фракции, содержащие в основном самарий, и фракции, содержащие европий, самарий и немного гадолиния. Последние фракции переводят в сульфаты, которые подвергают электролизу. При электролизе получается осадок сульфата европия (2), содержащий немного гадолиния и раствор самария с небольшим содержанием европия и гадолиния, который присоединяют к головным фракциям, содержащим в основном самарий. Осадок сульфата европия растворяют в азотной кислоте, восстанавливают цинком и прибавляют концентрированной соляной кислоты для осаждения дихлорида европия, из которого получают чистые соединения трехвалентного европия. В основной фракции, содержащей главным образом самарий, продолжают фракционную кристаллизацию методом двойных нитратов магния до получения чистых соединений самария.

Осадки смеси, в основном гидроокисей фракций тяжелых р. з. элементов и немного гидроокисей легких р. з. элементов, растворяют в разбавленной азотной кислоте, к теплому раствору прибавляют порошкообразный сульфат натрия, хорошо размешивают и продолжают прибавление сульфата натрия до полного исчезновения сильных линий поглощения неодима. Осадок III, содержащий сульфаты легких р. з. элементов, прибавляют к первоначальной смеси. Фильтрат III от осадка III, содержащий тяжелые р. з. элементы, нейтрализуют, нагревают, чтобы он стал теплым, и прибавляют к нему теплый концентрированный раствор феррицианида калия до тех пор, пока не исчезнут линии абсорбции гольмия и эрбия. При этом получается осадок IV, содержащий ферриционаиды тяжелых р. з. элементов и немного иттрия, и фильтрат IV.

К фильтрату IV, содержащему иттрий, прибавляют едкий натр, осадок гидроокиси иттрия растворяют в азотной или соляной кислоте и проверяют по спектру абсорбции на присутствие неодима, гольмия и эрбия. Если эти элементы присутствуют, операцию повторяют. Очистка иттрия производится методом фракционной кристаллизации броматов.

Осадок IV обрабатывают концентрированным раствором едкого натра, сильно разбавляют водой, образующиеся гидроокиси отфильтровывают, растворяют в азотной или соляной кислоте и про-

цедуру повторяют. Дальнейшее разделение осуществляется методом фракционной кристаллизации броматов.

В результате обычной схемы (рис. 33, стр. 218) фракционной кристаллизации получают головные фракции *А* (Gd^{3+}, Tb^{3+}, немного Eu^{3+} и Sm^{3+}), средние фракции *Б* (Tb^{3+}, немного Gd^{3+} и Dy^{3+}), средние фракции *В* (Dy^{3+}, немного Tb^{3+}, Ho^{3+} и Y^{3+}), средние фракции *Г* (Ho^{3+}, Er^{3+}, немного Y^{3+} и Dy^{3+}) и конечные—хвостовые—фракции *Д* (Tu^{3+}, Yb^{3+}, Cp^{3+} и немного Er^{3+} и Ho^{3+}).

К раствору головной фракции *А* прибавляют порошкообразного сульфата натрия, как выше, при отделении легких р. з. элементов, и, фильтруя, получают осадок двойных сульфатов неодима и самария, которые присоединяют к их первоначальным фракциям. Фильтрат от двойных сульфатов неодима и самария подкисляют серной кислотой и подвергают катодному восстановлению. Образующийся осадок сульфата европия (2) отфильтровывают, присоединяют к первоначальной фракции европия и в фильтрате гадолиний и тербий разделяют методом фракционной кристаллизации броматов. Головные фракции: чистый гадолиний. Конечные фракции, содержащие тербий, соединяют с тербиевыми фракциями.

Раствор средней фракции *Б* подвергают фракционной кристаллизации из горячего слабоаммиачного концентрированного раствора оксалата аммония. При этом выделяют головные фракции двойного аммоний-гадолиниоксалата, средние фракции тербия (чистый тербий) и конечные фракции диспрозия. Головные фракции присоединяют к первоначальным фракциям гадолиния, конечные фракции — к другим фракциям диспрозия.

Раствор средней фракции *В* разделяется фракционной кристаллизацией броматов на три фракции: головную фракцию (тербий), соединяемую с первоначальными тербиевыми фракциями, среднюю фракцию (чистый диспрозий) и конечную фракцию (гольмий), соединяемую с другими фракциями гольмия. Следует оговориться, что под фракцией здесь следует понимать ряд однотипных фракций.

Раствор средней фракции *Г* подвергается также фракционной кристаллизации броматов, в результате которой получают: головные фракции *а* (Dy^{3+}, немного Ho^{3+}), средние фракции *б* (Ho^{3+}, немного Dy^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}), средние фракции *в* (Y^{3+}, Ho^{3+} и Er^{3+}) и конечные фракции *г* (Er^{3+}, немного Y^{3+} и Ho^{3+}).

Головную фракцию *а* соединяют с фракциями диспрозия, среднюю фракцию *в* продолжают фракционировать в виде броматов и добавляют к соответствующим фракциям.

Конечную фракцию *г* продолжают фракционировать в виде броматов или осуществляют фракционную кристаллизацию в виде двойных оксалатов аммония и получают чистые соединения эрбия.

Среднюю фракцию *б* переводят в нитраты и разделяют путем фракционного осаждения при охлаждении основных нитратов, приготовленных путем перевеления 1/7 части солей в окись и растворением окиси в умеренно-концентрированном, нагретом до кипе-

ния растворе нитрата. В результате получают головные фракции *1* (иттриевые соединения), которые присоединяют к первоначальным иттриевым фракциям, средние фракции *2* (чистый гольмий), и конечные фракции *3* прибавляют к первоначальным эрбиевым фракциям.

Раствор конечной фракции *Л* подвергают фракционной кристаллизации в виде двойных аммоний-оксалатов, как описано на стр. 242 и получают головные фракции *1 а* (Er^{3+} и Ho^{3+}), средние фракции *1 б* (Tu^{3+} чистый), средние фракции *1 в* (Gb^{3+}, Tu^{3+} и Cp^{3+}), и конечные фракции *1 г* (Cp^{3+} чистый .

Средние фракции *1 в* переводят в сульфаты и сернокислый раствор подвергают электролизу. Осадок сульфата иттербия (2) со следами тулия и кассиопея очищают повторным электролизом или фракционной кристаллизацией двойных аммоний-оксалатов, получая чистые соединения иттербия.

В фильтрате от сульфата иттербия (2) тулий и кассиопей разделяют методом фракционной кристаллизации двойных аммоний-оксалатов, при кристаллизации получают головные фракции, содержащие тулий, и конечные фракции, содержащие кассиопей. Как те, так и другие присоединяют к другим фракциям тулия или кассиопея.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Магнето-химический анализ

Парамагнитные свойства р. з. элементов могут быть использованы при магнето-химическом анализе их отдельных пар [146].

В основе метода лежит строгая аддитивность магнитной восприимчивости отдельных составных частей. Он применим, главным образом, для исследования пары р. з. элементов, образующих ту, или иную фракцию, или в том случае, когда в тройной смеси может быть определен химическим путем один из компонентов смеси. Применимость метода удачно показана на паре элементов: Y—Dy, Yb—Cp. В последнем случае особенно удобно его использование, так как один р. з. элемент (Cp) диамагнитен. В общем случае могут быть определены два соседних элемента, когда значения их магнитной восприимчивости значительно отличаются друг от друга.

В табл. 46 приведены значения магнитной восприимчивости ($\varkappa.10^{6}$) октагидратов сульфатов [147]. Данные этой таблицы показывают, что магнето-химический анализ не может быть осуществлен для следующих пар: Sc — Y, Y — La, La — Ce, Dy — Ho; определение же пар Sm — Nd, Sm — Eu, Eu — Gd, Tu — Yb, Y — тяжелые р. з. элементы, кроме Cp, может быть проведено с успехом.

При выполнении анализа, когда вещества сильно парамагнитны, достаточна проба в 2 *мг*. Такой небольшой вес пробы позволяет с малой потерей вещества следить за ходом фракционирования. Со-

держание составных частей в исследуемой паре соседних элементов рассчитывается по правилу смешения из аддитивно-складывающейся магнитной восприимчивости.

При использовании метода особое значение приобретает полное отсутствие железа и его соединений. Наличие железа может привести к очень грубым ошибкам.

Таблица 46

Магнитные восприимчивости твердых октагидратов сульфатов

Элемент	$\varkappa \cdot 10^6$	Элемент	$\varkappa \cdot 10^6$
Sc	Диамагнитен	Gd	25860
Y	»	Tb	37200
La	»	Dy	50400
Ce	2377	Ho	45470
Pr	5100	Er	39250
Nd	5270	Tu	22100
Sm	997	Yb	8311
Eu	6700	Cp	Диамагнитен

В общем ошибка при определении отдельных пар может достигнуть от 1 до 1,5%.

При магнето-химическом анализе р. з. элементов пользуются чаще всего весами Кюри-Шенево [148], которые удобны в том отношении, что в них устраняется необходимость в знании точной картины топографии поля и нет необходимости в тщательной установке образца.

Схема весов показана на рис. 109. Они состоят из крутильного рычага *а*, подвешанного на тонкой проволоке. К одному концу этого рычага подвешивается образец *в*, который может свободно двигаться между полюсами постоянного магнита *б*. Полюсные башмаки магнита *г* имеют вид лезвия и тем самым позволяют придавать образцу форму цилиндра. Он может передвигаться на оси *д* вправо или влево по отношению к образцу.

В этом случае образец благодаря наличию магнитной восприимчивости либо притягивается к магни-

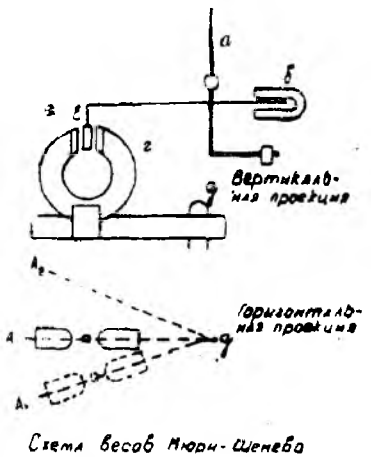


Рис. 109. Весы Кюри-Шенево.

ту, либо отталкивается от него. За движением рычага можно следить при помощи зеркальца, лампочки или шкалы.

Вращая магнит вокруг оси ∂, находят такое положение A, при котором крутильные весы не показывают отклонения, как бы на тело не действуют никакие силы. Затем, поворачивая магнит, следят за действием силы, которая достигает своего максимума в определенном месте A_1. Этот максимум легко определяется по наибольшему отклонению крутильных весов. Заставляя магнит вращаться в другую сторону, можно получить максимальное значение крутильных весов в положении A_2. В этом случае чувствительность метода значительно увеличивается.

Определив подобным же образом максимальный угол отклонения для стандартного образца, можно произвести вычисление по уравнению:

$$\varkappa = \varkappa_0 \frac{m_0}{m}\left(\frac{\Theta - \Theta_t}{\Theta_0 - \Theta_t}\right),$$

где $\varkappa_0$ и m_0 — соответственно магнитная восприимчивость и масса вещества с известной восприимчивостью; m — масса вещества с неизвестной восприимчивостью; Θ — разница в максимальных отклонениях по обе стороны от нуля для исследуемого образца, Θ_0 — та же разница, соответствующая известному веществу, и Θ_t — разница, соответствующая пустой трубке.

Градуировку магнитных весов можно производить с помощью веществ с известной магнитной восприимчивостью.

Если вещество обладает малой восприимчивостью, для градуировки весов можно пользоваться водой, имеющей при 20°С восприимчивость, равную $0{,}720.10^{-6}$. Вода, употребляемая для градуировки, не должна содержать растворенного воздуха, ибо растворенный в воде кислород имеет заметную восприимчивость. Наличие в воде растворенного воздуха приводит к возникновению пузырьков на стенках сосуда и отрицательно влияет на точность измерений.

В качестве градуировочного эталона для вещества с более высокой восприимчивостью, чем вода, может служить тщательно приготовленный раствор хлорида никеля, молярная восприимчивость которого при 20°С равна $4433\,(\pm 12).10^{-6}$. При изменении концентрации раствора хлорида никеля при температуре 20°С восприимчивость с достаточной точностью выражается соотношением:

$$\varkappa = \left[\frac{4433}{129{,}6}\,p - 0{,}720(1-p)\right].10^{-6},$$

где p — весовая доля хлорида никеля.

В качестве градуировочного эталона высокой восприимчивости очень удобна соль Мора ($(NH_4)_2\,Fe(SO_4)_2.6H_2O$), для которой восприимчивость на 1 $г$ дается выражением $\varkappa = 9500.10^{-6}/(T+1)$, где T — абсолютная температура.

Определение среднего атомного веса

Суждение о соотношении р. з. элементов в смеси может быть сделано на основании определения среднего атомного веса. Этот способ оценки среднего состава практически имеет большее значение для тяжелых р. з. элементов, чем для легких, так как атомные веса легких р. з. элементов довольно близки. Очень важно, чтобы при определении среднего атомного веса смеси р. з. элементов были чисты и свободны от циркония, тория и четырехвалентного церия.

Существует целый ряд способов определения среднего атомного веса, из которых наиболее употребительны следующие.

Весовые методы

Более часто применяемый и наиболее точный метод определения среднего атомного веса основан на определении соотношения Me_2O_3:$Me_2(SO_4)_3$ [149].

Для осуществления этого метода возможно два пути: синтез, то есть переход от окиси к сульфату, и анализ, то есть обратный путь. Для смесей, содержащих легкие р. з. элементы, возможен только первый путь, так как последний остаток SO_3 из их сульфатов удаляется лишь при 1300°С [150].

Окиси получаются из оксалатов, которые осаждают из слабого азотнокислого раствора при прибавлении насыщенного раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалатов фильтруют под давлением, промывают теплой водой, абсолютным спиртом и эфиром и прокаливают в платиновом тигле сперва на бунзеновской горелке, а затем в электрической печи при 1000°С.

Первый путь. Синтез осуществляется следующим образом. Точно отвешивают в платиновом тигле от 0,5 до 1 *г* окислов, смачивают их водой и растворяют на водяной бане в соляной или азотной кислоте, так как растворение окисей в серной кислоте протекает очень трудно. После полного растворения окислов прибавляют рассчитанное количество разбавленной серной кислоты с небольшим избытком и испаряют на водяной бане досуха. Затем медленно нагревают на воздушной бане при 300°С [151, 153] до прекращения испарения серной кислоты и переносят в электрическую печь, где нагревают около 1 часа при 450—500°С [152]. Охлаждают над серной кислотой или P_2O_5, взвешивают и повторяют прокаливание до постоянного веса.

Взвешивание сульфатов следует производить в весах с хорошей изоляцией от внешней атмосферы, так как сульфаты очень гигроскопичны, быстро притягивают влагу. При исследовании осадков сульфатов, прокаленных при 450°С, было подмечено, что даже при этих условиях растворы их в воде имеют кислую реакцию [154]. Для введения поправки было предложено растворять сульфаты в воде и титровать избыточную кислоту 0,1 *N* раствором щелочи в

присутствии метилоранжа [12]. Вслед за этим предложением, однако, было показано, что при титровании щелочью конец титрования очень трудно установить [155].

Второй путь. Анализ выполняется так, что нейтральные сульфаты, полученные как описано при синтетическом способе, отвешивают в платиновом тигле и при 1100°С прокаливают до постоянного веса. При присутствии легких р. з. элементов в заключение нагревают с карбонатом аммония или аммиаком, чтобы удалить последний остаток серной кислоты.

Чтобы получить нейтральные сульфаты, рекомендуется [157] осаждать сульфаты из сернокислого раствора абсолютным спиртом. Кристаллический осадок сульфатов в этом случае отсасывают, хорошо промывают спиртом и затем медленно нагревают во взвешенном тигле при 400°С до удаления кристаллизационной воды. Так как при осаждении сульфатов может происходить фракционирование, то необходимо к этому подходить с особой осторожностью. Осаждение спиртом должно быть проведено настолько, чтобы в фильтрате при действии аммиака не выделялись гидроокиси р. з. элементов. При осаждении спиртом можно исходить из следующих данных [156]: в 100 *мл* 0,8—1%-ного раствора сульфатов при прибавлении 50 *мл* спирта появляется помутнение, при 60 *мл* — отчетливое осаждение и при 70 *мл* — полное осаждение.

Определение среднего атомного веса может быть выполнено микрохимически с помощью микровесов. В этом случае отвешивают в платиновом тигельке 1—100 *мг* окислов, растворяют в нескольких каплях азотной кислоты, прибавляют серную кислоту, испаряют досуха, нагревают при 450°С в течение 10 мин. и взвешивают. Для разложения сульфата с успехом может быть использовано пламя бунзеновской горелки, причем превращение в окислы происходит за несколько минут.

Вычисление среднего атомного веса производится следующим образом. Если обозначить вес окислов в граммах через a, а вес сульфатов в граммах через b, то

$$\frac{Me_2O_3}{Me_2(SO_4)_3} = \frac{2x + (3.16)}{2x + (3.96{,}07)} = \frac{2x + 48}{2x + 288{,}21} = \frac{a}{b},$$

откуда $$b(2x + 48) = a(2x + 288{,}21)$$

или $$2x(b - a) = 288{,}21\,a - 48\,b$$

и $$x = \frac{288{,}21\,a - 48\,b}{2(b - a)},$$

где x—средний атомный вес смеси р. з. элементов.

С успехом для определения среднего атомного веса может быть использовано отношение: $Me_2O_3 : (C_2O_3)_3$ [18, 22, 158, 159].

Этот метод выполняется так, что из слабокислого раствора при кипении осаждают щавелевой кислотой оксалаты, которые обычно содержат небольшие количества ионов NO_3' или Cl'. Чтобы удалить последние, жидкость с осадка сливают, осадок промывают декантацией и дигерируют раствором щавелевой кислоты. Затем осадок отсасывают, хорошо промывают водой и доводят до постоянного веса на воздухе, предохраняя от пыли. Берут около 1 *г* оксалатов в платиновый тигель и прокаливанием до постоянного веса превращают в окислы. Нагревание должно быть постепенным и осторожным, чтобы избежать потерь. Когда закончится обугливание и частичное разложение оксалатов до основных карбонатов, температуру прокаливания повышают до 1000°С, сжигая углерод, и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Вторую навеску оксалатов (около 0,5 *г*) растворяют в 12%-ной серной кислоте, нагревают до 60°С и титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия до розовой окраски раствора. Расчет в этом случае производится аналогичным образом, как при сульфатном способе. Обозначая через *a* вес окислов, а через *в* вес $(C_2O_3)_3$ в *г*, имеем: $a:b=x:216$, где x — молекулярный вес окиси. Тогда средний атомный вес будет

$$R=\frac{a.108}{b}-24.$$

Специально для церия, когда получается двуокись церия:

$$R=\frac{a.108}{b}-32.$$

Довольно хорошие результаты получаются по этому методу при использовании следующей прописи [160, 161, 162]. 1 *г* чистых окислов растворяют в азотной кислоте, разбавляют слабокислый раствор до 500 *мл* и, нагрев до кипения, осаждают насыщенным раствором щавелевой кислоты.

Чтобы получить сравнимые результаты, необходимо иметь постоянный состав оксалатов, гомогенность которых также очень важна и достигается хорошим смешением пробы.

Массово-аналитические методы

Описанный оксалатно-весовой метод определения среднего атомного веса предложено использовать в качестве массово-аналитического метода [163]. Отвешенные окислы растворяют в соляной кислоте, выпаривают и высушивают на водяной бане досуха, извлекают водой и переводят раствор в мерную колбу. Аликвотная часть раствора осаждается определенным количеством щавелевой кислоты с установленным титром по перманганату, осадок отфильтровывают и в фильтрате избыток щавелевой кислоты определяют титрованием перманганатом калия. Метод грешит целым рядом ошибок и дает завышенные результаты.

Достаточно удовлетворительные результаты получаются при использовании следующего метода [18, 153], основанного на растворении окислов при нагревании в отмеренном количестве 0,1 *N* серной кислоты, осаждении оксалатов при добавке оксалатов калия и обратном титровании избытка кислоты 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Для выполнения метода растворяют 0,1—0,2 *г* окислов р. з. элементов в точно отмеренном количестве (около 30—40 *мл*) с установленным титром 0,1 *N* серной кислоты, нагревают, осаждают оксалаты р. з. элементов 5 *мл* нейтрального раствора оксалата калия (1:5) и титруют 0,1 *N* раствором едкого натра остаток кислоты в присутствии фенолфталеина. Метод дает лучшие результаты для тяжелых р. з. элементов [18] и в сравнении с сульфатным методом дает разницу на 0,1 за счет низких значений при обратном титровании щелочью [155].

Очень просто и с хорошими результатами может быть исполнено определение среднего атомного веса легких р. з. элементов по следующей прописи [164].

Прокаленные до постоянного веса окислы всыпают в коническую колбу с водой в таком количестве (около 0,5 *г*, например, при атомном весе 144), чтобы нейтрализовать около 18 *мл* 0,5 *N* серной кислоты. Прибавляют 19,5 *мл* с точным титром 0,5 *N* серной кислоты, перемешиванием и нагреванием переводят окислы в раствор. После охлаждения раствор при присутствии метилоранжа титруют 0,1 *N* раствором щелочи до слабощелочной реакции, снова подкисляют 0,6 *мл* 0,5 *N* серной кислоты и затем титруют до конца.

Метод дает совпадающие результаты с сульфатным методом, если предусмотрен ряд предосторожностей. В частности, коническая колба должна быть из совершенно невыщелачиваемого стекла, а дистиллированная вода—совершенно нейтральна. Для сравнения к воде и пробе должно быть прибавлено одинаковое количество индикатора метилоранжа. Конец титрования не остр даже при присутствии слабоосновных р. з. элементов.

Контроль фракционирования определением коэффициентов распределения по Кузнецову и Митрофановой [203]. Метод основан на выполнении двух-трех последовательных экстракций одной и той же порции исследуемого раствора. После каждой экстракции определяют коэффициент распределения. При чистом веществе коэффициент распределения остается постоянным; напротив, он меняется при наличии примеси. Коэффициент распределения определяют колориметрическим методом по реакции с арсеназо (см. стр. 509).

Кузнецовым и Митрофановой использовано для контроля определение коэффициентов распределения р. з. элементов при экстракции метилэтилкетоном из растворов 0,3 *N* соляной кислоты, содержащих 6% роданида аммония и 54% нитрата аммония, значения которых приведены в табл. 47.

Определение производится следующим образом. Раствор хлоридов (1—3 *мг*) выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток

Таблица 47

Коэффициенты распределения р.з. элементов между метилэтилкетоном и водным раствором (0,03 *N* HCl, 6% NH_4CNS, 54% NH_4NO_3 и 0,5 *мг/мл* р. з. элементов)

Элемент	*K*	Элемент	*K*	Элемент	*K*	Элемент	*K*
La	0,035	Pm	0,099	Tb	0,39	Cp	2,56
Ce^{3+}	0,050	Sm	0,200	Ho	—	Y	0,54
Pr	0,080	Eu	—	Er	0,79	Sc	225
Nd	0,090	Gd	0,270	Yb	1,75		

растворяют в 2 *мл* солевого раствора (54 *г* высушенного при 60—80°С нитрата аммония и 6 *г* высушенного при 60°С роданида аммония в 40 *мл* 0,03 *N* соляной кислоты) и при необходимости фильтруют. Полученный фильтрат переносят в пробирку для экстракции, представляющую градуированный, стеклянный с пришлифованной пробкой цилиндрик, длиной 120 *мм* и диаметром 100 *мм*. К фильтрату в пробирке с помощью капилляра (длина 160—170 *мм*, длина оттянутой части 40—50 *мм*, диаметр 1 *мм*) с резиновой грушей прибавляют равный объем метилэтилкетона (фракцию при 77—79°С, перед определением взбалтывают с солевым раствором), закрывают пробкой и взбалтывают. Когда слои разделяются, отбирают капилляром из каждого слоя по 0,5 *мл* в чистые пробирки. Затем тщательно снимают капилляром верхний слой, наливают свежую порцию равного объема метилэтилкетона и производят повторную экстракцию.

Чтобы определить коэффициент распределения, в одну пробирку для колориметрирования вводят из микробюретки отмеренный объем органического слоя (10—20 γ р. з. элементов) и прибавляют 1 каплю 0,1 *N* соляной кислоты, 0,4 *мл* 0,05%-ного водного раствора арсеназо, 2 *мл* воды и 6 капель 25%-ного раствора уротропина. Если возникает фиолетовая, а не красно-фиолетовая окраска, реагента было взято недостаточно. В этом случае следует взять меньший объем исследуемой пробы.

Во вторую пробирку для колориметрирования вводят такие же количества соляной кислоты, раствора арсеназо, воды и уротропина, какие были введены в первую пробирку. Затем с помощью микропипетки с резиновой грушей по стенкам пробирки прибавляют малыми порциями нижний слой раствора, каждый раз взбалтывая, до получения одинаковой окраски растворов первой и второй пробирки (при необходимости уравнивают в пробирках объемы добавлением воды).

Коэффициент распределения рассчитывают по выражению

$$K = \frac{\text{Объем израсходованного нижнего слоя, } мл}{\text{объем взятого верхнего слоя, } мл}$$

Описанный способ определения коэффициента распределения может быть использован для полуколичественного определения смеси двух р. з. элементов. Для этого строится калибровочная кривая в координатах: коэффициент распределения — процентный состав, по которой, определяя коэффициент распределения смеси, рассчитывают ее процентный состав.

Термические методы контроля [165]

Сделаны попытки использования также термического анализа для оценки состава бинарных систем р. з. элементов. Исследование нитратов и двойных магний-нитратов р. з. элементов с этой стороны показало, что точки плавления этих соединений удалены друг от друга достаточно сильно. Более удобны в этом отношении двойные магний-нитраты, имеющие большую разницу температур плавления. Последнее ярко демонстрируется данными [165] табл. 48.

Таблица 48

Температуры кристаллизации и плавления нитратов

Элемент	Температура кристаллизации двойных нитратов	Температура плавления гексагидратов нитратов
La	113,3	66,5
Ce	112,0	51,4
Pr	111,2	56
Nd	109,0	64,1
Sm	92,2	79,5
Gd	77,5	87,0
Bi	70,8	—

Согласно данным этой таблицы термическим анализом двойных Mg-нитратов можно воспользоваться при контроле фракционирования следующих пар элементов: неодим — самарий, самарий — гадолиний, самарий — висмут.

Достаточная разница температур плавления нитратов наблюдается для пар элементов: лантан — празеодим, неодим — празеодим, неодим — самарий, самарий — гадолиний.

Метод находится в стадии разработки и не дает еще постоянных и уверенных результатов. Поэтому более подробное описание его мы не считаем нужным. Более детальные сведения о методе можно найти в оригинальной работе и некоторых монографиях [165, 166].

Радиохимический метод

Этот метод наиболее эффективен, быстр в выполнении и может быть широко использован при разделении р. з. элементов любыми

методами. Описан нами в главе VIII, стр. 288, 289. В дальнейшем он вероятно найдет применение для контроля за технологическими операциями разделения. Недавно это мнение подтверждено Николаевым, Сорокиной и Масленниковой [143, 191], которые показали, что наиболее эффективно и выгодно контролировать процессы разделения р. з. элементов с помощью радиоактивных изотопов. Описание приемов радиохимических измерений выходит за рамки данной работы, поэтому они должны быть освоены по специальным руководствам.

Рентгеноспектральные методы

Эти методы контроля разделения р. з. элементов являются наиболее легко выполнимыми, самыми надежными и распространенными. Они позволяют без затраты вещества быстро и правильно следить за изменением состава смеси р. з. элементов. Метод детально будет рассмотрен в главе XII.

Литература

1. Speter, (Немецк. патент), Ger. Kl. 12m, N 292257 от 24/1, 1912; C. Z., 1916, II, 39.
2. Fischer, Bock, Z. anorg. allg. Chem., 1942, **249**, 146—97; C. Z., 1942, II, 1213—16; C. A., 1943, **37**, N17, 5325[9].
3. Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh., 1879, N3; Ber:, 1879, 551 и 554; C. r., 88, 642 и 645; J., 1879, 242 и 243.
4. Nilson, Ber. 1880, 1430 и 1439; C. r., **91**, 56 и 118; J., 1880, 299.
5. Auer v. Welsbach, Monatsh., **4**, 630—35; J., 1883, 357.
6. Holmberg, Arkiv för kemi, Min. och Geol., **4**, N2, 8 стр. 13/7; C. Z., 1910, II, 866.
7. Meyer, Z. anorg. Chem., **86**, 257—90; C. Z., 1914, I, 1872, 75.
8. Meyer, Holdenberg, Nernst-Festschrift, 302—07; Chem. N., **106**, 13—15; C. Z., 1912, II, 902—03.
9. Meyer, Schweig, Z. anorg. allg. Chem., 1919, **108**, 309—17; C. Z., 1920, I, 64.
10. Rowland. Chem. N., **70**, 68; C. Z., 1894, I, 516.
11. Bettendorff, Lieb. Ann., 1907, **352**, 88—110; C. Z., 1907, 1, 1285.
12. Meyer, Wuorinen, Z., anorg. Chem., 1913, **80**, 7—35; C. Z., 1913, I, 1573—74.
13. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., **143**, 227—84; C. Z., 1925, I, 2213.
14. Canneri, Atti R. Accad. d. Lincel (Roma), Rend., 1928, (6) 8, 164—67; C. Z., 1929, I, 859.
15. Willand, James, J. Am. Chem. Soc. 1916, **38**, 1198—1202; C. Z., 1917, I, 448.
16. Boss, Hopkins, J. Am. Chem. Soc., **50**, 298—300; C. Z., 1928, I, 2070.
17. Bonardi, James, J. Am. Chem. Soc. 1915, **37**, 2642—45.
18. Wichers, Hopkins, Balke, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 1615—19; C. Z., 1919, I, 912.
19. Wichers, Hopkins, Balke, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 1615—19; C. Z., 1919, I, 912.
20. Benner, J. Am. Chem. Soc., **33**, 50—56; C. Z., 1911, I, 537.
21. Britton, James, J. Am. Chem. Soc., 1921, **43**, 1397—1401; C. Z., 1922, I, 852.
22. Dennis, Dales, J. Am. Chem. Soc., **24**, 400—35; Chem. N., **85**, 285—86; C. Z., 1902, I, 1395; II, 336.
23. Fogg, James, J. Am. Chem. Soc., 1922, **44**, 307—16.

24. Rolla, Cuttica, Fernandes, Gazz. chim. ital., 1924, **54**, 617—22; C. Z., 1925, I, 132.
25. Dennis, Lemon, Z. anorg. Chem., 1915, **91**, 186—93; C. Z., 1915, II, 523; J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 174—81; C. Z., 1918, I, 1134—35.
26. Kremers, Quil, Trans. Am. Electrochem. Soc., **55**, 6 стр.; C. Z., 1929, II, 846.
27. Yntema, Hopkins, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 1163—67; C. Z., 1919, I, 78.
28. Prandtl, Mohr, Z. anorg. allg. Chem., 1938, **236**, 241—51.
29. Erdmann, Wirth, Lieb. Ann., **361**, 190—217; C. Z., 1908, II, 383—84.
30. Neckers, Kremers, J. Am. Chem. Soc., **50**, 950—54; C. Z., 1928, I, 3044.
31. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 1933, **55**, 4900—01; C. Z., 1934, I, 1956.
32. Espasito, Proceed. Chem. Soc., **23**, 64; C. Z., 1906, I, 1662.
33. Baxter, J. Am. Chem. Soc., 1922, **44**, 328; C. Z., 1922, I, 1394.
34. Mosander, Pogg. Ann., **46**, 648; **47**, 207; C. r., **8**, 356; Phil. Mag., 1839, 390.
35. Hermann, J. prakt. Chem., **30**, 179; Berz., **24**, 116.
36. Marignac, Arch. de Geneve, **8**, 265; Lieb. Ann., **68**, 212 и 258; J., 1847/48, 397.
37. Bohm, Die Darstellung der seltenen Erden 1905, 123—24, 140—41.
38. Espasito, Proceed. Chem. Soc., **22**, 20—22, 27/1; C. Z., 1906, I, 1223.
39. Witt, J. Soc. Chem. Ind., 1896, 580.
40. Hauser, Wirth, Z. anal., Chem., **48**, 679—92; C. Z., 1919, II, 1496.
41. Browning, Roberts, Z. anorg. Chem., **64**, 302—04, 30/10; C. Z., 1909, II, 2198.
42. Popp, Lieb. Ann., **131**, 359; Arch. de Geneve, 21, 187; Sill. Am. J., (2) **38**, 419; Phil. Mag., (4) **29**, 376; J., 1864, 195 и 702.
43. Browning, Roberts, Am. J. Sci, Sill., (4) **29**, 45—46, Jan., C. Z., 1910, I, 683.
44. Damour, Sainte-Claire Deville, C. r., **59**, 270; Bull, Soc. chim., (2) **2**, 339; Chem. N., **10**, 2301; J., 1864, 703.
45. Neish, J. Am. Chem. Soc., **31**, 517—23, May; C. Z., 1909, II, 335.
46. Gibbs, Sill. Am. J., (2) **37**, 354; Chem. N., **10**, 195 и 208; Z. f. Chem., 1865, 15; J. prakt. Chem., **94**, 124; Z. anal., 3, 393—94; J., 1864, 702.
47. Stapff, J. prakt. Chem., **79**, 257; J., 1860.
48. Winkler, J. prakt. Chem., **4**, 417; J., 1865, 708.
49. Drossbach, Ber, **29**, 2452; C. Z., 1896, II, 1085.
50. Stolba, J., 1878, 1059.
51. Muthmann, Roling, Ber., **31**, 1718; C. Z., 1898, II, 408.
52. Meyer, Schweitzer, Z. anorg. Chem., **54**, 104—20, 28/5; C. Z., 1907, II, 741—42.
53. Roberts, Am. Chem. J. Sci., Sill., (4) **31**, 350—52; Z. anorg. Chem., **71**, 105—08; C. Z., 1901, II, 663; Meyer, Z. anorg. Chem., 1903, **37**, 387.
54. Boehm, Z. angew. Chem., 1903, 1129; C. Z., 1904, I, 215.
55. Barbieri, Atti r. Akad. d. Lincei, Roma, (5) **25**, I, 37—43; C. Z., 1916, II, 3—4.
56. Bunsen, Lieb. Ann., **105**, 42; J. prakt. Chem., **73**, 202.
57. Robinson, Chem. N., **54**, 229—31.
58. Zschiesche, J. prakt. Chem., **107**, 70; J., 1856, 256.
59. Krüss, Nilson, Ber., 1887, **20**, 1, 1678.
60. Jones, Am. Chem. J., **20**, 345—58; C. Z., 1898, II, 172.
61. Brauner, J. Chem, Soc., 43, 278; J., 1883, 354.
62. Auer v. Welsbach, Monatsh., **5**, 508; J., 1884, 392.
63. Wyrouboff, Verneuil, Bull. Soc. chim., (3) **19**, 219; C. Z., 1898, I, 905.
64. Wyrouboff, Verneuil, C. r., **124**, 1230—33; C. Z., 1897, II, 98—99.
65. Sterba, C. r. **133**, 221; C. Z., 1901, II, 573.
66. Hermann, J. prakt. Chem., **30**, 184; Berz., **24**, 116.

67. Holzmann, J. prakt. Chem., **75**, 321; J., 1858, 132.
68. Rommelsberg, Pogg. Ann., **108**, 40; J. prakt. Chem., **77**, 67; Ann. chim., (3), **58**, 105; J. 1859, 135.
69. Lange, J. prakt. Chem., **82**, 129; J. 1861, 184.
70. Hermann, J. prakt. Chem., **82**, 385; Chem. N., **4**, 72 и 87; Arch. de Geneve, **11**, 354; J., 1861, 191.
71. Wing, Sill. Am. J., (2) **49**, 356; Ber., 1870, 309; Bull. Soc. chim. (2) **14**, 202; J., 1870, 325.
72. Buhring, J. prakt. Chem., (2) **12**, 209, 235—36; J., 1875, 998.
73. Brauner, Batek, Z. anorg. Chem., **34**, 103—23; C. Z., 1903, I, 692—93.
74. Wolf, Sill. Am. J., (2) **45**, 53; Z. f. Chem., 1868, **671**; Bull. Soc. him., (2) 12, 130; J., 1868, 200.
75. Witt, Theel. Ber., **33**, 3007—09.
76. Bowles, Partridge, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit, 1937, **9**, 124—27.
77. Meyer, Koss, Ber., **35**, 672; C. Z., 1902, I, 705.
78. Mengell. Z. anorg. Chem., **19**, 67—74; C. Z., 1899, I, 377—78.
79. Орлов, Chem. Ztg., **30**, 733, 25/7; C. Z., 1906, II, 1037—38.
80. Орлов, Chem. Ztg., **31**, 562—63 1/6; C. Z., 1907, II, 375.
81. Bricout, C. r., **118**, 145; C. Z., 1894, I, 408.
82. Knorre, Z. anorg. Chem., 1897, 717; C. Z., 1898, I, **148**.
83. Schottlander, Ber., **25**, 378—94; C. Z., 1892, I, 521.
84. Barbieri, Atti. R. Accad. d. Lincei, Roma, (5) **16**, I, 395—96, 17/3; C. Z., 1907, I, 1529.
85. H. Biltz, W. Biltz, Примеры для упражнений по неорган. экспериментальной химии, 1908, 260.
86. Plancher, Barbieri, Atti. R. Accad. d. Lincei, Roma, (5) **14**, I, 119, 20; C. Z., 1905, I, 1075—76.
87. Prandtl, Z, anorg. Chem., 1922, **122**, 159.
88. Рябчиков, Терентьева, Усп. хим., 1947, **16**, 461—89.
89. Muthmann., Baur, Ber., **33**, 2028; C. Z., 1900, I, 420—21.
90. James, Pratt, Am. Chem. Soc., **33**, 1326—30; Chem. N., **104**, 61—62. 11/8;C. Z., 1911, II, 901.
91. Остроумов, ЖАХ, 1947, II, 2, 111—117.
92. Орлов, Chem. Ztg., **31**, 115, 2/2; C. Z., 1907, I, 868.
93. Meyer, Z. anorg., Chem., **41**, 94.
94. Baskerville, Stevenson. J. Am. Chem. Soc., **26**, 54; C. Z., 1904. 1, 711.
95. Медокс, Сахарова, ДАН СССР, 1950, **73**, N6, 1200.
96. Brukl, Angew, Chem., 1939., **52**, 151—54; C. Z., 1939, II, 49.
97. Marsh, J. Chem. Soc., 1942, 398—401, Juni; C. Z., 1942, II, 2245; C. A., 1942, **36**, N21, 6429[7].
98. Marsh, J. Chem. Soc., 1942, 523—26, Aug.; C. Z., 1942, II, 2776—77. C. A. 1943, **37**, N2, 321[9].
99. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**, 1145, C. Z., 1935, II, 1519.
100. Pearce, Chem. Rev., 1935, **16**, 121—47; C. Z., 1936, I, 1831.
101. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 1577—80; C. Z., 1936, II, 3991—92.
102. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 3432—33; C. Z., 1942, II, 866; C. A., 1942, **36**, N4, 971[6].
103. Yntema, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 2279.
104. Boyer, Nature (Paris), 1938, II, 101—03, 15/8; C. Z., 1938, II, 3381.
105. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1937, **59**, 1131—**34**; C. Z., 1937, II, 1532.
106. Mc Coy, Chem. Rev. 1937, **24**, 251—59; C. Z., 1937, II 3730.
107. Marsh, J. Chem. Soc., 1943, 531—35; C. A., 1944, **38**, N7, 1441[4].
108. Yntema. J. Am. Chem. Soc., 1930, **52**, 2782—84; C. Z., 1930, II, 2625.
109. Kopfenberger, Z. anal. Chem., 1936, **105**, 199—205; C. Z., 1936, II, 1691.
110. Brukl, Angew. Chem., 1936, **49**, 159—61; C. Z., 1936, I, 3101.
111. Marsh, J. Chem. Soc., 1934, 1972—74, Dec; C. Z., 1935, I, 3258.

112. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc. 1941, **63**, 1622—24; C. Z., 1941, II, 2917; C. A. 1941, **35**, 5049[2].
113. Marsh, J. Chem. Soc., 1937, 1367—68, Aug.; C. Z., 1937, II, 3730.
114. Meyer, Müller, Z. anorg. allg. Chem., 1919, **109**, 1—30; C. Z., 1920, III, 33.
115. Urbain, J. de chemie Physigue, **4**, 105—39; C. Z., 1906, II, 207.
116. Urbain, C. R., **141**, 521—23; C. Z., 1905, II, 1222—23.
117. Urbain, C. r., **149**, 37—39; C. Z., 1909, II, 583.
118. Demarcay, C. r., **122**, 728; C. Z., 1896, I, 1052.
119. Urbain. C. r., **140**, 583—85; C. Z., 1905, I, 995.
120. Rolla, Atti X Congr. int. chim., Roma 15—21/5, 1938, **2**, 766—69, C. Z., 1941, I, 1011.
121. Jordan, Hopkins, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 2614—23; C. Z., 1918, II, 179.
122. Jantsch, Grunkraut, Z. anorg. Chem., 1913, **79**, 305—21; C. Z., 1913; I, 780—81.
123. Delafonteine, Arch. de Geneve, **61**, 273; Ann. Chim., (5) **14**, 238; J., 1878, 255.
124. Prandtl, Z. anorg allg., Chem., 1938, **238**, 65—68; C. Z., 1938, II, 1554.
125. Feit, Z. anorg. Chem., 1905, **43**, 267—81; C. Z., 1905, I, 659.
126. Kremers, Hopkins, Engle, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 598—611; C. Z., 1918, II. 337.
127. Marsh, J. Chem., Soc., 1947, N1, 118—22; C. A., 1947, **41**, N13, 4056.
128. Kremers, Balke, J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 593—98; C. Z., 1918, II, 336.
129. Freed, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 3906; C. Z., 1931, II, 3451.
130. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., 1931, **198**, 157—61; C. Z., 1911. II, 829.
131. Moeller, Kremers, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1945, **17**, 44—45; C. A., 1945, **39**, N5, 883[5].
132. James, Willand, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1497—1500, Aug.; C. Z.. 1916, II, 984—85.
133. Marsh, J. Chem. Soc., 1943, 8—10; C. A., 1943, **37**, N14, 4025[2]; C. Z., 1944, I, 640—41.
134. Brukl, Angew. Chem., 1937, **50**, 25—29; C. Z., 1937, I, 4909.
135. Boll, Yntema, J. Am. Chem. Soc., 1931, **52**, 4264—68; C. Z., 1931, I, 915.
136. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., 1932, **209**, 13—16; C. Z., 1933, I, 2233—34.
137. Pearce, Naeser, Hopkins, Trans. Electrochem. Soc., 1936, **69**, 8 стр.; C. Z., 1936, **II**, 1507.
138. Mc Coy, Hammond, J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, 1009; C. A., 1942, **36**, N11, 3113[2]; C. Z., 1943, **II**, 1082.
139. Moeller, Kremers, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1945, **17**, 798—800; C. A. 1946, **40**, N4, 805[3].
140. Auer v. Welsbach, Monatsh., **29**, 181—225; C. Z., 1908, II, 573—74.
141. Auer v. Welsbach, Monatsh., **27**, 935—45, Aug., C. Z., 1906, II, 1714.
142. Wyrouboff, Verneuil, C. r., **124**, 1300; Bull. soc. chim., (3) **17**, 679; C. Z., 1897, II, 176—77.
143. Николаев, Сорокина, Масленникова, Труды комис. по аналит. химии, изд. АН СССР, 1958, **9**, 284—93.
144. Prandtl, Z. anorg. Chem., 1938, 238, 321.
145. Иост, Рэссель, Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, Ин. литер., 1949, Москва, 75—79.
146. Urbain, C. r., 1921, **54**, 253; Meyer, Ber., **33**, 320; C. Z., 1900. I. 582; Physik. Z., **26**, 51—54; C. Z., 1925, I, 1569; Wedekind, Ber., 1921, **54**, 253—58; C. Z., 1921. I, 886.
147. Cabrera, J. de Phys., 1925, **6**, 252; Decker, Ann. Physik (4) **79**,

324—60; C. Z., I, 3011: Zernike, James, J. Am. Chem. Soc., 48, 2827—31; C. Z., 1927, 1, 571.
148. Cheneveau, Phil. Mag., 1910, **20**, 357; Клемм, Магнетохимия Госхимиздат, 1939 г., 51; Сельвуд, Магнетохимия, Ин. Лит., Москва, 1949, 17.
149. Bahr, Bunsen, Lieb. Ann., **137**, 1; Z. anal. Chem., **5**, 104 и 133; Ann. chim., (4) **9**, 484; J., 1866, 179.
150. Meyer. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, 1912, Stuttgart, 216.
151. Krüss, Z. anorg. Chem., **3**, 44—59; C. Z., 1893, I, 381—89.
152. Jones, Z. anorg. Chem., **36**, 92; C. Z., 1903, II, 483.
153. Wild, Z. anorg. Chem., **38**, 191—97; C. Z., 1904, 1, 497—98.
154. Brauner. Z. anorg. Chem., **34**, 207; C. Z., 1903, 1, 810; **33**, 317; C. Z., 1903, I, 381.
155. Hopkins, Balke, J. Am. Chem. Soc., 1916, **38**, 2332—47.
156. Biltz, Z. anorg. Chem., **71**, 427—38, 10/8; C. Z., 1911, II, 840—41.
157. Urbain, Ann. chim. Phys., (7) **19**, 184—274; C. Z., 1900, I, 516.
158. Gibbs, Am. Chem. J., **15**, 546; Z. anal. Chem., **6**, 78; C. Z., 1894, I, 108.
159. Stolba, Chem. N., 41. 301; Z. anal. Chem., **19**, 194, 1880; J., 1880, 1145.
160. Engle. Balke, J. Am. Chem. Soc., **39**, 53—68; C. Z., 1917, I, 845.
161. Lenher. J. Am. Chem. Soc., **30**, 572—77; C. Z., 1908, II, 1668—69.
162. Marsh, J. Chem. Soc., London, 1935, 772—73, Juni; C. Z., 1935, II, 279.
163. Krüss, Loose, Z. anorg. Chem., **4**, 161; C. Z., **1893**, II, 355.
164. Feit Rzribylla. Z. anorg. Chem., 1905, **43**, 202—14, 25/1, C. Z. 1905, I, 584—85.
165. Quill, Robey, Seifter, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1937, **9**, 389.
166. Fresenius, Jander. Handbuch anal. Chem., **3**, (2), Berlin, 1944; C. Z., 1945, I, 75.
167. Курода, Окабэ, РЖХим., 1958, N3, 8675; Япон. патент, 1578. 9. 03. 55 г.
168. Окабэ, РЖХим., 1956, N17, 54163; Bull. Electrochem. Lab., 1955, **19**, N11, 801—05.
169. Заозерский, Паткин. Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 48—54.
170. Паткин, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 30, ч. 1, 222—27; РЖХим., 1958. № 13. 42816.
171. Ballard, Англ. пат., 583961, 3. 01. 1947; C. A., 1947, **41**, N 9, 2864i.
172. Горный, Укр. хим. журн., 1957, **23**, N6, 772—98; РЖХим., 1958, N 13, 43031.
173. Рябчиков, Вагина, ЖНХ, 1957, **2**, вып. 9, 2107—14; РЖХим., 1958. N 7, 20878.
174. R. Bock, E. Bock, Z. anorg. allg. Chem., 1950, **263**, 146—68; Naturwiss, 1949. **36**, 344; C. A., 1950. **44**, N13, 5749ab.
175. Pina de Rubies, C. r., 1925, **181**, 108.
176. Boudlander, Urbain, C. r., 1922, **174**, 1443.
177. Iya, C. r., 1953, **236**, 608—10; РЖХим., 1956, N 1, 335; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, Москва, 1958, 83—84.
178. Radhakrishna, Anal. Chim. Acta, 1953, **8**(2), 140—45; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 85—89.
179. Iya, Lories, C. r., 1953, **237**, 1413—15; Скандий, сб. переводов, Изд. ЛИ, Москва, 1958, 90—91.
180. Vickery, J. Chem. Soc., 1955, 245—51; РЖХим., 1958, N **21**, 48697; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, Москва, 1958, 92—100.
181. Fischer, Wernet Zumbusch-Pfisterer, Z. anorg. Chem., 1949, **258**, 157—61; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, Москва, 1958, 107—111.
182. I. G. Farbenindustrie, Герм. пат., 600175, 13/3, 1932.
183. Iya, J. rech. Centra nat. rech. Scient., 1956, N35, 91—111; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, Москва, 1958, 112—138.
184. Petru, Hajek, Prochazka, Chemiske listy, 1956, **50**, 1696—1701; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 139—149; РЖХим., 1958, N12, 39132.

185. Lukens, J. Am. Chem. Soc., 1913, **35**, 1470—72; Ch. Z., 1913, II, 1849.
186. Hilal, Z. anorg. allg. Chem., 1953, **273**, N 3—5, 241—46; РЖХим., 1954, N5, 17930; Р. з. металлы, Сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 117—121.
187. Панаев, Отношение важнейших редких земель к реактивам, 1905.
188. Imre. Z. anorg. allg. Chem., 1927, **154**, 214.
189. Клинаев, Сенявин. Применение меченых атомов в аналитической химии, Изд. АН СССР, 1955, 118—126; РЖХим., 1956, N 9, 25365.
190. Серебренников, Падалка, Левин. Учен. зап. Томского ун-та, 1955, вып. 26, 26—43; РЖХим., 1957, № 7, 22654.
191. Николаев, Сорокина, Масленникова, ЖНХ, 1958, 3, вып. 1, 160—164; РЖХим., 1958, № 19, 63981.
192. Gryder, Dodson, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 1894.
193. Wylie, J. Chem. Soc., 1951, 1474—80; C. A., 1951, **45**, N22, 10134h.
194. Warf, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 1254; 3257—58; C. A. 1950. **44**, N18, 8207d.
195. Bock, Meyer, Chem. Ing. Tech., 1953, **25**, (3), 141—42; РЖХим. 1954, N 8, 23304.
196. Андреева, Паткин, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 80—83.
197. Александров, Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, М., 1958, 84—90.
198. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. (London), 1948, **67**, 333—36; C. A., 1949, **43**, N 11, 4168e.
199. Vickery, J. Soc. Chem. Ind., 1950, **69**, 122—25; C. A. 1950, **49**, N 20, 9287i.
200. Jshino, Shiokowa, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 1951, **54**, 10—11; C. A., 1953, **47**, N8, 3737g.
201. Андреева, Лещенко, Бреденфельд, Рождественская. Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 100—107.
202. Рябчиков, Скляренко, Строганова, ЖНХ, 1956, I, вып. 9, 1954—67; РЖХим., 1957, N8, 26431.
203. Кузнецов, Митрофанова, Редкоземельные элементы, изд. АН, СССР, М., 1958, 192—98.
204. Рябчиков, Терентьева, ДАН СССР, 1947, 58, 1373.
205. Скляренко, Краузе, Морозова, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 143—150.
206. Onstott, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2129—32; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 291—97; РЖХим., 1956, № 15, 46539.
207. Clifford. Beachell, J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 2730—31; C. A. 1948, **42**, N22, 8687i.
208. Bock, Z. anal. Chem., 1951, **133**, 110—135; C. A., 1951, 45, N6, 6956d.
209. Ержабек, Лаврухина, ЖНХ, 1958, **3**, вып. 7, 1703—1708; Лаврухина, ЖНХ, 1958, **3**, вып. 1, 129—135.

КНИГА 4.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

ГЛАВА X

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

СКАНДИЙ

Окись скандия — белого цвета. Она получается при прокаливании солей скандия, содержащих летучие кислотные остатки.

Реакции мокрым путем

1. Раствор аммиака и сернистый аммоний осаждают белую гидроокись, нерастворимую в избытке осадителя, которая, однако, легко растворима в карбонате аммония или натрия.

2. Едкий калий и натрий действуют как раствор аммиака и сернистого аммония, но осаждающаяся гидроокись немного растворима в избытке едкого калия с образованием $K_2[Sc(OH)_5 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$. Винная кислота как при действии раствора аммиака, так и сернистого аммония мешает осаждению на холоду, при нагревании же осаждается основной тартрат скандия.

3. Карбонаты щелочных металлов осаждают карбонат, легко растворимый в избытке осадителя. При кипячении раствора карбоната скандия с раствором карбоната щелочного металла выделяется осадок двойного карбоната.

4. Щавелевая кислота осаждает сперва аморфный осадок оксалата, который постепенно, а при нагревании быстро переходит в кристаллический. Осаждение из раствора сульфата происходит медленно и не полностью. Оксалат скандия много легче растворяется в разбавленных минеральных кислотах, чем оксалаты р. з. элементов. Осадок оксалата легко растворяется в растворах оксалатов щелочных металлов, аналогично торию и цирконию.

5. Раствор сульфата калия, если к нему прибавить раствор сульфата скандия, выделяет кристаллический осадок двойного сульфата $K[Sc(SO_4)_2]$, нерастворимый в избытке раствора сульфата калия (сходство с легкими р. з. элементами).

6. Сульфат натрия осаждает двойной сульфат скандия, который растворяется в избытке насыщенного раствора сульфата натрия (сходство с тяжелыми р. з. элементами).

7. Плавиковая кислота, прибавленная к концентрированному раствору хлорида скандия, вызывает тотчас образование осадка фторида скандия, который в отличие от фторидов р. з. элементов и

тория очень хорошо растворяется в растворах кислого фторида аммония.

8. Тиосульфат натрия из слабокислых растворов осаждает при кипячении основной тиосульфат скандия $Sc(OH)S_2O_3$ в виде хлопьевидного осадка (отличие от р. з. элементов).

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Спиртовый раствор морина дает сильную зеленую флюоресценцию. Реакция очень чувствительна. Открываемый минимум 30 γ скандия в 1 *мл* при дневном свете и 0,03 γ в ультрафиолетовом. Аналогичную реакцию дают алюминий, галлий и индий, но не дают р. з. элементы. При присутствии уксуснокислого аммония желто-зеленая флюоресценция остается только в присутствии скандия (магний должен отсутствовать). Флюоресценция гасится прибавлением фторидов щелочных металлов [5, 6, 7, 65].

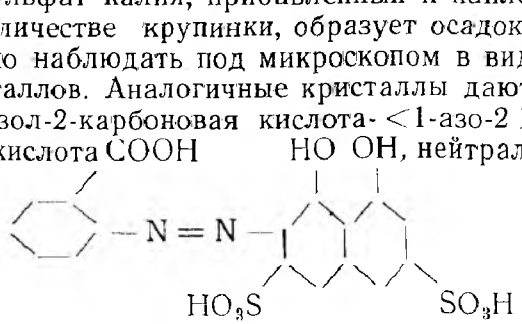
2. Ализарин (1,3-сульфонат натрия) (5%-ный раствор) осаждает из слабокислых растворов фиолетовый осадок, который усиливается при прибавлении ацетата натрия. Осадок не растворяется в 30%-ной уксусной кислоте (отличие от р. з. элементов). Открываемый минимум —0,1 *мг* скандия [5, 6, 65].

3. Ауринтрикарбоновокислый натрий (алюминон) осаждает красный осадок, растворимый в аммиаке с желто-коричневой окраской (отличие от алюминия) [5].

4. Гексамминкобальтинитрат осаждает из растворов гексафторскандиата натрия желто-бурый труднорастворимый кристаллический осадок состава $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$. Подобные же аморфные осадки дают алюминий, бериллий, цирконий. Если исследуемое вещество растворить в растворе карбоната аммония, то бериллий осадка не дает, алюминий и цирконий выделяются в виде аморфных осадков, тогда как скандий образует правильные гексаэдры. Открываемый минимум — 10 γ скандия [5—8].

5. Щавелевая кислота из азотнокислых растворов осаждает оксалат скандия в форме призм и х-образных кристаллов. Аналогичные кристаллы дают Ce^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+} и другие [1]

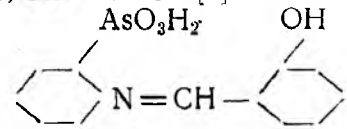
6. Бисульфат калия, прибавленный к капле сернокислого раствора в количестве крупинки, образует осадок двойной соли, который можно наблюдать под микроскопом в виде мелких линзовидных кристаллов. Аналогичные кристаллы дают Al^{3+} и In^{3+} [1].

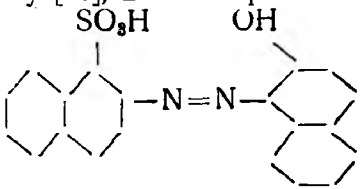
7. Бензол-2-карбоновая кислота-<1-азо-2>-1,8 нафталин-3,6-дисульфокислота 

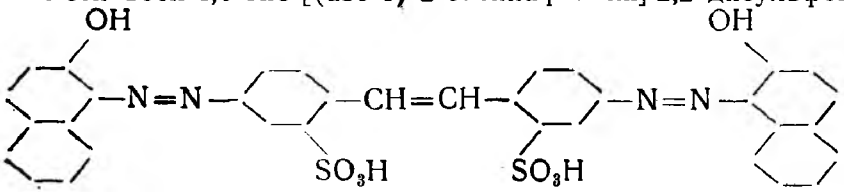
, нейтральные растворы которой розового цвета, в присутствии незначительного содержания скандия приобретает розово-фиолетовую окраску. В кислой среде

реакция не идет. Предельная концентрация 1:2500000. Открываемый минимум 0,7γ скандия. Такую же реакцию дают Be, Al, р. з. элементы, Ti, Zr, Th, Hf, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Co^{3+}, Ni, Pd^{2+} [9].

9. Фениларсиновая кислота из слабоуксуснокислого раствора осаждает скандий в виде белого осадка, но не осаждает р. з. элементы при соотношении Sc: Σ р. з. элементов = 1 : 1000 (при концентрации скандия 5 γ/*мл*). Предельная концентрация 1:500000. При подкислении соляной кислотой осадок растворяется. Точно такую же реакцию дают Ti, Zr, Hf, Sn^{2+} и Th^{4+} [9].

10. Шиффово основание  образует со скандием циклическую соль, в которой скандий присоединен к арсиновому радикалу и гидроксильной группе. Реакция выполняется следующим образом: к исследуемому раствору на скандий прибавляют несколько капель спиртового 10—20% раствора салицилового альдегида, взбалтывают и прибавляют несколько капель 1% водного раствора о-аминофениларсиновой кислоты $o\text{-}NH_2C_6H_4AsO_3H_2$. В присутствии скандия возникает ярко-желтое окрашивание или осадок. Употребления больших количеств реагентов следует избегать, так как в этом случае может выпасть кристаллический осадок шиффового основания бледно-желтого цвета. Исследуемый раствор должен быть нейтральным или слабо уксуснокислым (1 капля ледяной уксусной кислоты на 1 *мл* раствора). Предельная концентрация 1:2000000. Открываемый минимум скандия — 1 γ. Минеральные кислоты, фториды, органические оксикислоты, соли гидроксиламина мешают реакции; B, Al, Y, р. з. элементы, In, Tl^+ реакции не дают до предельного соотношения Sc:р. з. элементы=1:2000, Sc:Al=1:2000, Sc:Ce=1:1000, Sc:Gd=1:50. Цветные реакции дают Ti, Th, Nb и U^{4+} ярко-желтую окраску или окрашивание Zr, Hf, Sn^{4+}, Ta, Ga, Sb, Bi — светло-желтую окраску, Fe^{3+} — оранжево-бурый осадок, V^{5+} — буровато-желтую окраску [9].

11. По Кузнецову [55], 2-оксинафталин <1-азо-2>-нафталин-1-сульфокислота 

или стильбен-4,4-бис [(азо-1)-2-оксинафталин]-2,2 дисульфокислота 

в виде насыщенных растворов свободных кислот в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтаноламина, прибавленные по каплям к раствору иона скандия, вызывают образование суспензии, окрашенной в розовый цвет.

Испытание соединений скандия на чистоту

Обычными загрязнениями скандия являются торий и тяжелые р. з. элементы. Для определения содержания тяжелых р. з. элементов в кипящий раствор соединения скандия прибавляют рассчитанное на окись скандия шестикратное по весу количество тиосульфата натрия и смесь кипятят некоторое время. Фильтрат от осадка после разложения растворенного тиосульфата и отфильтровывания серы, сконцентрированный испарением, не должен давать осадка от щавелевой кислоты.

Иодатная проба на торий (стр. 518) должна быть отрицательной. Испытание на обычные элементы: Pb, Fe, Mn и другие производится качественными реакциями на эти элементы. Растворы солей скандия не имеют абсорбционного спектра. Небольшие количества примесей определяются методами дугового спектрального анализа.

ИТТРИЙ

Окись иттрия—белого цвета порошок, который при накаливании испускает сильный свет.

Реакции мокрым путем

1. Раствор аммиака и сернистый аммоний осаждают гидроокись, нерастворимую в избытке осадителя.

В присутствии винной или лимонной кислоты гидроокись не осаждается, но при прибавлении аммиака к виннокислому раствору (в отличие от алюминия, бериллия, циркония, тория и легких р. з. элементов) осаждается белый хлопьевидный осадок двойной виннокислой соли аммония и иттрия.

2. Едкий калий и натрий осаждают белый студенистый осадок гидроокиси, нерастворимой в избытке осадителя (отличие от бериллия и алюминия), но она постепенно растворяется в растворе хлористого аммония (отличие от циркония и тория), особенно при кипячении, с выделением аммиака. Свежевыделенная гидроокись иттрия растворяется постепенно в концентрированных растворах углекислого аммония. При кипячении такого раствора выделяется снова вся гидроокись иттрия. Присутствие винной кислоты замедляет, но не препятствует осаждению. Нерастворимый виннокислый натрий, от которого жидкость сперва мутнеет, постепенно осаждается в виде белого, хлопьевидного осадка (отличие от алюминия, бериллия, тория, циркония и легких р. з. элементов). При большом

избытке щелочи и винной кислоты осаждения не наблюдается даже при длительном стоянии. Из полученного таким образом раствора иттрия осаждается щавелевой кислотой в виде оксалата. Консистенция осадка гидроокиси зависит от температурных условий осаждения: гидроокись, выделенная из горячего раствора, имеет консистенцию легко фильтруемого осадка, осадок, выделенный из холодных растворов, слизистый и трудно промывается.

3. Карбонаты калия, натрия и аммония осаждают белый карбонат, легко растворимый в избытке осадителя с образованием двойной соли. Кислые карбонаты растворяют карбонат иттрия легче, чем нейтральные. Эти растворы не выделяют осадка при нагревания и даже при продолжительном кипячении.

4. Углекислый барий не дает осадка на холоду (отличие от алюминия, циркония, тория), при кипячении осаждается карбонат иттрия не полностью.

5. Щавелевая кислота осаждает из нейтральных или слабокислых растворов белый, творожистый, при нагревании быстро превращающийся в кристаллический осадок оксалата, нерастворимый в избытке осадителя. Осадок оксалата растворяется при нагревании в растворе оксалата аммония, но при охлаждении снова выпадает (отличие от тория), верно, не полностью.

6. Плавиковая кислота дает большой студенистый осадок фторида иттрия, который при нагревании становится порошкообразным. Он не растворим в воде и избытке осадителя (отличие от Al, Be, U, Ti и Zr), но заметно растворяется в минеральных кислотах.

7. Сульфаты калия и натрия осадка не дают, так как образуется двойная соль, растворимая в насыщенных растворах сульфатов щелочных металлов (отличие от циркония, тория, легких р. з. элементов).

8. Иодноватая кислота, иодаты калия и натрия образуют при осторожном прибавлении тяжелый белый творожистый, постепенно превращающийся в порошкообразный осадок, нерастворимый в избытке осадителя, но легко растворимый в воде и в азотной кислоте. Осадок растворяется в азотной кислоте даже в присутствии большого избытка осадителя (отличие от тория и циркония).

9. Тиосульфат натрия не осаждает иттрия даже при кипячении (отличие от алюминия, циркония, тория и скандия); выделяется лишь сера.

10. Фосфат натрия дает белый объемистый осадок кислого фосфата иттрия, который постепенно переходит в кристаллический. Осадок нерастворим в воде и избытке осадителя, но растворяется в минеральных кислотах и трудно—в растворах карбонатов щелочей. Свободная фосфорная кислота осаждает на холоду только при осторожном прибавлении белый хлопьевидный осадок $YPO_4 \cdot 2H_2O$[1].

11. Перекись водорода выделяет из щелочного раствора студенистый малоустойчивый осадок гидроперекиси, общей формулы $Y(OH)_2OOH$[2].

12. Фосфорноватокислый натрий $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ из крепких солянокислых растворов осадка не выделяет (отличие от тория) [2].

13. Хромат калия дает на холоду хлопьевидный осадок основного хромата иттрия, который при нагревании становится плотнее и осаждается на дно. Осадок трудно растворяется в воде и избытке осадителя, но очень легко растворим в минеральных и уксусной кислотах. Хромовая кислота осадка не дает даже при нагревании (отличие от Zr, Th и Ce^{4+}) [1].

14. Ферроцианид калия осаждает белый хлопьевидный, постепенно переходящий в кристаллический осадок $KY[Fe(CN)_6]2H_2O$. Осаждение ускоряется нагреванием. Разбавленные растворы выделяют осадок при энергичном встряхивании. Осадок нерастворим в воде и избытке осадителя, но растворяется в минеральных кислотах.

15. Янтарнокислый натрий $Na_2C_4H_4O_4$ образует белый хлопьевидный, постепенно переходящий в кристаллический осадок; более интенсивное выделение осадка происходит при нагревании.

В избытке осадителя и в воде он не растворяется, но очень легко растворим в минеральных кислотах. Свободная янтарная кислота осадка не выделяет ни на холоду, ни при нагревании (отличие от цери-иона).

16. Бензойнокислый натрий $NaC_7H_5O_2$ образует постепенно белый хлопьевидный или даже студенистый осадок бензойнокислого иттрия. Выпадение осадка может быть ускорено нагреванием, причем в этом случае осадок более плотный и осаждается на дно. Он нерастворим в избытке осадителя, трудно растворим в воде и легко растворим в минеральных кислотах.

Свободная бензойная кислота не вызывает осадка, даже при нагревании (отличие от Zr, Th, Ce^{4+} и легких р. з. элементов) [1].

17. Салициловокислый натрий $NaC_7H_5O_3$, как и салициловая кислота не дают осадка ни на холоду, ни при нагревании (отличие от Zr, Th, Ce^{4+} и легких р. з. элементов) [1].

18. Муравьиная кислота и муравьинокислый аммоний не дают осадка (отличие от Zr, Ce^{4+} и легких р. з. элементов) [1].

19. Ацетат натрия дает лишь при нагревании очень концентрированных растворов белый хлопьевидный осадок основного ацетата иттрия (отличие от легких р. з. элементов), но осаждение неполное. Осадок легко растворим в разбавленных минеральных кислотах [1].

20. Купферон в виде 0,1 *М* раствора вызывает осаждение из раствора р. з. элементов при нагревании в течение 10 мин. до 80°. Реакция более чувствительна, чем осаждение со щавелевой кислотой [74].

21. Моно- и динафтиларсоновые кислоты выделяют осадки различного характера [77—79].

1. Янтарнокислый аммоний [10] дает кристаллический осадок. Однако специфичность формы кристаллов этого осадка оспаривается [11].

2. Хлористый палладий (10%-ный водный раствор) дает с раствором хлористого иттрия кристаллический осадок двойной соли [12].

3. Щавелевая кислота осаждает оксалат иттрия в форме мелких палочек. Открываемый минимум 0,03 γ иттрия. Аналогичный осадок дают ионы Ce^{3+}, La^{3+}, Sc^{3+} и другие [3].

4. Хромат аммония в виде порошка дает осадок хромата иттрия, образующего гексагональные кристаллы [12]. Если применить раствор хромовой кислоты в концентрированной серной кислоте, то в присутствии иона иттрия образуется осадок из небольших палочек, вырастающих в крупные длинные кристаллы. Подобные же кристаллические осадки дают ионы эрбия, неодима и празеодима.

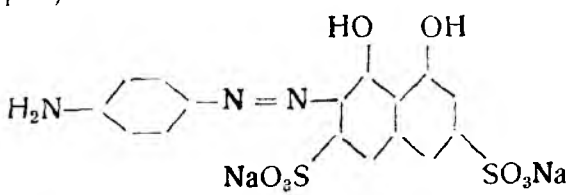
5. Нейтральные или слабокислые растворы сульфата иттрия с уротропином образуют под микроскопом маленькие характерные октаэдры [13].

6. Ализарин (в виде водного раствора) в растворах иттрия при прибавлении аммиака, подкислении уксусной кислотой и встряхивании с эфиром вызывает образование на стенках сосуда лака, окрашенного в фиолетовый цвет. В кислых растворах окраска не появляется в отличие от циркония, растворы которого в этом случае окрашиваются в красно-фиолетовый цвет [4, 14].

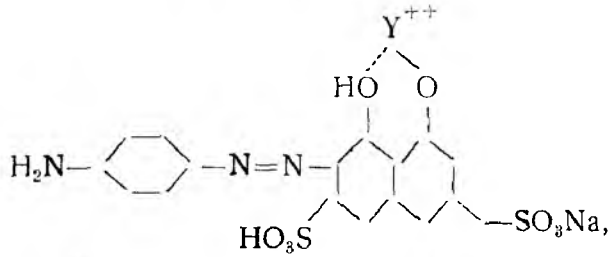
Ализарин S в 60%-ном водно-ацетоновом растворе с ионом иттрия образует растворы с максимумом поглощения при 510 *мμ*. Реакция настолько чувствительна, что в 10 *мл* можно обнаружить 0,4 γ иттрия [69].

7. Ауринтрикарбоновая кислота (алюминон). Если к 12 *мл* раствора, содержащего около 0,2 *г* иттрия, прибавить 2 *мл* 1 *N* соляной кислоты, 2 *мл* 3 *N* ацетата аммония и 2 *мл* раствора алюминона, затем смеси дать постоять и добавить 2 *мл* 6 *N* раствора аммиака и 4 *мл* углекислого аммония, то сначала появляется красно-бурый осадок, который растворяется и обесцвечивается при прибавлении аммиака с углекислым аммонием [15].

8. По Кульберг и Чугреевой [56], краситель эриофиолетовый В, (4-амино-бензол- <1-азо-2'> 1', 8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислый натрий)



образует с ионом иттрия внутрикомплексное соединение



водные растворы которого окрашены в синий цвет. Аналогичную окраску дают только ионы алюминия и сине-фиолетовое окрашивание — ионы тория. Окраска от ионов алюминия развивается очень медленно.

Для открытия иттрия каплю испытуемого раствора, содержащего не более 2,5 γ определяемого иона, смешивают с каплей раствора эриофиолетового В (0,1 *мг/мл*), причем фиолетовая окраска реактива переходит в синюю. В присутствии алюминия можно открыть иттрий следующим образом. Каплю боратной буферной смеси с pH 6,58 смешивают с каплей испытуемого раствора и в центр смеси осторожно (без перемешивания) добавляют каплю реактива. Если иттрий отсутствует, окраска остается фиолетовой и в присутствии алюминия появляется в течение 2—3 минут.

9. По Кузнецову [55], 2-оксинафталин <1-азо-2>-нафталин-1-сульфокислота или стильбен-4,4-бис [(азо-1)-2-оксинафталин]-2,2-дисульфокислота в виде насыщенных растворов свободных кислот в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтаноламина, прибавленные по каплям к раствору иона иттрия, вызывают образование суспензии, окрашенной в малиновый цвет.

10. Диоксивинная кислота образует с ионом иттрия труднорастворимый осадок. Открываемый минимум 100 γ /*мл*. Аналогично ведут себя ион гадолиния (открываемый минимум 10 γ /*мл*) и ион эрбия (открываемый минимум 50 γ /*мл*) [68].

Испытание соединений иттрия на чистоту

Соединения иттрия с летучим кислотным остатком при прокаливании дают чисто белого цвета окись, концентрированные растворы которой в азотной и соляной кислоте не имеют абсорбционных линий. Окончательным заключением является результаты дугового и рентгеновского спектрального анализа соединения иттрия.

ЛАНТАН

Окись лантана—белого цвета порошок.

Реакции мокрым путем

1. Гидрат окиси аммония и сернистый аммоний осаждают плохо фильтрующуюся белую основную соль переменного состава. Ес-

ли присутствует винная или лимонная кислота, осадок не появляется (отличие от иттрия).

2. Едкий калий или натрий осаждают белый студенистый осадок гидроокиси лантана с примесью небольшого количества основной соли. Гидроокись нерастворима в избытке осадителя, не желтеет при стоянии на воздухе, растворима при насыщении бромом и при обработке другими окисляющими веществами, окраски не изменяет (отличие от церия). Она растворяется в растворах хлористого аммония с выделением аммиака и легко—в разбавленных растворах многих кислот. Вода, соприкасающаяся с гидроокисью лантана, окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет. Винная кислота препятствует осаждению.

3. Карбонат натрия или калия вызывает на холоду белый хлопьевидный осадок карбоната, который при нагревании осаждается в виде мелких кристаллических листочков. Он почти нерастворим в избытке раствора осадителя, даже при его значительной концентрации, нерастворим в воде, но быстро растворяется в кислотах.

4. Карбонат аммония вызывает белый осадок, который почти нерастворим в избытке осадителя.

5. Сульфат калия или натрия образует белый кристаллический осадок двойного сульфата лантана и калия или натрия, нерастворимый в концентрированном растворе сульфата калия или натрия (отличие от иттрия). Он трудно растворим в холодной воде, легче в горячей и легко растворяется в минеральных кислотах.

6. Щавелевая кислота, прибавляемая по каплям, вызывает тотчас белый, сначала творожистый, впоследствии превращающийся в мелкокристаллический осадок оксалата лантана. Осадок нерастворим в избытке раствора щавелевой кислоты и в воде, но растворяется в разбавленной соляной кислоте (отличие от тория). Из раствора оксалата лантана в горячей соляной кислоте выделяется при стоянии, если раствор охладить до обыкновенной температуры, кристаллический осадок хлорооксалата лантана.

7. Оксалат аммония действует аналогично щавелевой кислоте. В избытке осадителя на холоду осадок не растворяется.

8. Плавиковая кислота осаждает белый студенистый осадок фторида лантана, который спустя некоторое время, особенно при нагревании, становится более плотным. В избытке осадителя и разбавленных минеральных кислотах фторид лантана нерастворим, но постепенно растворяется в более крепких минеральных кислотах.

9. Иод. Если осадить на холоду раствор ацетата лантана избытком аммиака и, отфильтровав слизистый осадок основной соли лантана, хорошо промыть его холодной водой и посыпать небольшим количеством толченого кристаллического иода, то в месте соприкосновения появляется синяя окраска, постепенно распространяющаяся по всей массе и напоминающая собой синее окрашивание крахмала иодом. Синяя окраска исчезает при действии кислот и щелочей. Присутствие тория, иттрия, эрбия, церия, празеодима и

неодима затушевывает окраску, нередко окраска вместо синей становится от темно-желтой до красно-бурой и, наконец, переходит в коричнево-желтую. При одновременном присутствии лантана, неодима и празеодима зачастую появляется только красно-фиолетовая окраска.

По этой причине реакция становится специфичной при опробовании более или менее чистых соединений лантана. Тем более, что, как указывается в литературе, основной уксуснокислый празеодим при удачных обстоятельствах может показать синюю окраску.

Таким образом, иодная реакция может считаться предварительной реакцией, но не реакцией доказательства [16].

10. Фосфат натрия Na_2HPO_4 образует белый хлопьевидный осадок, который постепенно становится более плотным. Выделению осадка способствует нагревание. Он нерастворим в избытке реактива и воде. Минеральные кислоты растворяют его довольно легко.

Свободная фосфорная кислота на холоду тоже осаждает белый хлопьевидный осадок, который растворяется в большом избытке осадителя, но может выпадать снова при нагревании.

11. Ферроцианид калия образует белый, тяжелый, вначале хлопьевидный, переходящий в мелкокристаллический осадок ферроцианида лантана и калия, который не растворяется в избытке реактива. Если растворы сильно разбавлены, осаждение наступает только при нагревании, которое способствует осаждению. Осадок почти нерастворим в воде, но легко растворим в минеральных кислотах.

12. Ферроцианид натрия при действии на раствор (0,1N) нитрата лантана в присутствии CsCl образует кристаллический осадок $CsLa[Fe(CN)_6]$, почти нерастворимый в воде [17].

13. Тиосульфат натрия не осаждает лантана даже при кипячении (отличие от тория), но происходит выделение серы.

14. Иодат калия или натрия из не слишком разбавленных растворов дает постепенно появляющийся хлопьевидный, белый, немного растворимый в избытке реактива осадок иодата лантана. Осадок много легче растворяется в горячей воде, чем в холодной, и легко — в кислотах.

15. Хромат калия в разбавленных растворах при прибавлении по каплям дает хлопьевидный, желтый, с течением времени переходящий в кристаллический осадок хромата лантана. Осаждение более отчетливо при нагревании. Осадок хромата лантана почти нерастворим в холодной воде, трудно растворим в горячей и легко растворим в кислотах.

Свободная хромовая кислота не дает осадка даже при кипячении (отличие от тория и церия).

16. Муравьинокислый аммоний при спокойном стоянии на холоду постепенно выделяет осадок. При встряхивании или же натирании стеклянной палочкой можно получить немедленно в достаточно концентрированных и вскоре разбавленных растворах тяже-

лый, пескообразный осадок, осаждающийся быстро на дно. Осаждение особенно заметно ускоряется при нагревании. Осадок муравьинокислого лантана труднорастворим в воде и в избытке осадителя, но очень легко растворим в минеральных кислотах. В отличие от циркония и церия (4) свободная муравьиная кислота не дает осадка даже при кипячении.

17. Ацетат натрия не осаждает лантана ни на холоду, ни при нагревании (отличие от Al, Zr, Th, Ce (4) и тяжелых р. з. элементов).

18. Бензойнокислый натрий $NaC_7H_5O_2$, прибавленный к раствору умеренной концентрации, дает при энергичном встряхивании или нагревании белый, хлопьевидный, постепенно переходящий в кристаллический осадок бензоата лантана. Осадок нерастворим в избытке растворителя, трудно растворим в воде и легко—в кислотах.

19. Салициловокислый натрий $NaC_7H_5O_3$ постепенно образует на холоду белый сначала хлопьевидный, затем переходящий в кристаллический (сросшиеся иголочки) осадок салицилата лантана, который нерастворим в избытке осадителя (отличие от иттрия и тяжелых р. з. элементов). Осадок нерастворим в воде, но легко растворяется в минеральных кислотах.

Свободная салициловая кислота не дает осадка (отличие от Ce(4)).

20. Янтарнокислый натрий $Na_2C_4H_4O_4$ при прибавлении по каплям дает сначала исчезающий осадок и при дальнейшем прибавлении реактива белый, хлопьевидный, постепенно переходящий в кристаллический осадок. Осаждение протекает быстрее при нагревании. Осадок, который нерастворим в избытке осадителя и в воде, легко растворяется в кислотах.

Свободная янтарная кислота не дает осадка даже при нагревании (отличие от Ce(4)).

21. Следы или очень незначительные количества лантана (менее 1 *мг*) могут быть открыты, если к 10 *мл* нейтрального раствора прибавить 1 *мл* ацетатного буфера (2 *N* раствор ацетата аммония и уксусной кислоты) и затем 0,4 *мл* 0,1% раствора ализариновокислого натрия. При присутствии лантана появляется фиолетовое окрашивание, а после 10-часового стояния образуется осадок. Другие р. з. элементы на данный реактив не опробованы [18,88].

По Амброжий [81] в каплю 1%-ного водного раствора ализарина (ализаринсульфоната натрия) с буро-желтой окраской прибавляют охлажденные свежепрокаленные окислы р. з. элементов. При перемешивании в течение 1 мин. в присутствии лантана капля приобретает малиновое окрашивание. Таким образом можно обнаружить 0,05 *мг* лантана.

22. Открытие лантана, по Кульбергу и Амброжий [61].

а) Окислы р. з. элементов, прокаленные при 800°, помещают в

углубление фарфоровой пластинки, прибавляют каплю раствора (10 *мг* фенолового красного в 2 *мл* теплого спирта и 8 *мл* воды) и перемешивают стеклянной палочкой. Если лантан присутствует, желтый цвет реактивного раствора переходит в красный или розовый цвет. Для дополнительного подтверждения прибавляют 2—3 капли ацетона, перемешивают; если при этом раствор снова приобретает желтую окраску, то лантан отсутствует.

б) Окислы, прокаленные при 600°, смачивают раствором 10 *мг* бромкрезолпурпура в 2 *мл* теплого спирта и 8 *мл* воды и перемешивают стеклянной палочкой. Если лантан присутствует, индикатор меняет красно-желтую окраску на темно-лиловую. При прибавлении ацетона окраска переходит в зеленую и по мере испарения ацетона темно-лиловая окраска восстанавливается. Таким образом, может быть открыто 0,6 γ лантана или 0,01% его в смеси с другими р. з. элементами [81].

в) Окислы, прокаленные при 600°, после остывания смачивают раствором 0,1 *г* бромфенолового синего в 7,5 *мл* 0,02*N* водного раствора едкого натрия, который разбавлен до 250 *мл* и нейтрализован разбавленной уксусной кислотой до слабо-желтой окраски. При наличии лантана раствор окрашивается в синий цвет. Если имеется большое количество неодима, необходимо добавлять ацетона. Реакцией может быть обнаружено 0,02 *мг* лантана [81].

23. По Кузнецову [55], 2-оксинафталин (1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислота или стильбен 4,4′-бис [(азо-1) -2-оксинафталин]-2,2-дисульфокислота в виде насыщенных растворов свободных кислот в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтаноламина, прибавленные по каплям к раствору иона лантана (а также празеодима и неодима), вызывают образование суспензии, окрашенной в красный цвет.

Моно- и дифениларсиновые кислоты и α- и β-нафтиларсиновые кислоты выделяют осадки различного характера [77, 79].

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Янтарнокислый натрий [10], растертый в порошок, прибавляют к нейтральному раствору соли лантана в количестве нескольких крупинок. При этом выпадает осадок, состоящий из больших параллелограммов, игл, розеток, имеющих косое погасание.

Янтарнокислый аммоний дает также кристаллические осадки с ионами церия (3), празеодима, неодима и самария, отличающиеся от осадка янтарнокислого лантана. Однако эта специфичность отрицается некоторыми исследователями [11].

2. При прибавлении кристаллика щавелевой кислоты к нагретому, подкисленному азотной кислотой раствору соли лантана, образуется оксалат лантана в виде шестиугольников и параллелограммов [19, 20].

3. Хинализарин в виде 0,005% спиртового раствора, прибавленный к 2 *мл* раствора соли лантана в количестве 10 капель, после

добавления 5—10 капель 2 *N* едкого натра, в зависимости от содержания La, вызывает интенсивно синюю окраску или образование синего осадка. Открываемый минимум 2 γ лантана в 1 *мл*. Аналогично ведут себя церий, неодим и другие р. з. элементы, а также цирконий, торий, бериллий и магний.

4. Диоксивинная кислота образует с ионом лантана трудно-растворимый осадок. Открываемый минимум 30 γ /*мл* [68].

5. Ализарин S в 60%-ном водно-ацетоновом растворе с ионом лантана образует растворы с максимумом поглощения при 520 *м* μ. Реакция настолько чувствительна, что можно обнаружить 0,6 γ лантана в 10 *мл* [69].

Испытание соединений лантана на чистоту

Чистота соединений лантана характеризуется в первую очередь окраской окиси и гидроокиси лантана, полученных из исследуемого соединения. Окись лантана—чисто белый порошок, и наличие у ней той или иной окраски указывает на присутствие примеси. Концентрированные растворы солей лантана не должны иметь абсорбционного спектра. Небольшие примеси открываются методами дугового спектрального анализа.

ЦЕРИЙ

Двуокись церия получается при прокаливании солей церия с летучим или разлагающимся кислотным остатком. Это желтовато-белый порошок, который в зависимости от условий получения более или менее интенсивно окрашен.

Реакции мокрым путем

Церосоли

1. Гидрат окиси аммония и сернистый аммоний осаждают белый хлопьевидный осадок основных солей, нерастворимых в избытке осадителя и в воде, но легко растворимых в кислотах. Они немного растворимы в кипящем концентрированном растворе хлористого аммония. В присутствии винной и лимонной кислот осадок не образуется (отличие от иттрия). При стоянии на воздухе осадок довольно быстро окрашивается в желтый цвет вследствие окисления до гидрата двуокиси церия.

2. Едкий калий или натрий дают белый студенистый осадок гидрата закиси церия с примешанными основными солями. Осадок нерастворим в избытке осадителя. На воздухе постепенно окрашивается при поглощении кислорода в грязно-фиолетовый цвет, который затем переходит в желтый при образовании гидрата двуокиси. Гидрат закиси, осажденный в теплом растворе, быстро поглощает угольную кислоту, он легко растворяется в разбавленных кислотах.

Присутствие винной кислоты препятствует осаждению, раствор остается прозрачным, но вскоре окрашивается в желтый цвет, который при стоянии постепенно темнеет. Аналогично действуют HgO [22], ZnO и многие другие окислы.

3. Карбонаты калия, натрия и аммония осаждают на холоду белый студенистый осадок, который постепенно становится зернистым и всегда содержит немного щелочи. В избытке реактива при соприкосновение с воздухом, особенно при взбалтывании или встряхивании растворяется с образованием двойного карбоната. Раствор становится постепенно янтарно-желтым и при длительном стоянии даже темно-желтовато-красным (отличие от остальных р. з. элементов). При кипячении свежеприготовленного раствора карбоната церия в карбонате щелочного металла появляется быстро муть и выделяется основная церосоль с примесью основной церисоли (отличие от тяжелых р. з. элементов).

4. Карбонат бария осаждает на холоду медленно почти полностью карбонат церия; при нагревании осаждение идет скорее.

5. Плавиковая кислота в нейтральных или слабокислых растворах образует белый студенистый осадок, который при длительном нагревании переходит в порошкообразное состояние. Осадок почти нерастворим в воде и плавиковой кислоте, но растворяется в сильных минеральных кислотах.

6. Щавелевая кислота и оксалат аммония осаждают в нейтральных или кислых растворах сначала исчезающий, а затем появляющийся снова белый хлопьевидный оксалат церия, нерастворимый в избытке осадителя. Осадок постепенно становится кристаллическим, состоящим из мелких красных блестящих иголочек. Из достаточно кислых растворов осадок осаждается сразу в виде кристаллического. Осадок оксалата растворяется в концентрированных минеральных кислотах. Чистый оксалат церия при прокаливании дает трудно растворимую в кислотах двуокись в виде желтовато-белого порошка. Если оксалат церия содержит примесь других р. з. элементов, то окисел бывает окрашен в различной степени коричневые оттенки и легко растворяется в разбавленных кислотах.

7. Сульфаты калия или натрия в твердом виде, прибавленные к нейтральному раствору церосоли до насыщения, осаждают постепенно при обыкновенной температуре быстрее при нагревании белый, сперва аморфный, переходящий в кристаллический осадок двойного сульфата. Осадок почти нерастворим в избытке насыщенного раствора сульфата щелочного металла, он труднорастворим в холодной и горячей воде, но легче растворяется в минеральных кислотах.

8. Двухзамещенный фосфат натрия осаждает из нейтральных растворов белый хлопьевидный, переходящий в кристаллический осадок фосфата, особенно при нагревании. Осадок нерастворим в избытке осадителя и в воде, почти нерастворим в уксусной кислоте, но легко растворяется в соляной и азотной кислотах.

Фосфорная кислота дает белый объемистый, постепенно переходящий в кристаллический осадок фосфата, который растворим в избытке кислоты.

9. Хромат калия при прибавлении по каплям в месте соприкосновения дает ясно-желтый объемистый осадок, растворяющийся при взбалтывании. Дальнейшее добавление вызывает выделение густых хлопьев, окраска которых темнеет со временем: становится темно-желтой и, наконец, серо-коричневой. Осадок немного растворим в большом избытке осадителя. При нагревании он быстро осаждается на дно. В воде на холоду и при нагревании растворяется очень трудно, в уксусной и минеральных кислотах — легко. Он легко разлагается при нагревании уже до 110°. Свободная хромовая кислота не дает осадка.

10. Иодат натрия или калия образует при прибавлении по каплям в нейтральных или слабокислых растворах сначала исчезающий, но при прибавлении значительного избытка реактива белый хлопьевидный осадок иодата церия. Осадок нерастворим в избытке осадителя, трудно растворяется в воде и постепенно—в минеральных кислотах [1].

11. Ферроцианид калия дает даже в слабокислых растворах белый, хлопьевидный, переходящий в кристаллический осадок двойного ферроцианида церия и калия. Осадок нерастворим в воде и избытке осадителя, но легко растворяется в кислотах.

12. Тиосульфат натрия не дает осадка ни при нагревании, ни на холоду, выделяется лишь сера.

13. Янтарнокислый натрий $Na_2C_4H_4O_4$ образует при осторожном прибавлении сперва исчезающий, а затем аморфный, переходящий в кристаллический осадок янтарнокислого церия. Осадок лучше выделяется при большом избытке осадителя, немного растворим в воде, хорошо растворим в минеральных кислотах.

Свободная янтарная кислота не вызывает осадка (отличие от цери-иона) [1].

14. Бензойнокислый натрий $NaC_7H_5O_2$ дает при значительном прибавлении белый творожистый осадок бензоата церия, который переходит постепенно через хлопьевидный в кристаллический. Осадок нерастворим в избытке осадителя, немного растворим в воде и легко — в разбавленных минеральных кислотах. Нагревание благоприятствует осаждению.

Свободная $C_7H_6O_2$ дает муть, но не образует осадка (отличие от Zr, Th, Ce (4)).

15. Салициловокислый натрий $NaC_7H_5O_3$ тотчас осаждает на холоду даже в разбавленных растворах белый хлопьевидный осадок салицилата церия, который постепенно становится кристаллическим (мелкие иглы), (отличие от тяжелых р. з. элементов). Нагревание благоприятствует осаждению. В избытке реактива и в воде осадок не растворяется, минеральные кислоты растворяют его хорошо (отличие от Zr, Th и Ce^{4+}) [1].

16. Ацетат натрия не дает осадка (отличие от Zr, Th, Ce^{4+}) [1].

17. Муравьинокислый аммоний на холоду сначала не дает осадка, если даже он прибавлен к концентрированному раствору церосоли, смесь может оставаться прозрачной продолжительное время благодаря образованию устойчивых пересыщенных растворов. Однако при трении стенок сосуда стеклянной палочкой образуется в присутствии незначительных количеств церосолей белый кристаллический (мелкие иглы) тяжелый осадок формиата церия (отличие от тория и тяжелых р. з. элементов). Нагревание способствует осаждению. Осаждение неполное. Осадок не растворяется в избытке реактива, в воде он труднорастворим, напротив легкорастворим в минеральных кислотах.

Свободная муравьиная кислота не осаждает, но в присутствии ацетата аммония происходит выделение осадка [1].

18. Перекись водорода не дает в нейтральных и слабокислых растворах нитрата церия осадка, но нейтральные растворы приобретают желтое или оранжево-желтое окрашивание, которое исчезает при подкислении раствора.

Аналогично относятся растворы других церосолей. Если же к раствору прибавить ацетата аммония, а затем перекиси водорода, то постепенно выделяется оранжево-желтый студенистый осадок гидроперекиси церия. Раствор цероацетата осаждается перекисью водорода.

Если к раствору церосоли прибавить аммиака до слабощелочной реакции и затем перекиси водорода, то осадок окрашивается в красно-оранжевый цвет.

Это — чувствительная реакция на церий: открываемый минимумом — $3{,}5.10^{-7}$ *г* и предельная концентрация — 1:4300.

При действии перекиси водорода на суспензию гидроокиси церия при pH 5,8—9,0 раствор приобретает желтый цвет и осадок быстро абсорбирует перекись водорода, становясь оранжевым или красно-бурым цвета гидроокиси железа. Выделение кислорода осадком не замечается в течение 10 часов.

Вначале реакция протекает по схеме: $Ce(OH)_3+3H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_2OOH+H_2O$ и после завершения этого процесса наступает гидролиз по схеме: $3Ce(OH)_2OOH+H_2O \rightarrow 2Ce(OH)_3OOH+Ce(OH)_3$ [23].

При прибавлении перекиси водорода к растворам церокарбоната в 30%-ном растворе карбоната калия появляется окрашивание от желтого до красно-бурого цвета [24].

Если к нейтральному раствору цернитрата или твердому цернитрату прибавить 30%-ной перекиси водорода и избыток твердого хининхлоргидрата, то появляется желтого или красного цвета окрашивание [25].

Перекись водорода дает с растворами солей церия в присутствии глицерина и аммиака желтую окраску и эффект Тиндаля в виде белого конуса. Открываемый минимум составляет 16 γ церия [26].

19. Хлор. Если прибавить к раствору церосоли избыток щелочи и пропустить до насыщения хлор, то образующийся осадок не исчезает, но окрашивается в желтый цвет церигидроокиси. При дальнейшем продолжительном пропускании хлора осадок может целиком переходить в раствор.

20. Хлорноватистокислый натрий в присутствии ацетата натрия при кипячении быстро осаждает церий в виде желтого осадка церигидроокиси, тогда как другие р. з. элементы остаются в растворе.

21. Бром действует аналогично хлору, но осадок не растворяется в избытке окислителя (отличие от лантана, празеодима и неодима).

22. Если к раствору церосоли, имеющему pH 4,5—7,5, прибавить ацетилацетоната и экстрагировать четыреххлористым углеродом или хлороформом, церий оказывается в слое органического растворителя (аналогично ведут себя Fe, Al, Be, Cu, но этой реакцией он отличается от Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Pb, Hg, Ti, UO_2^{2+}, K, Na [27].

23. Пирогалловая или галловая кислота (0,001 *М* растворы), прибавленные к раствору нитрата церия и смешанные с аммиаком, вызывают фиолетовую окраску или осадок [28].

24. Кокаин или цинхонин в кислых, нейтральных и щелочных растворах дают окрашенные растворы (аналогично ведут себя лантан и торий) [29].

25. Ксантат-ион не осаждает церий и другие р. з. элементы из раствора [30].

26. Резорцин с растворами Ce(4) и Ce(3) как и с ионами празеодима и неодима не дает характерной окраски, так как она зависит от рода основания, применяемого для нейтрализации (NH_4OH, NaOH, KOH) [31].

27. Ализарин при смешении с раствором церосоли и аммиаком после подкисления уксусной кислотой и встряхивания с эфиром дает на поверхности сосуда окрашенный в фиолетовый цвет лак [32]. В отличие от циркония в кислых растворах окрашивание не появляется [14].

28. Ауринтрикарбоновая кислота (алюминон) с церием дает при условии, указанном при иттрии, розово-красный лак [15].

29. Ализаринсульфонат натрия $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3.Na.H_2O$ (5%-ный раствор) при смешении с 1%-ным раствором цероннтрата дает бурое окрашивание [33].

30. Стрихнин $C_{21}H_{22}N_2O_2$ в концентрированной серной кислоте (1:1000), прибавленный к нейтральному раствору церосоли, после выпаривания досуха, вызывает очень красивую сине-фиолетовую окраску, которая переходит через ярко-фиолетовую в красную [1].

31. Солянокислый раствор церосоли нейтрализуют аммиаком или едким натром до образования гидроокиси. Прибавляют 1—2 капли 0,1% раствора хлорного железа и 1 *мл* спиртового раствора диметилглиоксима, делают раствор щелочным и фильтруют.

Розовая окраска фильтра от диметилглиоксима железа (2) указывает на присутствие церия. Предельная концентрация (чувствительность) 1 γ церия в 1 *мл* [34].

32. Пара-аминофениларсиновая кислота $NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$ в слабо сернокислых растворах церосоли вызывает розовую до красной окраску. В сильно концентрированных растворах церосолей появляется красно-бурая окраска. Остальные р. з. элементы не мешают, но присутствие F′, Zr, Co и Cr (3) нежелательно [35].

33. Хинализарин (1, 2, 5, 8 — тетраоксиантрахинон) в виде 0,005% спиртового раствора, прибавленный к 2 *мл* раствора церосоли в количестве 10 капель с последующим добавлением 5—10 капель 2 *N* едкого натра, вызывает в зависимости от концентрации церосоли интенсивно-синюю окраску или осаждение синего осадка. Открываемый минимум 1,13 γ церия в 1 *мл* раствора. В растворе не должны присутствовать цирконий, торий, бериллий и магний [21].

34. о-Оксихинолин при действии на растворы церосолей в аммиачнощелочном растворе в присутствии винной кислоты выделяет желтый кристаллический осадок. Предельная концентрация 1:700000. Открываемый минимум 0,59 γ церия [36]. Такие же осадки образуются при замене о-оксихинолина его производными [69—73].

35. Пирокатехин в аммиачнощелочной среде дает фиолетовый осадок. При малом содержании церия жидкость окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет. Для предупреждения окисления пирокатехина за счет кислорода воздуха к раствору необходимо прибавлять тиосульфата натрия. Другие р. з. элементы не мешают, но элементы, дающие с пирокатехином окрашенные растворы, предварительно должны быть удалены. Предельная концентрация 1:1000000 [37].

36. По Кузнецову [55], 2-оксинафталин-<1-азо-2>-нафталин-1 сульфокислота или стильбен-4,4′-бис [(азо-1)-2-оксинафталин]-2,2′ сульфокислота в виде насыщенных растворов свободных кислот в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтаноламина, прибавленные по каплям к раствору иона церия (3), вызывают образование суспензии, окрашенной в розовато-красный цвет.

37. До 3% церо-иона в препаратах цери-иона может быть открыто, если к 1 *мл* испытуемого раствора (около 10 *мг* соли) прибавить 3—5 капель насыщенного раствора ацетата уранила и 4—5 капель концентрированного раствора аммиака и кипятить в течение 1—2 мин. Когда церо-ион присутствует, осадок окрашен от серовато-желтого до синего цвета [57], вследствие выпадения промежуточной гидроокиси $Ce(OH)_3.Ce(OH)_4$.

38. Коричная кислота не дает осадка в минеральнокислой среде (pH 1,9), тогда как торий при этом условии осаждается ею количественно [87].

39. Моно- и дифениларсиновые кислоты, моно- и димитиларси-

новые кислоты и α - и β -нафтиларсиновые кислоты выделяют осадки различного характера [77—79].

m-Оксибензойная кислота не дает осадка в области pH 3,5 — 6,0 (отличие от тория) [86].

39. Церосоли могут быть окислены в церисоли: а) путем нагревания с надсернокислым аммонием в присутствии серной кислоты (см. стр. 551); б) встряхиванием с Bi_2O_4 в азотнокислом растворе (см. стр. 552); в) кипячением с $NaBiO_3$ в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ и серной кислоты (стр. 553); г) нагреванием с PbO_2 и HNO_3 (1:2) (см. стр. 553); д) путем электролиза (см. стр. 553).

Из бесцветного при всех этих реакциях раствор окрашивается от желтого до оранжевого цвета.

Церисоли

Растворы церисолей окрашены в желтый или оранжево-красный цвет. Они склонны к образованию основных солей, т. е. сильно гидролизуются. Для реакций лучше всего использовать двойной цериаммоний-нитрат.

1. Едкий натрий, калий, аммоний и сернистый аммоний дают сначала коричневый или желтовато-серый за счет загрязнений церием (3) объемистый хлопьевидный осадок, постепенно приобретающий чисто желтую окраску церигидроокиси. Осадок содержит обычно примешанные основные соли. Он нерастворим в избытке осадителя. Присутствие винной кислоты препятствует осаждению. В минеральных кислотах растворяется с желтой или оранжево-красной окраской. В концентрированной соляной кислоте он растворяется с выделением хлора, образуя соль окиси церия. В присутствии восстанавливающих веществ (KJ, $FeSO_4$ и других) растворяется в кислотах с образованием церосолей.

2. Карбонаты натрия, калия и аммония дают желтый, объемистый, хлопьевидный осадок церикарбоната, растворяющийся постепенно при встряхивании в большом избытке концентрированных растворов осадителей. При нагревании желтый раствор выделяет хлопьевидный осадок желтого основного церикарбоната, который при охлаждении частично снова переходит в раствор.

3. Карбонат бария постепенно образует на холоду желтый осадок церикарбоната. Нагревание способствует выделению осадка.

4. Щавелевая кислота и оксалат аммония, прибавляемые к более или менее концентрированному раствору церисоли, дают хлопьевидный сперва грязно-оранжевого, затем желтого цвета студенистый, переходящий при дальнейшем прибавлении в красный с шелковистым блеском кристаллический осадок цериоксалата. Осадок растворяется в большом избытке реактива (отличие от Ce (3) и других р. з. элементов), образуя красивую янтарно-желтую жидкость. Раствор довольно постоянен на холоду; при кипячении он мутнеет и, обесцвечиваясь с выделением угольной кислоты, выделяет белый кристаллический осадок цероксалата.

5. Сульфат калия или натрия в виде концентрированных растворов осаждает из нейтральных или слабокислых растворов желтый, хлопьевидный, переходящий в кристаллический осадок двойного церисульфата (отличие от тяжелых р. з. элементов). Он нерастворим в избытке насыщенного раствора осадителя, но легко растворяется в минеральных кислотах.

6. Двухзамещенный фосфат натрия образует студенистый бледно-желтый церифосфат. Нагревание способствует выделению осадка. В избытке осадителя и в воде он нерастворим, но растворяется довольно трудно в минеральных кислотах, образуя желтую жидкость. Фосфорная кислота действует аналогично. В избытке концентрированного раствора фосфорной кислоты осадок растворяется, но при нагревании снова выпадает.

7. Иодат калия или натрия выделяет при осторожном прибавлении сначала исчезающий желтый студенистый осадок цериодата, который при нагревании становится хлопьевидным и осаждается на дно. В избытке реактива, в воде, в присутствии избытка осадителя в азотной кислоте (отличие от р. з. элементов) нерастворим, но легко растворяется в других разбавленных кислотах.

8. Плавиковая кислота осаждает бледно-желтый студенистый осадок церифторида с церофторидом. Как в избытке осадителя (отличие от алюминия, бериллия, циркония и титана), так и в воде он не растворяется. При нагревании осадка сначала теряется вода, а затем он переходит в церофторид, выделяя газ, содержащий свободный фтор.

9. Хромат калия образует хлопьевидный оранжево-желтый осадок церихромата, нерастворимый в избытке реактива и в воде, но растворимый в минеральных кислотах. При кипячении в воде разлагается, переходя в церигидроокись. Нагревание способствует осаждению.

Свободная хромовая кислота, прибавляемая по каплям, дает уже на холоду желтый осадок церихромата (отличие от остальных р. з. элементов и церия (3)), который растворяется в значительном избытке осадителя. Такой раствор при кипячении снова выделяет осадок.

10. Ферроцианид калия при прибавлении по каплям осаждает сначала желтоватый, переходящий вскоре в белый порошкообразный осадок двойного цериферроцианида.

11. Тиосульфат натрия обесцвечивает растворы за счет протекания процесса $2Ce(NO_3)_4+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2Ce(NO_3)_3+2NaNO_3+Na_2S_4O_6$ и осаждается сера, увлекающая частично церий.

12. Ацетат натрия осаждает при кипячении из нейтральных растворов желтый хлопьевидный осадок основного цериацетата (отличие от Ce (3), Pr, Nd, La). Осадок нерастворим в избытке горячего осадителя и в воде, в минеральных кислотах растворяется легко. Уксусная кислота не осаждает.

13. Муравьинокислый аммоний образует при продолжительном стоянии уже на холоду, при нагревании тотчас, желтовато-белый

хлопьевидный осадок (отличие от тория и тяжелых р. з. элементов) основного цериформиата. Осадок труднорастворим в воде, но хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах, образуя красивую желтую жидкость.

14. Бензойнокислый натрий $C_7H_5O_2Na$ образует красивый светло-желтый хлопьевидный осадок церибензоата, нерастворимый в избытке осадителя и в воде, но растворимый в разбавленных минеральных кислотах. Нагревание способствует осаждению. Свободная бензойная кислота также вызывает хлопьевидный осадок (отличие от Ce (3), Pr, Nd, La и тяжелых р. з. элементов), который окрашен в коричнево-лиловый цвет, обусловленный действием смолистых веществ.

15. Янтарнокислый натрий $Na_2C_4O_4H_4$ дает желтовато-белый хлопьевидный осадок основного янтарнокислого церия (4). Осаждение лучше протекает при нагревании. В избытке реактива в воде он нерастворим, но легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах, образуя желтую жидкость. Свободная янтарная кислота тоже дает осадок (отличие от Ce (3), La и других р. з. элементов). В избытке реактива осадок почти нерастворим. Нагревание ускоряет осаждение.

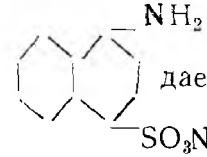
16. Салициловокислый натрий или аммоний $C_7H_5O_3Na$ или $C_7H_5O_3NH_4$ дает желтовато-коричневый, почти черный объемистый, переходящий в хлопьевидный осадок (отличие от тяжелых р. з. элементов) основного церисалицилата. В воде, в разбавленных кислотах осадок почти нерастворим, но легко растворяется в концентрированных кислотах [1, 38].

Свободная салициловая кислота образует также коричневый осадок (отличие от Ce (3), Pr, Nd, La и тяжелых р. з. элементов) даже в слабокислых растворах. Очень разбавленные бесцветные растворы церисоли с салицилатом натрия дают коричнево-желтую окраску.

17. Фенилаланин $C_9H_{10}NO_2$ вызывает темный сине-зеленый осадок, растворяющийся в соляной кислоте с образованием темно-зеленого раствора. При действии на этот раствор аммиака осаждается красно-коричневый хлопьевидный осадок и раствор обесцвечивается [38].

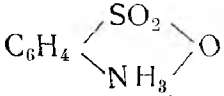
18. Антраниловокислый аммоний $C_7H_6NO_2Na$ вызывает обильный коричневый осадок, нерастворимый в сильнокислой среде. При действии аммиака осадок приобретает шоколадный цвет [38]. Этой реакцией посредством 5%-ного водного раствора антраниловокислого аммония может быть обнаружено от 0,5 до 5γ цери-иона [39, 40, 41, 88].

По Шемякину, Будановой и Гавриловой [63] антраниловая кислота может быть использована для открытия церия по розовому окрашиванию, которое образуется, если растворить коричневый осадок в азотной кислоте (1:1), прибавляя ее по каплям, и нагреть до 70—80°, затем нейтрализацию (4—5 *мл* аммиака) и растворение осадка (8—10 *мл* азотной кислоты) повторить.

19. Нафтионовокислый аммоний  дает лилово-черный

плотный осадок, нерастворимый в сильнокислой среде. При действии аммиака осадок принимает коричнево-красную окраску [38].

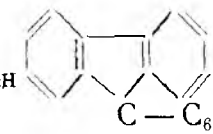
20. Бруцин $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (уксуснокислый раствор) дает устойчивое розовое окрашивание. В концентрированных растворах появляется оранжево-красная окраска. Азотная кислота мешает реакции, так как дает с бруцином окрашенные растворы в сернокислых растворах [29, 42, 83].

21. Сульфаниловая кислота (парааминобензолсульфокислота)  в сернокислом растворе (0,5 *г* сульфаниловой кислоты и 5 *мл* H_2SO_4 в 100 *мл* воды) образует кровавокрасное окрашивание. В концентрированных растворах церисолей окрашивание появляется на холоду, в разбавленных—только при нагревании. Границы чувствительности соответствуют 20 *мг* церия в литре. В растворе не должны присутствовать ионы ClO', BrO', S_2O_8'' и JO_4' [43, 83].

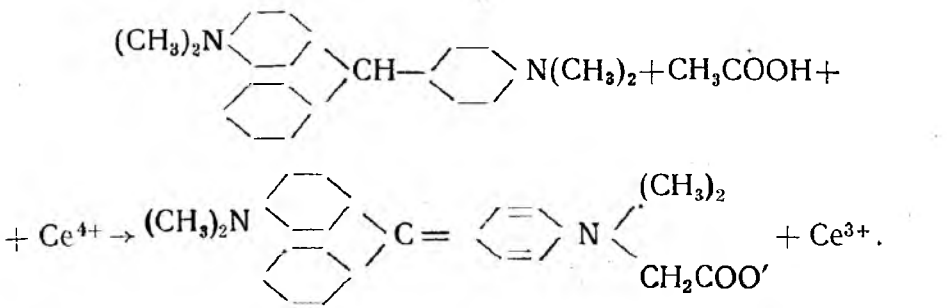
22. Метиленовая синь. Пробу раствора в количестве 45 *мл* в нейслеровской трубке смешивают по каплям с 5 *N* серной кислотой до кислой реакции и 1 каплей 30%-ной перекиси водорода. Затем прибавляют каплю 0,05%-ного раствора метиленовой синии, хорошо встряхивают и нейтрализуют 5 *N* раствором аммиака до щелочной реакции. В присутствии церия раствор приобретает зеленую окраску. Предельная концентрация 1:1000000. Доказательство отчетливо даже в присутствии 100-кратного количества Zn, Cu, Cd, Ag, которые связывают цианистым калием в комплексные цианиды, далее Mg, Al, Be, As, Ca, Sr, Ba, K, Li, Tl, Th, Zr, WO_4'', VO_4''', Sn, Sb и La; мешают Hg, Pb, Bi и MoO_4'' [44].

23. Раствор о-фенантралина Fe (2) (0,25 *г/л*) в количестве 1 капли окрашивает раствор в присутствии церия (4) в светло-синий цвет, в отсутствии церия (4) раствор приобретает красную окраску. Реакции мешают ионы MnO_4', Cr_2O_7'', VO_3'. Границы чувствительности 2—3 *мг* церия в литре [45].

24. Полифенолы, прибавленные к раствору церисоли и смешанные с аммиаком, вызывают окрашенные в различный цвет растворы или осадки [46, 83].

25. о-Гидроксифенилфлуорен  дает оранжевое окрашивание. Предельная концентрация 1: 30000 [47].

26. Тетраметилдиаминотрифенилметан [48] в кислой среде окисляется церисолями в малахитовую зелень по уравнению



Это наиболее чувствительная реакция. Открываемый минимум равен 3.10^{-8} *г* и предельная концентрация 1:340000.

Операция определения производится следующим образом: К 0,2 *мл* испытуемой жидкости прибавляют 2—3 капли хлоридосульфатной смеси (смесь насыщенного раствора NaCl и Na_2SO_4), хорошо перемешивают и декантируют. К нейтральному декантированному раствору прибавляют 2—3 капли насыщенного раствора ферроцианида калия, избыток (0,5 *мл*) 10%-ного раствора цианида калия и 3—4 капли нормального раствора щелочи. Фильтруют, промывают водой и действуют уксуснокислым раствором реактива (раствор 0,1 *г* лейкооснования в 5 *мл* 40%-ной уксусной кислоты сохраняется в темноте и перед употреблением должен быть светло-голубым, темно окрашенные растворы непригодны). В присутствии церия получается сине-зеленое окрашивание.

Определение в горных породах или минералах производится следующим образом. Растертый в мелкий порошок минерал в количестве 2—3 *мг* тщательно смешивается с 4-кратным количеством углекислого калия-натрия. Накаляют ушко платиновой проволоки и погружают в смесь столько раз, чтобы на конце ее образовался перл, который прокаливают до тех пор, пока он не сделается прозрачным. Охлажденный сплав растворяют в микротигле в 2—3 каплях 50%-ной серной кислоты и открывают церий по указанной прописи.

27. Амиловый спирт и этиловый эфир. При прибавлении к раствору церисоли в азотной кислоте 6*N* амилового спирта и встряхивании спиртовый слой окрашивается в темный цвет за счет перехода в этот слой церисоли. При достаточном встряхивании водный раствор под слоем амилового спирта кажется совершенно бесцветным. Разделив слои и выпарив спирт досуха, получают желтоватый остаток, превращающийся при прокаливании в чистую двуокись церия. Извлечение неполное вследствие частично идущего восстановления.

Аналогично относится этиловый эфир, почти полное извлечение наблюдается из 6 *N* азотнокислых растворов. Хлороформ, бензол, сероуглерод не извлекают [1].

28. m-Нитробензойная кислота (4 *г* в литре воды) осаждает цери-ион из слабокислых растворов, тогда как церо-ион не осаждается [67].

29. Метил-, этил-, пропил-, бутил-, бензол-, нафталин-, о-нитробензол-, р-нитробензол-, р-толуол-, о-карбоксибензол- и другие

производные селенистой и теллуристой кислот осаждают цери-ион из нейтральных или слабокислых растворов [75].

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Растворы церосолей, подкисленные азотной кислотой, от крупинки щавелевой кислоты выделяют оксалат церия в виде призм и двойников. Из нейтральных растворов выпадает сначала мелкозернистый осадок, который вскоре превращается в иголочки, крестики, квадраты [3].

2. Муравьиная кислота или муравьинокислый натрий (в виде порошка) осаждает церосоли, кристаллы под микроскопом можно наблюдать в форме пентагональных додекаэдров. Реакция мало чувствительна. Такую же реакцию дают ионы лантана, неодима, празеодима и самария [1].

3. Янтарнокислый аммоний, прибавленный в количестве одной крупинки к капле нейтрального раствора церосоли, образует сначала аморфный осадок, который вскоре под микроскопом виден в виде розеток и сферолитов. Аналогичные осадки дают ионы неодима и празеодима [5].

4. Крупинка сульфата натрия, прибавленная к теплому слабокислому раствору Ce (3), вызывает образование под микроскопом двойного сульфата в виде мелких линз. Такие же осадки дают ионы лантана и празеодима [1].

5. Таннин (1%-ный раствор) в 50%-ном глицерине, насыщенном ацетатом натрия, дает с солями церия характерный сине-фиолетовый конус Тиндаля. Границы чувствительности 8γ церия [26].

6. Бруцин вызывает еще заметно-розовую окраску при концентрации церисоли 1.10^{-6} *г* Ce(4) в литре. Аналогичную, но более интенсивную окраску дает персульфат. Окраска в присутствии церия или персульфата исчезает в кислом растворе, если прибавить сульфата калия или натрия. Подобной окраски не дают ионы лантана, церия (3) и тория [29, 42].

7. Морфий. По Шемякину [29, 42, 49] раствор церисульфата дает с аммиачно-щелочным раствором хлоргидрата морфия характерный желто-бурый осадок.

Реакцию проводят по одному из следующих методов:

а) Несколько крупинок солянокислого морфия смешивают с раствором цери-или церосульфата или нитрата и приливают аммиак. Происходит образование осадка шоколадного цвета. При подобных условиях лантан и торий не дают окраски.

б) К 0,1 или 1%-ному солянокислому раствору морфия прибавляют 0,1 до 0,0001 *М* раствора церисульфата или церонитрата и по каплям 25%-ного раствора аммиака. Наличие церия вызывает образование осадка шоколадного цвета.

в) Поверх смеси растворов солей морфия и церия в высокой узкой пробирке осторожно наливают слой аммиака так, чтобы образовалась резкая граница раздела. При диффузии аммиака в смесь на границе образуется ясное бурое кольцо осадка, отчетливое уже при концентрации 2.10^{-5}—2.10^{-6} *г* церия в литре. При долгом стоянии образуется несколько размытых слоев (колец Лезеганга).

г) Пропитанную солью морфия (0,1—1% раствора) фильтровальную бумажку смачивают каплей церисоли и, подсушив, держат бумагу над парами аммиака или смачивают каплей 25% раствора аммиака. На бумаге появляется бурое пятно.

8. Сода, если отсутствуют ионы свинца (2), тория, бария и кальция, может служить для микроскопического открытия 0,05 γ церия в 0,03 *мл* раствора [39, 40, 41].

9. Гетерополифосфорномолибдеиовая кислота. К капле раствора на фарфоре прибавляют каплю 10%-ного водного раствора фосфорномолибденовой кислоты. Уже при наличии 0,5 γ Ce (3) появляется синее окрашивание. Предельная концентрация — 1:61000 [39, 41, 48, 50, 83].

10. Бензидин или о-толуидин в виде 0,05%-ного раствора в 10%-ной уксусной кислоте в количестве одной капли, прибавленный к одной капле раствора церосоли на фарфоре, вызывает синюю окраску в присутствии даже 0,5—1,5 γ Ce в 0,1 *мл* [26, 39, 41, 48, 51, 83, 88]. Открываемый минимум 8.10^{-8} *г*, предельная концентрация 1:27000.

11. Капля насыщенного водного раствора р-фенетидина при смешении с каплей раствора церисоли дает синее окрашивание в присутствии 1γ церия. Аналогичную реакцию дают Fe(3), Cr(6), Sb, Sn и V [52].

12. Диамминаргентонитрат, прибавленный в количестве одной капли к капле церосоли в присутствии аммиака, вызывает образование осадка бурого цвета. Определяемый минимум 1 γ церия и предельная концентрация 1:5000 [48, 53].

13. Фенилантраниловая кислота (6 *мг* в 10 *мл* 0,1%-ного раствора углекислого натрия), прибавленная к нескольким крупинкам окислов р. з. элементов, прокаленных при 800°, после смачивания их несколькими каплями серной кислоты (1,84), вызывает в присутствии церия фиолетовое окрашивание смеси (в течение 1—2 мин.). Для уничтожения мешающего действия четырехвалентного празеодима необходимо после смачивания окислов серной кислотой переждать некоторое время (пока темная или черная окраска окислов исчезнет) [61, 88].

14. о-Нитрофенилантраниловая кислота в концентрированной серной кислоте (0,6 *г* в 2 *мл* кислоты) черно-зеленого цвета при перемешивании с окислами р. з. элементов, содержащими церий, вызывает синее окрашивание. Такой же эффект вызывает празеодим, поэтому окислы предварительно обрабатывают 1—2 каплями 30%-ной серной кислоты при нагревании [81].

15. Арсаниловая кислота $C_6H_4{<}^{AsO(OH)_2}_{NH_2}$ в виде 5%-ного раствора при введении в слабокислый раствор церисоли дает окрашивание, изменяющееся от розового до коричневого. Предельное разведение 1:500000 [83, 84].

16. Дифениламин окисляется цери-солями в сернокислом раст-

воре и окрашивает раствор в синий цвет. Предельное разведение 1:3300000. Открываемый минимум 30 γ церия [83, 85].

17. Хинализарин в виде раствора 100 *мг* в 2 *мл* пиридина после разбавления ацетоном до 20 *мл*, прибавленный к одной капле кислого раствора церисульфата на фильтровальной бумаге дает в центре бурую окраску, первое кольцо фиолетовое, второе — бурое и третье — оранжевое. Таким путем может быть открыто менее чем 0,05 *мг* церия [64].

18. о-Анизидин (1 *г* в 100 *мл* воды, подкисленной 2 *мл* уксусной кислоты) при прибавлении к 0,5 *мл* пробы, после обработки ее перекисью натрия, подкисления и нагревания для удаления перекиси водорода, вызывает в присутствии церия интенсивное красное окрашивание [66].

Испытание соединений церия на чистоту

Первичное суждение о чистоте соединений церия может быть сделано на основании окраски двуокиси церия, получающейся из исследуемых соединений. Двуокись церия, полученная из чистых соединений церия, имеет слабо-желтую окраску. Незначительные количества празеодима (0,1%) придают двуокиси церия отчетливую красноватую окраску. Примесь лантана, неодима и других элементов может быть установлена по рентгеновскому и дуговому спектру и по некоторым реакциям на лантан (см. стр. 461, 462).

ПРАЗЕОДИМ

Растворы солей празеодима окрашены в зеленый цвет, как и твердые соли.

Окись празеодима — зеленовато-желтого цвета порошок, получающийся при прокаливании солей празеодима с летучими кислотными остатками в атмосфере водорода. При прокаливании окиси или солей с летучим кислотным остатком получается темно-бурый до черного цвета порошок состава Pr_6O_{11}.

Реакции мокрым путем

1. Все реактивы относятся к растворам солей празеодима так же, как к лантану, однако образующиеся осадки окрашены в зеленый цвет.

2. Лейкомалахитовая зеленая окисляется празеодимом (4) в уксуснокислой среде до малахитовой зеленой. Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить 0,01 γ празеодима.

Для открытия на окислы р. з. элементов, полученные прокаливанием оксалатов, нитратов или карбонатов, действуют 1—2 каплями раствора 0,02 *г* лейкомалахитовой зеленой в 3 *мл* 60%-ной уксусной кислоты, через 3—5 *мин.* в присутствии празеодима возникает интенсивная сине-зеленая окраска за счет малахитовой зеленой. Двуокись церия не вызывает этого эффекта.

При действии аналогично приготовленными растворами ортонитробриллиантовой зеленый цвет меняется на сине-зеленый; лейкосоединением кристаллвио-

лета — на интенсивный фиолетовый; от тетраметилбензидина — через 1—2 *мин.* образуется желтое окрашивание, которое переходит через 3—4 мин. в желто-зеленое; от октаметилтетрааминотетрафенилэтилена цвет меняется на темно-сиреневый (двуокись церия приводит к темно-красной окраске); от диэтил-*п*-фенилендиамина — на красно-малиновый (то же в присутствии двуокиси церия) и деметил-*п*-фенилендиамина (0,01 *г* в 15 *мл* 60% уксусной кислоты) — на красно-малиновый [58, 81].

Раствор 2 *мг* $FeSO_4\ 7H_2O$ в 3 *мл* воды смешивают с 3 *мл* нитрофенантралина, в результате получается окрашенный в красный цвет раствор, который будучи смешан с окислами, содержащими высший окисел празеодима, изменяет свою окраску на ярко-голубую вследствие образования комплексных ионов трехвалентного железа [81, 88].

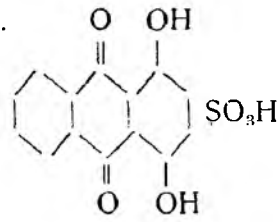
Открытие празеодима о-толуидином в смеси р. з. элементов. К небольшому количеству окислов прибавляют 2—3 капли раствора (0,02 *г* о-толуидином 1 *мл* 6%-ной уксусной кислоты и 2 *мл* 1 *N* ацетата аммония, сохраняемого в темной склянке). Тотчас или через несколько секунд появляется синее или голубое окрашивание твердой и жидкой фаз. Если испытуемый препарат содержит церий или неодим, то в голубой цвет окрашивается твердая фаза, а жидкая фаза остается бесцветной или чуть зеленоватой [61].

Открываемый минимум 0,01 γ празеодима при предельном разбавлении 1:10000000.

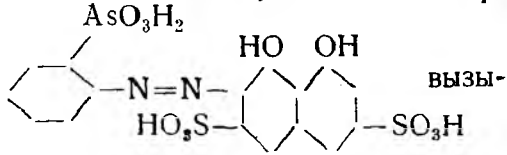
3. Ауринтрикарбоновая кислота относится так же, как и к иттрию (см. стр. 457) [55].

4. Хинализарин относится так же, как и к церию (см. стр. 468). Границы определения 1,06 γ Pr в 1 *мл* [16, 21].

5. Хинализарин-2-сульфокислота вызывает красно-фиолетовое окрашивание [9].



6. Бензол-2-арсиновая кислота-<1 азо-2>-1,8-диоксинафталин-3,6 дисульфокислота вызывает красно-фиолетовое окрашивание [9].



7. Амброжий и Гольцев [114], основываясь на реакции окисления двухвалентного марганца в сернокислой среде двуокисью празеодима, которая протекает по уравнению:

$$10Pr_2O_2 + 2MnSO_4 + 13H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5Pr_2(SO_4) + 12H_2O,$$

предложили следующую методику качественного открытия празеодима в смеси р. з. элементов. Небольшое количество исследуемого раствора нитратов по-

мещают в платиновую микрочашечку и выпаривают досуха, остаток прокаливают на воздухе в течение 0,5—1 мин. при 600—700°. К остывшим окислам прибавляют 1—2 капли сульфата марганца (50 *мг/мл*) и раствора серной кислоты 1:3. В присутствии празеодима тотчас появляется красно-фиолетовая окраска. Открываемый минимум соответствует 10 γ двуокиси празеодима при предельном разбавлении 1:1000000.

Реакции сухим путем

Нитрат натрия при сплавлении с нитратом празеодима около 445° переводит его в двуокись (отличие от La, Nd, Sm, Eu и других р. з. элементов, кроме Tb), которая почти не растворяется в воде или кислом растворе ацетата натрия. Операция сплавления может быть выполнена следующим образом. Смесь нитрата натрия с исследуемым веществом помещают в фарфоровый тигель и нагревают в течение 5 часов при 445°. Сплавленную массу после охлаждения извлекают холодной водой, так как при действии горячего раствора, содержащего немного нитрата натрия, может происходить частичное разложение двуокиси празеодима. Нерастворимый в воде остаток обрабатывают раствором ацетата натрия и уксусной кислоты, в котором двуокись празеодима не растворяется и остается в виде черного остатка, тогда как основные азотнокислые соли лантана, неодима и самария переходят в раствор [54].

Борные и фосфорнокислые перлы празеодима, как в окислительной, так и в восстановительной форме всегда окрашены в желтовато-зеленый цвет.

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Янтарнокислый аммоний в виде крупинки, прибавленной к раствору соли празеодима, дает бурые розетки, состоящие из тонких игл.

Аналогичной формы кристаллы дают неодим, церий (3), торий, самарий и лантан. Из растворов, содержащих ионы празеодима и неодима, сперва образуются кристаллы янтарнокислого празеодима, а затем неодима.

2. Хромат аммония (в виде порошка) дает кристаллы в форме призм оранжевого цвета [3], как и соли иттрия, неодима и эрбия.

3. Муравьиная кислота, сернокислый натрий дают аналогичные реакции, как и церий (3) [3].

4. Двухвалентный палладий дает реакцию, аналогичную иттрию (стр. 457) [3].

Испытание соединений празеодима на чистоту

Содержание лантана, церия и других элементов устанавливают по дуговому спектру. Неодим обнаруживается в абсорбционном спектре в зеленой части по его характерным полосам.

НЕОДИМ

Растворы солей неодима окрашены от розового до розово-фиолетового цвета.

Окись неодима, прокаленная при 900°, имеет светло-синюю или светло-пурпуровую окраску, она довольно легко растворима в разбавленных кислотах, на воздухе притягивает влагу и углекислоту. Отношение неодима ко всем реактивам аналогично лантану. Образующиеся осадки окрашены в розово-фиолетовый или розовый цвет.

1. Ализарин относится так же, как и к растворам солей церия (стр. 467) с образованием слабо-розового лака [15, 55].

2. Хинизарин-2-сульфокислота аналогично действию на растворы солей празеодима вызывает красно-фиолетовое окрашивание [9].

3. Бензол-2-арсиновая кислота - <1-азо-2> - 1,8-диоксинафталин-3,6 дисульфокислота аналогично действию на растворы солей празеодима вызывает красно-фиолетовое окрашивание [9].

Открытие неодима в смеси с празеодимом и церием

Сосуд для выполнения операции представляет из себя микропробирку из нейтрального или стекла пирекс с притертой пробкой, который моют серной кислотой, дистиллированной водой, нейтральным спиртом и высушивают. Пробку окислов, подготовленных прокаливанием при 800° оксалатов, нитратов, карбонатов или других соединений, которые смешаны со следами нитрата хрома, переносят в сосуд и вводят туда же с помощью капилляра 3—5 капель раствора, который получается при смешении 10 *мл* 4%-ного раствора нитрата никеля с 20 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, 5 мин. нагревают на водяной бане и фильтруют. Закрывают сосуд пробкой, периодически встряхивают его и наблюдают за происходящими изменениями в лупу. Появление розовых кристаллов указывает на наличие неодима [81].

Метод позволяет открыть 0,01% неодима в препаратах церия и празеодима.

Полумикро-, микрохимические капельные реакции

Микрохимические реакции на неодим аналогичны микрохимическим реакциям на празеодим (стр. 476). В отличие от празеодима кристаллы имеют розовые или фиолетовые оттенки.

Хинализарин относится так же, как и к церию (стр. 468). Определяемый минимум 0,5 γ Nd в 1 *мл* [16, 21].

Испытание соединений неодима на чистоту

Чистые соединения неодима с летучим кислотным остатком при прокаливании оставляют светло-синюю или сине-красную окись, которая в присутствии других р. з. элементов имеет серую

или буроватую окраску. Загрязнения церием определяются частной реакцией на церий. Самарий и празеодим, являющиеся обычными загрязнениями, открываются по абсорбционному спектру. Загрязнения лантаном, как и многими другими элементами, могут быть обнаружены только по дуговому или рентгеновскому спектру.

САМАРИЙ

Окись самария слабо-желтого цвета, легко растворима в разбавленных кислотах, но труднее, чем окись празеодима и неодима. Растворы солей самария окрашены в слабо-желтый цвет.

1. Растворы солей самария относятся ко всем реактивам аналогично растворам солей лантана и празеодима (стр. 458, 476). Осадки обычно окрашены в слабо-желтый цвет.

2. Хлорид самария (безводный), растворенный в абсолютном спирте, при встряхивании с 10%-ной амальгамой кальция дает окрашенный в кирпично-красный цвет раствор или при употреблении насыщенного раствора выделяется кристаллический осадок двухлористого самария. Этот осадок при действии воды и кислорода воздуха окисляется с образованием осадка оксихлорида самария.

3. Безводный хлорид самария (III) восстанавливается в токе водорода при постоянном повышении температуры до 740°. Если полученную таким образом буро-черную жидкость дихлорида самария охладить, образуются красно-бурые иголочки, которые растворяются в воде с образовнием окрашенных в красно-бурый цвет растворов. При стоянии на воздухе растворы постепенно обесцвечиваются и выделяется осадок оксихлорида.

4. Открытие самария по Амброжий и Лучниковой [59, 80]. Окислы р. з. элементов растворяют в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор охлаждают льдом и пропускают в течение 30 мин. газообразный хлористый водород. Кристаллы хлоридов отделяют декантацией, растворяют в абсолютном спирте, восстанавливают магниевой стружкой (железо должно отсутствовать), пропуская газообразный хлористый водород. На поверхности магния появляется красный осадок дихлорида самария, нерастворимый в спирте (отличие от других двухвалентных р. з. элементов). Его вместе с магнием отделяют от раствора, растворяют в сероуглероде или формалине и отделяют таким образом от магния. К части раствора, перенесенного на фильтровальную бумагу, прибавляют затем спиртовый раствор цианида калия, спиртовый раствор фосфорномолибденовой кислоты и разбавленную соляную кислоту. Образование молибденовой сини доказывает присутствие самария.

Ко второй порции раствора прибавляют несколько капель спиртового раствора сулемы, выпадение осадка каломели подтверждает наличие самария.

На пластинку магния наносят каплю раствора и получают осадок дихлорида самария. Если образующийся осадок дихлори-

да самария смочить разбавленной серной кислотой, то образуется ярко-оранжевый сульфат самария (2), который на воздухе обесцвечивается.

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Янтарнокислый аммоний (в порошке) образует под микроскопом янтарнокислый самарий в виде линз и розеток, аналогично лантану.

2. Кристаллические осадки, под микроскопом аналогичные кристаллическим осадкам с церием, образуются при действии сульфата натрия, щавелевой и муравьиной кислот.

Испытание соединений самария на чистоту

Чистые соединения самария с летучим кислотным остатком при прокаливании оставляют слабо-желтого цвета окись самария. Кроме того, чистота соединений самария обычно характеризуется рентгеновским, абсорбционным и дуговым спектром.

ЕВРОПИЙ

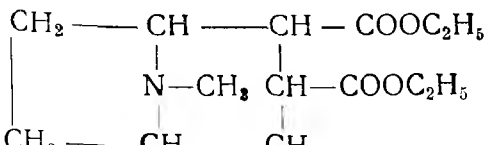
Окись европия Eu_2O_3 — белый с красноватым оттенком порошок, легко растворимый в минеральных кислотах. Растворы солей трехвалентного европия окрашены в розовый цвет.

1. Ко всем реактивам растворы солей европия относятся аналогично растворам солей лантана и неодима (стр. 458, 479). Осадки окрашены в слабо-розовый цвет.

2. Растворы хлорида европия восстанавливают амальгамой цинка и прибавляют двойной объем концентрированной соляной кислоты. При этом выпадает белый кристаллический осадок дигидрата хлорида европия. Осадок хорошо растворим в воде с образованием растворов, обесцвечивающих растворы иода и перманганата калия. При нагревании растворы окисляются с выделением осадка основного хлорида европия.

3. Раствор хлорида европия, восстановленный цинковой пылью, при прибавлении сульфата магния выделяет осадок сульфата двухвалентного европия. Осадок трудно растворяется в воде, уксусной кислоте, но легко растворяется в минеральных кислотах, особенно азотной кислоте, которой он окисляется до сульфата трехвалентного европия.

Солянокислые растворы европия, восстановленные цинком, в присутствии кокатилина $C_{16}H_{18}NO_4C_2H_5$

или 

окрашиваются в фиолето-

вый цвет. Этой реакции не дают Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb и Cp [16].

Испытание соединений европия на чистоту

Наиболее успешно для установления идентичности европия может служить рентгеноспектральное или другие спектральные исследования.

ГАДОЛИНИЙ

Окись гадолиния белого цвета, легко растворима в минеральных кислотах. Растворы солей гадолиния бесцветны. Все осадки гадолиния в большинстве белого цвета. Реакции на гадолиний сходны с реакциями на лантан и на иттрий. Осаждение двойного сульфата гадолиния сульфатом щелочного металла происходит только при достаточной концентрации в растворе соли гадолиния.

Алюминон (ауринтрикарбоновая кислота) относится так же, как к иттрию (стр. 457) [55].

Испытание соединений гадолиния на чистоту

Совершенно белого цвета окись гадолиния окрашивается незначительными количествами тербия в желтый или бурый цвет. Загрязнения европием или самарием находятся по дуговому или рентгеновскому спектру.

ТЕРБИЙ

Окись тербия — белого цвета порошок, получается при прокаливании в токе водорода при 400° солей с летучим кислотным остатком. При прокаливании на воздухе образуется темно-бурая Tb_4O_7, которая труднее растворима в кислотах, чем Tb_2O_3. Переход в раствор ускоряется, когда к кислоте прибавляется небольшими порциями перекись водорода. Растворы солей тербия бесцветны.

Сплавлением с $NaNO_3$ и $KClO_3$ образуется окисел Tb_4O_7, который остается в виде темно-бурого осадка при обработке сплава водой (аналогично празеодиму). Бурая окраска окислов гадолиния, диспрозия или гольмия является доказательством присутствия в них тербия. Напротив все неокрашенные окислы или окрашенные в красные, розовые, зеленые тона не содержат тербия или содержат незначительные его количества. Отношение к реактивам аналогично гадолинию и другим р. з. элементам.

Испытание соединений тербия на чистоту

Для доказательства присутствия загрязнений в соединениях тербия может служить дуговой или рентгеновский спектр. Дру-

гие пути определения чистоты соединений тербия до настоящего времени отсутствуют.

ДИСПРОЗИЙ

Окись диспрозия — бледно-кремовая, почти белая, получается при прокаливании солей с летучими кислотными остатками. Она легко растворяется в минеральных кислотах, но трудно растворима в муравьиной кислоте. Отношение к растворам аналогично гадолинию, но мало изучено.

Испытание соединений диспрозия на чистоту

Совершенно чистые соединения диспрозия с летучим анионом при прокаливании оставляют белый с бледно-кремовым оттенком порошок окиси. При незначительном содержании тербия он приобретает буроватую окраску. Загрязнения гольмием могут быть обнаружены по полосам 6407 и 5368 Å в абсорбционном спектре. Загрязнения иттрием и другими элементами обнаруживаются лишь по дуговому спектру.

ГОЛЬМИЙ

Окись гольмия — желтого цвета порошок, легко растворимый в разбавленных минеральных кислотах, получается при прокаливании солей с летучими кислотными остатками. Растворы солей гольмия окрашены в желтый цвет. Относится к реактивам аналогично иттрию. Осадки в большинстве случаев окрашены в желтый цвет. Аналитическое поведение гольмия совершенно не изучено, так как соответственно его нечетному числу, он наиболее редкий элемент и сопровождает иттрий, диспрозий и эрбий, которые встречаются во много раз больших количествах.

Испытание соединений гольмия на чистоту

Удовлетворительное заключение о чистоте гольмия дают лишь дуговой и рентгеновский спектры.

ЭРБИЙ

Окись эрбия — бледно-розово-красного цвета порошок, получающийся при прокаливании солей с летучими кислотными остатками. При накаливании окиси эрбия, полученной прокаливанием нитрата на платиновой проволоке, в пламени горелки Бунзена наблюдается испускание сильного зеленого света. В разбавленных кислотах растворяется медленно и после сильного прокаливания довольно трудно. Соединения эрбия и их растворы окрашены в розово-красный цвет.

Реакции мокрым путем

1. Большинство реакций с различными реактивами аналогичны реакциям иттрия (см. стр. 454). Осадки, как и растворы, имеют розовый оттенок.

2. Ауринтрикарбоновая кислота (алюминон) с раствором эрбия дает лак, аналогичный лаку иттрия (стр. 457) [15].

Полумикро-, микрохимические и капельные реакции

1. Двухлористый палладий дает реакцию, как и с иттрием (стр. 457) [3].

2. Хромовокислый аммоний дает такую же реакцию, как с празеодимом (стр. 476) [3].

3. Уротропин с нейтральными или слабокислыми растворами сульфата эрбия дает под микроскопом мелкие октаэдры [13].

Испытание соединений эрбия на чистоту

Загрязнения иттрием и гольмием визуально могут быть обнаружены по рентгеновскому спектру. Загрязнение тулием легко обнаруживается по полосе в крайней красной части 6825 Å абсорбционного спектра и другими способами спектрального анализа.

ТУЛИЙ

Окись тулия — со слабо-зеленоватым оттенком белый порошок, растворимый в минеральных кислотах. Получается прокаливанием солей с летучим кислотным остатком. Растворы солей тулия в значительной концентрации при дневном свете имеют зеленовато-желтую окраску. Растворы солей тулия относятся к реактивам аналогично растворам солей иттрия. Осадки обычно имеют зеленоватый оттенок. Аналитическое поведение тулия еще мало изучено.

Испытание соединений тулия на чистоту

Растворы солей тулия не должны иметь в абсорбционном спектре полос поглощения эрбия. Дуговой и рентгеновский спектры позволяют судить о наличии загрязнений другими элементами.

ИТТЕРБИЙ

Окись иттербия — белого цвета порошок, получающийся при прокаливании солей с летучим кислотным остатком. Она растворяется в минеральных кислотах медленно на холоду, быстро при нагревании. Водные растворы солей трехвалентного иттербия бесцветны, растворы двухвалентного иттербия окрашены в ярко-желто-зеленый цвет.

Реакции мокрым путем

1. К реактивам растворы трехвалентного иттербия относятся аналогично иттрию (стр. 454), образующиеся осадки белого цвета.

2. Почти нейтральный раствор хлорида (5 *мл*) встряхивают с 5 *мл* 0,1% амальгамы натрия, добавляют приблизительно 10 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают встряхивать до прекращения выделения водорода. Если присутствует 2 *мг* или более иттербия, раствор приобретает яблочно-зеленую окраску. По этой окраске иттербий может быть открыт в смеси с другими тяжелыми р. з. элементами [58].

3. Иттербий может быть также открыт, если раствор трехвалентного иттербия восстановить амальгамой натрия или магния и прибавить в раствор щавелевой кислоты, которая при этом восстанавливается до глиоксиловой кислоты, обнаруживаемой по появлению красного окрашивания при прибавлении нафторезорцина. Операция открытия может быть проведена следующим образом.

В 1—2 *мл* раствора сульфатов в разбавленной серной кислоте прибавляют 0,5 *мл* амальгамы натрия. После окончания восстановления прибавляют 3—4 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты, переносят смесь в небольшую пробирку, прибавляют немного нафторезорцина и одинаковый объем концентрированной соляной кислоты, кипятят в течение одной минуты, охлаждают, разбавляют водой и экстрагируют в делительной воронке эфиром. Розовая окраска эфирного слоя доказывает присутствие двухвалентного иттербия. Другие р. з. элементы, Ti(2), Cr(2), Mo(3), Zr, Ta не мешают, V(2), U(3), Nb(3) и Re (3) присутствовать не должны. Открываемый минимум 3 γ Yb (2) [59].

4. Открытие иттербия, по Амброжий и Лучниковой [60, 80], основано на восстановительной способности двухвалентного иттербия, которая используется следующим образом.

а) Окислы р. з. элементов растворяют в соляной кислоте и восстанавливают 1—2 *мл* раствора 0,5 *мл* амальгамы натрия в водной среде при охлаждении льдом. Когда восстановление закончено, отделяют ртуть и несколько капель раствора прибавляют к небольшому количеству разбавленной серной кислоты (1:1), в которую предварительно помещают несколько крупинок иодата калия. Встряхивание раствора приводит к желтой окраске, хлороформ окрашивается в красно-фиолетовый цвет, спиртовый раствор молибдата аммония приобретает зеленую окраску.

б) Помещают в углубление капельной пластинки 1—2 капли приготовленного раствора дихлорида, 1 каплю раствора феррицианида калия и 1 каплю раствора хлорного железа. Образование темно-синего осадка берлинской лазури указывает на наличие иттербия.

в) Слабо окрашенный раствор роданида железа обесцвечивается.

г) Спиртовый раствор сулемы дает белый осадок каломели, который в дальнейшем темнеет за счет выделения металлической ртути.

Испытание соединений иттербия на чистоту

Первичное заключение о чистоте соединений может быть сделано по чисто белому цвету окисла. Доказательством отсутствия других р. з. элементов может служить лишь дуговой и рентгеновский спектры.

КАССИОПЕЙ

Окись кассиопея—белый порошок, который получается при прокаливании солей с летучим кислотным остатком. Растворы солей кассиопея, который не имеет переменной валентности, бесцветны, как и все соли.

Реакции в водных растворах совершенно аналогичны реакциям на иттрий.

Испытание соединений кассиопея на чистоту

Значительные количества загрязнений могут быть установлены магнетохимическим или рентгеноспектральным анализом. Следы и малые количества должны доказываться путем дугового спектрального анализа. Растворы солей не должны иметь абсорбционного спектра.

КАПЕЛЬНОЕ ОТКРЫТИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

1. Раствором арсеназо, по Кузнецову [62], на фильтровальную бумагу помещают каплю 0,2—0,3%-ного раствора арсеназо и дают высохнуть. Затем к середине высохшей капли раствора арсеназо на бумаге прикасаются кончиком тонкого капилляра (d 0,2 *мм*) и медленно выпускают микрокаплю исследуемого раствора с pH 6,5—7,5.

Для достижения такой величины pH раствор подкисляют 5 каплями 0,1 *N* соляной кислоты и нейтрализуют 5—10 каплями 25%-ного раствора уротропина.

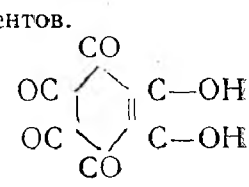
При наличии в испытуемом растворе р. з. элементов в точке соприкосновения среди пятна высохшей капли раствора арсеназо образуется фиолетовое или голубое пятнышко с неровными (размытыми) краями.

Открываемый минимум 0,03 γ р. з. элементов, предельное разбавление 1:30000.

В присутствии железа определение не может быть выполнено, поэтому оно прежде удаляется экстракцией 2%-ным бензольным раствором 8-оксихинолина [62].

При прибавлении фосфата натрия (1%-ного раствора) фиолетовое окрашивание от р. з. элементов переходит в розовое. Такое изменение окраски не характерно для других элементов.

2. По Полуэктову [82] родизоновая кислота



может быть средством для капельного открытия р. з. элементов, причем легкие р. з. элементы приводят к образованию фиолетового пятна, тяжелые р. з. элементы—розового. При выполнении реакции поступают следующим образом.

На сложенную вчетверо фильтровальную бумагу наносят каплю испытуемого раствора. Образующееся пятно смачивают каплей насыщенного раствора родизоната натрия или калия и каплей 0,5%-ной уксусной кислоты. Появляется красно-фиолетовое пятно, если присутствуют легкие р. з. элементы.

Открываемый минимум—0,1 γ La, Ce, Pr, Nd в 0,01 *мл*. Чувствительность значительно уменьшается с возрастанием порядкового номера р. з. элемента.

3. Растворяют 0,7 *г* пентацианоамминоферроата натрия $Na_3[Fe(NH_3)(CN)_5]6H_2O$ в 20 *мл* воды и смешивают с 10 *мл* раствора 0,25 *г* рубеановодородной кислоты в этиловом спирте, встряхивают 10 мин. и фильтруют при температуре 15°. Для выполнения операции открытия одну каплю анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, опрыскивают приготовленным раствором (раствор пригоден в течение месяца) и промывают 0,2*N* уксусной кислотой. Появление светло-голубой окраски указывает на присутствие ионов р. з. элементов [76].

ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

Вопросы теории и практики хроматографии на бумаге для многих веществ подробно рассмотрены [103]. Однако следует указать, что при использовании этого метода разделения следует руководствоваться следующими положениями.

1) Растворитель, применяемый для движения разделяемых ионов по бумаге, должен иметь постоянный состав в течение всего времени получения хроматограммы. Это достигается, если хроматограмму получают в закрытой камере, воздух в которой насыщен парами растворителя при постоянной температуре.

2) Растворитель должен подбираться таким, чтобы соединения р. з. элементов, подвергаемые разделению, имели малую, но определенную растворимость в нем. Когда факторы адсорбции и ионного обмена не имеют значения и движение вещества по хроматограмме является следствием его растворимости в подвижном растворителе, в качестве растворителей для водорастворимых соединений р. з. элементов необходимо использовать водосодержащие органические соединения, тогда как для соединений, растворимых в органических растворителях, но не растворимых в воде,— водные растворы органических растворителей.

3) Подвижной растворитель должен иметь относительно небольшую скорость движения (2—3 *см/час*), которая зависит от типа бумаги, от отношения ширины полосы разделяемого вещества к ширине хроматограммы, от состава растворителя и температуры.

Техника выполнения. В качестве камеры, в которой осуществляется хроматографирование на бумаге, может служить широкая банка *1* высотой не менее 50 *см*, плотно закрывающаяся стеклянной крышкой *2* (рис. 110). Внутри камеры укрепляется деревянная или из нержавеющей стали рама, на которой удерживается в верхней части камеры кювета *3* с растворителем и выше нее на 6—10 *см* — стеклянная палочка *4*, поддерживающая бумажную полоску *5*. Для разделения р. з. элементов хроматографией на бумаге по Полуэктову, Лауэр и Ягнетинской [89] готовят полоску бумаги длиной 40—50 *см* и шириной 8—20 *см*. Эту полоску пропитывают 20%-ным раствором нитрата аммония, сушат и на расстоянии 10—12 *см* от конца, опускаемого в растворитель, и 4—5 *см* друг от друга очерчивают карандашом места *6*, куда будут нанесены капли растворов. К противоположному концу полоски пришивают нитками такую же полоску бумаги («подушку» 7), сложенную так, чтобы она образовала пачку со сторонами 3 *см* и 8—20 *см*, т. е. ширина ее должна соответствовать ширине основной полоски.

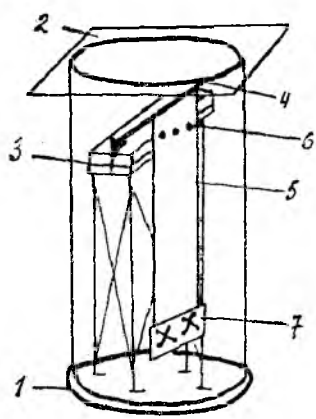


Рис. 110. Аппарат для разделения хроматографией на бумаге.

На помеченные места бумаги наносят 1—2 *мкл* анализируемого раствора (100—200 *мг/мл* окислов р. з. элементов в 0,1 *N* растворе азотной кислоты). На одно место наносят стандартную смесь (раствор нитратов р. з. элементов концентраций 200 *мг/мл*). Когда нанесенные на бумагу капли высохнут на воздухе, бумагу увлажняют в эксикаторе подходящих размеров, на дне которого находится вата, смоченная насыщенным раствором нитрата аммония.

После увлажнения конец полоски бумаги, около которого нанесены капли раствора, помещают в кювету с растворителем *3* камеры *1* так, чтобы при перекидывании ее через стеклянную палочку *4* места нанесения капель находились ниже палочки, основная часть полоски бумаги с прикрепленной подушкой должна висеть в камере, как это показано на рис. 110. В кювету *3* помещают 50—100 *мл* растворителя — смеси (1:1:1) ацетона, бутанола и эфира, подкисленной азотной кислотой до 0,2 *N* и дважды эмульгированной с насыщенным раствором нитрата аммония в количестве 1/5 от объема. Для закрепления опущенный в растворителе конец полоски бумаги прижимают к дну кюветы стеклянной палочкой. Камеру герметически закрывают крышкой *2* и оставляют на 30—40 часов. В течение этого времени растворитель распространяется вдоль полоски и собирается в «подушке», которая в конце операции должна быть смочена им.

Когда процесс хроматографирования закончен, полоску бумаги

вынимают, высушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу или над плиткой и, наконец, ее смачивают раствором ализарина, который наносится из пипетки вдоль полоски или лучше путем опрыскивания с помощью пульверизатора. Фиолетовые или синие пятна ализариновых комплексов р. з. элементов при сравнении с контрольной хроматограммой (см. схематичное расположение зон рис. 111) дают возможность установить наличие отдельных р. з. элементов в пробе.

При указанной методике легко разделяются легкие р. з. элементы, хотя празеодим и неодим часто образуют смешанные зоны. Зоны р. з. элементов располагаются в порядке возрастающих атомных номеров. Иттрий, как правило, перемещается с диспрозием. Следующие за диспрозием тяжелые р. з. элементы образуют отдельные зоны. Скандий и торий уходят в подушку. Разделение улучшается при проведении операции при 25—28° вместо 10—15°.

Метод хроматографии на бумаге может быть использован для полуколичественного фотометрического определения р. з. элементов, о чем подробно изложено на стр. 510. Трехвалентное железо не оказывает влияния на разделение р. з. элементов хроматографией на бумаге, поэтому метод может быть использован для открытия р. з. элементов в железных рудах [98].

Другие методы хроматографического разделения и открытия

Кроме вышеописанного метода для разделения р. з. элементов хроматографией на бумаге были использованы различные комплексообразователи и промывные растворы. Первоначально в качестве промывного раствора была применена смесь бутилового спирта с 1 *N* соляной кислотой [90]. При хроматографировании более эффективным в качестве промывного раствора оказалась смесь этилового спирта с 10% по объему 2 *N* соляной кислоты [92, 93]. В этом случае при перемещении фронта промывного растворителя на 29 *см* получены значения R_f (отношение расстояния, пройденного зоной р. з. элемента к расстоянию, пройденному растворителем) для лантана 0,11, для иттрия 0,16, для диспрозия. 0,196 и для иттербия 0,17.

За 3—4 дня хроматографирования было достигнуто разделение смеси лантана, европия и иттрия. Для проявления зон хроматограммы высушивали, обрабатывали аммиачным спиртным раствором 8-оксихинолина (1%-ный раствор в 50%-ном этиловом спирте [96]) и освещали ультрафиолетовым светом, причем лантан, иттрий, скандий, эрбий и кассиопей давали желтые или зеленые флюоресцирующие пятна, тогда как остальные р. з. элементы—коричневые или черные. Трехвалентный церий давал через несколько минут коричневое пятно. Несколько хуже результаты при применении в качестве промывающего растворителя смеси ацетона с 10% (по объему) 2 *N* соляной кислоты.

При хроматографировании на бумаге с применением в качестве промывающего растворителя смеси 20 *мл* этилового спирта, 10 *мл* 2 *N* соляной кислоты и 1 *г* роданида аммония в течение 48 часов были разделены смеси неодим—самарий—европий и европий—тербий. В качестве проявителя применялся аммиачный спиртовый раствор оксихинолина, которым опрыскивалась хроматограмма [93]. Лучшие результаты были получены при применении в качестве растворителя смеси изобутилового спирта и соляной кислоты [97].

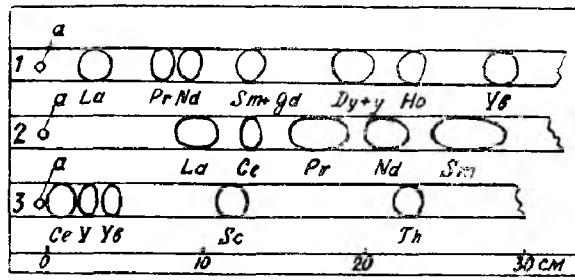


Рис. 111. Схематическое положение зон на хроматограммах: а) Место нанесения раствора исследуемой пробы. 1 – Хроматограмма р. з. элементов без церия; 2—Хроматограмма легких р. з. элементов; 3 – Хроматограмма смеси р. з. элементов, иттрия и скандия.

Для получения более резкого хроматографического разделения на бумаге были сделаны попытки [95] использовать в качестве промывного растворителя смесь 100 *мл* бутилового спирта, 5 *мл* уксусной кислоты, 30 *мл* ацетилацетона и 65 *мл* воды. При этом протекание растворителя по бумаге сопровождалось образованием комплексных соединений с. ацетилацетоном. Увеличение количества ацетилацетона и уменьшение уксусной кислоты в растворителе увеличивает разницу значений R_f. Осуществление операции при 60° в течение 2 часов при продвижении фронта растворителя на 20 *см* приводило к полному разделению нанесенных на бумагу в виде растворов ацетатов в 1 *N* уксусной кислоте окислов 5 *мг/мл*. Значения R_f для отдельных р. з. элементов, полученные при этих опытах, приведены в табл. 49 [91].

Проявление хроматограммы производилось опрыскиванием водным раствором ализарина *S*, который давал с р. з. элементами фиолетовые пятна на желтом фоне [91]. Идентификация зон р. з. элементов в продуктах распада урана ализарином осуществлена при хроматографии на бумаге в восходящем потоке растворителя—смеси 40% 2 *N* соляной кислоты, 30% метилового спирта и 30% этилового спирта [102]. Для проявления зон хроматограмм можно использовать следующие опрыскиватели: 1) водный раствор пурпурата аммония (мурексида) с последующей выдержкой в парах аммиака, 2) 2%-ный спиртовый раствор пирагаллол-4-карбоновой

Таблица 49

Значения R_f р.з. элементов при хроматографировании на бумаге при 60°

Элемент	R_f	Элемент	R_f	Элемент	R_f	Элемент	R_f
Sc	0,97	Pr	0,38	Gd	0,43	Yb	0,59
Y	0,59	Nd	0,22	Dy	0,62	Ac	0,08
La	0,30	Sm	0,47	Ho	0,56	—	—
Ce	0,38	Eu	0,49	Er	0,60	—	—

кислоты с последующим действием насыщенного раствора бикарбоната натрия. Зоны р. з. элементов, опрыснутые этими проявителями в ультрафиолетовом свете, дают различную окраску, причем окраска слабеет с увеличением порядкового номера р. з. элемента [96]. Для обнаружения зон может быть использован кверцетин [99] или смешанный реактив, который готовится растворением 1 *г* коиевой кислоты и 5 *г* 8-оксихинолина в 1 *л* 60%-ного этилового спирта [101].

Изучение влияния силы кислоты на величину R_f при хроматографии на бумаге [105, 106] показало, что при постоянной концентрации кислоты величина R_f увеличивается с уменьшением pK кислот, так как растворимость соли р. з. элемента в бутиловом спирте, содержащем кислоты, возрастает. Так при использовании в качестве подвижного растворителя растворов уксусной, монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот в бутиловом спирте величины R_f возрастали в указанном порядке. Такое поведение хлорпроизводных уксусной кислоты объясняется усилением их комплексообразующей способности по приведенному ряду. В 1 N растворах этих кислот величина $R_M = \lg (1/R_f - 1)$ линейно возрастает в зависимости от увеличения pK кислот, что показывает на однотипность комплексов р. з. элементов с ними, точно такая же зависимость имеет место между R_M и показателем константы устойчивости комплексов. Таким образом $\Delta pK = \Delta R_M$. ΔR_M и ΔpK для двух р. з. ионов с одним и тем же комплексообразователем имеют постоянные значения. Для хлоридов и ацетатных комплексов р. з. элементов экспериментально подтверждается линейная зависимость между R_M и показателем концентрации комплексообразователя в подвижном растворителе, причем эти прямые для р. з. ионов параллельны. Если такие параллельные линии зависимости R_M от показателя концентрации комплексообразователя имеют место для разных комплексообразователей с каким-либо р. з. элементом, то в этом случае можно вычислить pK одного из комплексов по известному pK и величине R_M другого. Когда линейная зависимость между R_M и показателем концентрации комплексообразователя нарушена, надо полагать, что имеет место изменение состава комплекса с изменением состава подвижного растворителя.

Таковы в общих чертах некоторые положения по влиянию комплексообразования на процессы разделения хроматографией на бумаге.

В литературе [94] описана также попытка увеличения хроматографирующей способности бумаги путем пропитки ионообменной смолой дауэкс-50. Коллоидная масса смолы дауэкс-60 предварительно промывалась соляной кислотой, раствором хлорида натрия, снова соляной кислотой и водой. Для переведения в аммонийную форму к полученной таким образом суспензии, состоящей из 1 ч. массы смолы и 2 ч. воды, был прибавлен раствор аммиака и в эту суспензию помещали полоски бумаги (ватман № 1) размером 4×30 *см*. Затем полоски бумаги высушивали на воздухе в течение 18 часов. Для разделения растворы нитратов лантана, церия и иттрия наносили на полоску бумаги и производили хроматографирование с 3%-ным раствором цитрата аммония при pH 3. После сушки хроматографическую бумагу выдерживали в парах воды и опрыскивали спиртовым раствором аммонийной соли 8-оксихинолина, причем при освещении ультрафиолетовым светом на хроматограмме обнаруживались три пятна, которые соответствовали лантану, церию и иттрию.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОТКРЫТИЯ СКАНДИЯ В РУДАХ [100]

Пробу руды сплавляют с содой и растворяют сплав в азотной кислоте. Раствор отфильтровывают и выпаривают, сухой остаток растворяют в 0,1 *N* азотной кислоте. Около 0,01 *мл* азотнокислого раствора пробы переносят на полоску бумаги (ватман № 1) (2,5×40 *см*), высушивают при комнатной температуре и подвешивают полоску, помещая верхнюю ее часть (3,5 *см*) в стаканчик или кювету с растворителем (см. рис. 110). В качестве растворителя может быть использована смесь метилацетат—азотная кислота—вода в соотношении 86:5:10. Когда фронт электролита переместится на 30 *см*, полоску бумаги сушат на воздухе, опрыскивают раствором хинализарина в 95%-ном этиловом спирте, вносят на 5—10 мин. в атмосферу аммиака и сушат на воздухе. R_f для скандия равно 0,57, зона его окрашена в красновато-фиолетовый цвет, подобно окраске зон Zr, Ti, Th и р. з. элементов, хотя величины R_f для них иного порядка.

РАЗДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ — ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

Вопросы электрофореза (электрохроматографии) на бумаге при разделении многих веществ рассмотрены в работе [104], где подробно описана и аппаратура, применяемая для осуществления электрофореза. В настоящем разделе мы коротко остановимся на характеристике описанных в литературе работ [107—112] по применению этого метода для разделения р. з. элементов.

Метод электрофореза для разделения радиоактивных изотопов р. з. элементов впервые был описан в 1952 году [107, 108]. Для осуществления его полосы бумаги Итон-Дайкман 301 (90—180×50 *см* при толщине 0,76 *мм*) смачивали раствором электролита—молочной кислоты или смеси винной кислоты с тартратом аммония и наносили 0,05 *мл* исследуемой смеси (0,3 *мкюри* активности каждого компонента). Бумагу зажимали между листами полиэтилена и концы ее погружали в сосуды с электролитом. Процесс электрофореза протекал в течение 1—2 суток при градиенте потенциала 5 *в/см*. Местоположение р. з. ионов определялось методом радиоавтографии. На рис. 112 представлены результаты, полученные при различных концентрациях молочной кислоты и смеси винной кислоты (0,035 *М*) и тартрата аммония (0,015 *М*). Эти данные показывают, что с уменьшением концентрации молочной кислоты эффективность разделения возрастает. Если применять в

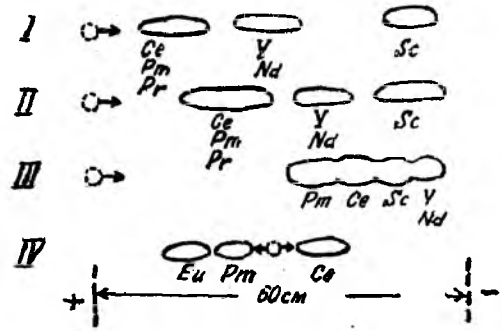


Рис. 112. Движение р. з. элементов при электролите—молочной кислоте в течение 24 часов и виннокислом растворе в течение 48 часов I—Молочная кислота 0,1 *М*-II—Молочная кислота 0,25 *М* III—Молочная кислота 0,5 *М* IV—Винная кислота 0,35 *М* и виннокислый аммоний 0,015 *М*. Пунктирные кружки — места нанесения проб.

качестве электролита 0,1 *М* молочную кислоту, могут быть разделены следующие пары ионов: Nd—Pm, Ce—Pr, Ba—La, Sr—Y, Sc—Ce.

При использовании в качестве электролита лимонной кислоты осуществлено разделение легких р. з. элементов, скандия и актиния [110]. Несколько миллиграммов гидроокисей р. з. элементов растворяли в 2—3 *мл* 5%-ной лимонной кислоты при pH 7—8 и полученную смесь лимоннокислых соединений наносили на центр полосы бумаги. Электрофорез проводили на приборах [113], схемы которых представлены на рис. 113 [104], при использовании в качестве электролита 1%-ной лимонной кислоты, при напряжении 300 *в* и силе тока ~ 10 *ма* в течение 45 мин. Как видно из рис. 114, электроды в приборе расположены внизу листа бумаги, поэтому

образуется электрическое поле, силовые линии которого искривлены. Такое электрическое поле обусловливает движение заряженных частиц по кривым траекториям (рис. 114 а), а не по прямым линиям при наличии однородного поля (рис. 114 б). Элек-

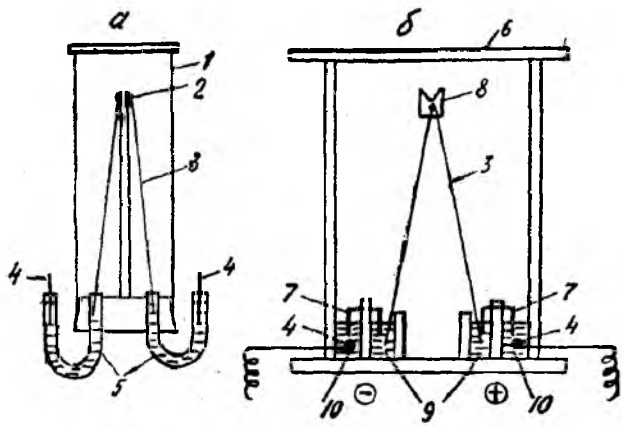


Рис. 113. Схема приборов для электрофореза [113]

1—Стеклянная банка
2—Т-образная опора
3—Бумажная полоска
4—Угольные электроды
5—*U*-образные трубки
6—Стеклянная крышка
7—Фитили, соединяющие камеры *9* и 10
8 — Поддерживающая проволока
9—Камеры с буфером для полос бумаги
10—Электродные камеры для буферных растворов.

трический контакт (рис. 114 а) создается не за счет плотно прижатых электродов, а бумага опускается в стаканчики с раствором электролита. При работе на приборе с искривленными силовыми линиями продукты электролиза образуются не по всей бумаге и двигаются против тока жидкости, тем самым удается полностью или в значительной мере устранить их влияние на разделение электрофорезом.

Когда процесс электрофореза закончен, бумагу сушат и опрыскивают аммиачно-спиртовым раствором 8-оксихинолина. Зоны комплексных соединений лантана, празеодима, неодима, самария и иттрия при дневном свете имеют желтый цвет, церия—бурый цвет, в ультрафиолетовом свете они у лантана, празеодима и иттрия—зеленого и у неодима и самария—черного цвета. Оксихинолята скандия и актиния бесцветны, и их распределение контролировалось по радиоактивности. Скорость движения к катоду возрастает с увеличением атомного веса от скандия к актинию, так передвижение по направлению к катоду оказалось равным (в *мм*) для скандия — 5, для самария — 26, для неодима — 30, для иттрия — 30, для церия — 37, для празеодима — 46, для лантана — 46 и для актиния — 60. В ряду лантанидов, как видно из приведенных данных, эта закономерность не наблюдается.

По более новым данным [112], последовательность зон та же, что и при хроматографировании р. з. элементов на катионитовых колоннах, и метод можно более успешно использовать, чем ионный обмен или фракционную кристаллизацию для разделения р. з. элементов при следующих условиях [111]. Разделяемую смесь р. з.

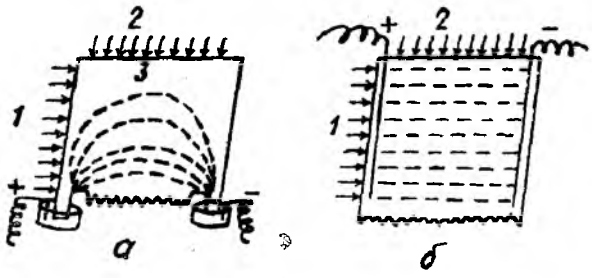


Рис. 114 Типы электрического поля и движения потока электролита: *а*—поле с искривленными силовыми линиями, *б*—поле с прямыми силовыми линиями, 1—направление электрического поля, 2—направление потока растворителя, 3—место нанесения пробы.

элементов в виде раствора в 1%-ной лимонной кислоте наносят на верхнюю часть бумаги, которую опускают в сосуд с электролитом 1%-ной лимонной кислотой и подвешивают вертикально. Электрофорез проводят при напряжении 300 *в* и силе тока 10 *ма*. Когда лист бумаги смокнет, электролит заливают также в электродные сосуды, расположенные в противоположных углах нижней части листа (см. рис. 114 а). Скорость стекания электролита по листу составляла 100 *мл* в день. Через 6 дней процесс останавливали, лист подсушивали и электрохроматограмму проявляли опрыскиванием спиртово-аммиачным раствором оксихинолина.

В 1955 г. опубликован патент на разделение р. з. элементов электрофорезом на пористых телах при использовании в качестве электролита цитрата аммония [109].

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ПО НОЙЕС И БРЭЙ [54] В КОМБИНАЦИИ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

В общем ходе качественного анализа после удаления элементов, осаждающихся сероводородом в минеральнокислом и уксуснокислом растворе, р. з. элементы остаются в осадке от сернистого аммония или аммиака вместе с элементами, которые осаждаются этими реактивами. Этот осадок переносят в чашку, прибавляют 5—10 *мл* 6 *N* HCl и полученный раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смывают водой в платиновую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. К остатку прибавляют 2 *мл* воды, 0,5 *мл* 27 *N*

HF, 1 *мл* 6*N* HCl и 9 *мл* воды. Если образуется большой осадок, продолжают прибавлять по каплям HF до прекращения растворения осадка. Полученную смесь нагревают на водяной бане 5 мин., фильтруют через бумажный фильтр, вставленный в пропарафиненную воронку и собирают фильтрат в платиновую чашку или тигель.

Осадок, содержащий фториды скандия, р. з. элементов и тория, промывают и переносят в платиновую чашку. Прибавляют 10 *мл* 6*N* NH_4OH, 5 *мл* HF и нагревают смесь 2—3 мин. почти до кипения при частом перемешивании, фильтруют осадок 1 через фильтр в пропарафиненной воронке и фильтрат I собирают в платиновую чашку. Осадок I содержит фториды р. з. элементов и торий.

Фильтрат I содержит скандий в виде гексафтороскандиата аммония. К нему прибавляют 4 *мл* 18*N* H_2SO_4, выпаривают до выделения паров H_2SO_4 и дают смеси постоять 5—10 мин. Если образуется осадок, прибавляют 10 *мл* воды, подщелачивают 6*N* HCl, фильтруют и осадок промывают. Затем его растворяют в 5 *мл* 6*N* NH_4OH, пропуская ее 2—3 раза через фильтр. Фильтрат выпаривают досуха в платиновом тигле или чашке и прибавляют к остатку 4—5 капель воды и 1 каплю 27*N* HF. Образование осадка при этом указывает на присутствие скандия. К осадку прибавляют 2—4 *мл* 27*N* HF и 4—8 *мл* 6*N* NH_4OH. Растворение осадка доказывает присутствие скандия.

Осадок I переносят в платиновую чашку или тигель, прибавляют 2—4 *мл* 18*N* H_2SO_4 и нагревают до обильного появления паров H_2SO_4. Раствор охлаждают, выливают в 20—30 *мл* воды, подщелачивают 6 *N* NH_4OH и фильтруют. Осадок промывают и растворяют его на фильтре в 5 *мл* 6*N* уксусной кислоты путем повторного пропускания ее через фильтр. Раствор собирают в пробирку, насыщают при 50—60°С сероводородом, закрывают пробкой и оставляют стоять 10 мин. Если выпадает желтый осадок, то присутствует индий. Его отфильтровывают и фильтрат кипятят до удаления H_2S, прибавляют 2 *мл* 6*N* HNO_3 и выпаривают в небольшой чашке досуха. К сухому остатку прибавляют 6 *мл* 16 *N* HNO_3, 1 *г* $KClO_3$ в порошке, нагревают смесь на водяной бане 5 мин. Прибавляют к раствору 20 *мл* 0,35 *N* KJO_3, охлаждают проточной водой до 20—25°, через 10 мин. фильтруют и получают осадок II и фильтрат II. Если осадок II белый, присутствует торий. Желтый цвет осадка указывает на присутствие церия. Его промывают небольшим количеством холодной воды, содержащей 10% по объему 0,35*N* KJO_3. Таким образом, осадок II может содержать торий и церий, фильтрат II — р. з. элементы, исключая церий.

Осадок II смывают в коническую колбу 1 *М* раствором H_2O_2 (прибавленного 18—35 *мл*). Прибавляют 5—10 *мл* 16 *N* HNO_3 и нагревают в течение 5 мин. почти до кипения. Затем прибавляют 10—20 *мл* 0,35 *N* KJO_3, смесь охлаждают и дают постоять. Осадок фильтруют и промывают холодной водой, содержащей 10% по объему 0,35 *N* раствора KJO_3. Для доказательства в осадке содер-

жания тория растворяют его в 5—10 *мл* горячей 6*N* HCl. Раствор выпаривают досуха, остаток смачивают 12*N* HCl и выпаривают повторно до полного отсутствия запаха HCl. Прибавляют 2 *мл* воды, 2 капли 6 *N* HCl и 5 *мл* 1 *M* раствора перекиси водорода. Смесь переносят в пробирку, которую нагревают на водяной бане при 60—70° в течение 5—10 мин. Наличие белого хлопьевидного осадка доказывает присутствие тория.

В фильтре от иодата тория открывают церий. Для этого подщелачивают 6 *N* NH_4OH и нагревают до кипения. Образование желтого или хлопьевидного осадка гидроперекиси церия доказывает присутствие церия. Присутствие церия может быть доказано рядом других реакций, которые описаны при церии (см. стр. 463).

Фильтрат II, содержащий все р. з. элементы, исключая церий и скандий, подщелачивают 6 *N* аммиаком, образование осадка указывает на присутствие р. з. элементов. Его отфильтровывают, промывают и растворяют на фильтре повторным пропусканием 5—10 *мл* 6*N* соляной кислоты. Раствор выпаривают досуха, смачивают 12*N* соляной кислотой и снова выпаривают на водяной бане досуха и прекращения запаха соляной кислоты. К полученному остатку прибавляют точно 3 *мл* 50% раствора углекислого калия, смесь нагревают до растворения остатка, раствор выливают и смывают точно 20 *мл* воды в никелевый тигель, который хорошо закрывают крышкой и нагревают на водяной бане в течение 2 часов. Время от времени добавляют новое количество воды взамен испарившейся так, чтобы общий объем смеси не превышал первоначального объема. Наличие хлопьевидного осадка указывает на присутствие легких р. з. элементов. Его отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Таким образом получается осадок III легких р. з. элементов, почти свободных от тяжелых р. з. элементов и фильтрат III, состоящий в основном из тяжелых р. з. элементов и небольших количеств неодима, самария и европия.

Осадок III растворяют на фильтре повторным пропусканием через фильтр 5—10 *мл* 6*N* HNO_3, раствор разбавляют водой до 25 *мл*, подщелачивают 6*N* NH_4OH и нагревают почти до кипения. Смесь осадка с раствором сохраняют и присоединяют ее к осадку легких р. з. элементов, выделенных из тяжелых р. з. элементов фильтрата III.

Фильтрат III подкисляют 6*N* HCl, кипятят до удаления CO_2 и подщелачивают 6*N* NH_4OH. Образование белого или красновато-белого осадка указывает на присутствие тяжелых р. з. элементов, неодима, самария и европия. Его отфильтровывают и промывают, затем растворяют на фильтре повторным пропусканием через фильтр 5—10 *мл* 6*N* HCl. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, греют до полного исчезновения запаха HCl. К сухому остатку прибавляют точно 1,5 *мл* 90% муравьиной кислоты (уд. веса 1,20), растворяют осадок при перемешивании и прибавляют ровно 5 *мл* 6*N* NH_4OH, переносят смесь в пробирку, нагревают почти до кипения, охлаждают и дают, часто взбалтывая, постоять в течение

10 мин. Кристаллический осадок неодима, самария и европия фильтруют через плотный фильтр (5 *см*), промывают его один раз смесью из 0,3 *мл* 90% уксусной кислоты и 1 *мл* 6*N* NH_4OH. Повторным пропусканием через фильтр 5—10 *мл* 6*N* азотной кислоты растворяют осадок на фильтре, раствор разбавляют водой до 25 *мл*, подщелачивают 6*N* NH_4OH, нагревают почти до кипения и присоединяют к смеси осадка с раствором, выделенным из осадка III.

Фильтрат от осадка формиатов разбавляют водой до 25 *мл*, подщелачивают 6*N* NH_4OH и нагревают почти до кипения. Образование белого или красновато-белого осадка указывает на присутствие иттрия и тяжелых р. з. элементов. Дальнейшее исследование состава этого осадка может быть выполнено методом спектрального анализа (см. главу XII).

Соединенный осадок легких р. з. элементов собирают на фильтре и растворяют повторным пропусканием через фильтр 5—10 *мл* 6*N* HNO_3. Раствор выпаривают досуха в фарфоровом тигле на 30 *мл*. К сухому остатку прибавляют 2 капли 6*N* HNO_3 2—3 капли воды, 7 *г* порошкообразного нитрата натрия, тщательно перемешивают. Покрывают тигель крышкой и нагревают в течение 5 часов в парах кипящей серы.

Для проведения этой операции может быть легко сконструирована печь из двух чугунных труб. Одна труба должна быть диаметром в 8 *см* и длиной в 36 *см*, другая — диаметром в 6 *см* и длиной в 25 *см*. На один конец с винтовой нарезкой у каждой трубы навинчивают с суриком плотно железные крышки и на другой конец меньшего диаметра трубы—кольцо. Меньшую трубу вставляют в большую, причем кольцо поддерживает внутреннюю трубу в вертикальном положении. Поверхность внешней трубы, исключая 4 *см* от верхнего края, покрывают слоем изолирующего материала толщиной в 3 *см*. Во внешнюю трубу всыпают твердую серу слоем в 1 *см* и нагревают печь таким образом, чтобы пары серы улетали в незначительной степени и горели бы небольшим пламенем у кольца внутренней трубы. Помещают тигель во внутреннюю трубу на подставке из медной проволоки. Подставка должна иметь высоту около 4 *см*. После того как тигель вставят, верхнее отверстие внутренней трубы закрывают пробкой из асбеста.

Проведя операцию сплавления, тигель охлаждают, наполняют холодной водой и время от времени перемешивают на холоду до полного растворения нитрата натрия. Смесь фильтруют через 5 *см* фильтр и получают фильтрат IV и осадок IV.

Осадок IV тщательно промывают холодной водой, смывают смесью 20 *мл* 1 *N* CH_3COONa и 4 *мл* 1 *N* CH_3COOH в колбу и всю смесь изредка взбалтывают в продолжение 10 мин. Фильтруют через 5 *см* фильтр, черный или шоколадно-коричневый цвет осадка указывает на присутствие празеодима.

Фильтрат IV может содержать лантан, неодим, самарий и европий. Его слабо подщелачивают 6*N* NH_4OH, осадок отфильтровывают и промывают. Дальнейшую работу проводят с осадком, коли-

чество которого не должно превышать 30 *мг* р. з. элементов. Осадок растворяют в 50%-ном растворе K_2CO_3 из расчета, чтобы число *мл* реактива соответствовало числу *мг* р. з. элементов в осадке. Затем прибавляют восьмикратный объем воды и нагревают все в никелевом тигле или платиновой чашке на водяной бане в течение 2 часов, подливая время от времени испаряющуюся воду. Если появляется белый хлопьевидный осадок, то это указывает на присутствие лантана. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают в фарфоровом тигле и прибавляют к остатку 2 капли 6*N* NH_4OH. Если образуется белый остаток и белый раствор, который не имеет спектра поглощения, то это указывает на присутствие лантана. Фильтрат подкисляют 6*N* соляной кислотой, кипятят до удаления CO_2 и подщелачивают 6*N* NH_4OH. Образование осадка указывает на присутствие неодима, самария и европия или тяжелых р. з. элементов. Наличие в осадке самария и европия может быть установлено по специфичной реакции (см. стр. 480—482), присутствие неодима легко может быть определено по розовой окраске раствора, получающегося при растворении остатка в азотной кислоте и розовой окраске сухих солей после выпаривания азотнокислого раствора.

Литература

1. Панаев, Отношение важнейших редких земель к реактивам. Петроград, 1909.
2. Тредвелл, Голл, Качественный анализ.
3. Коренман, Микрокристаллоскопия, Госхимиздат, 1947.
4. Шеллер, Поуэл, Анализ минералов и руд, содержащих редкие элементы. Ленинград, 1936.
5. Beck, Mikrochem. Acta, 1937, **25**, 9—12; C. Z., 1938, I, 4507.
6. Beck, Mikrochem. Acta, 1939, **27**, 47—51, 19/5; C. Z., 1940, I, 99.
7. Beck, Mikrochem. Acta, 1936, **20**, 194—97; C. Z., 1937, I, 1488.
8. Wegner, Duckert, Rusconi, Helv. Chim. Acta, 1945, **28**, 872—75; C. A., 1946, **40**, N6, 1411.
9. Кузнецов, ЖОХ, 1944, **14**, N9—10, 897—901; **20**, N5, 816—830; ЖАХ, 1947, **2**, II, 78.
10. Behrens, Arch. neerland. Sc. exact. et nat., (2) **6**, 67—93; C. Z., 1902, I, 296—97.
11. Meyer, Z. anorg. Chem. **33**, 31—44 и 113—16; C. Z., 1903, I, 56; II, 196.
12. Pazzi-Escott, Ann. chim. anal. appl., 4, 375; C. r., **130**, 1136; C. Z., 1900, I, 61 и 1199.
13. Vivario, Wagenaar, Pharmaceutisch. Weekblad, **54**, 157—61; C. Z., 1917, II, 244—45.
14. De Boer, Rev. trav. chim. Pays-Bas., 1925, **44**, 1071—76; C.Z., 1926, I, 1601.
15. Middleton., J. Am. Chem. Soc., **48**, 2125—26; C. Z., 1926, II, 1993.
16. Wegner, Duckert, Rusconi, Helv. chim. Acta, 1945, **28**, 274—78; C. A., 1946, **40**, N3, 529[5].
17. Treadwell, Chervet, Helv. Chim. Acta, **6**, 550—59; C. Z., 1923, IV, 279.
18. Kolthoff, Elmquist, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 1217—25; C. Z., 1931, II, 27—28.
19. Hanshofer, J. 1884, 1551.
20. Behrns, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 1904, **23**, 413—18; C. Z., 1905, I, 659; Rimbach, Schubert, Z. phys. Chem., **67**, 183—200; C. Z., 1909, II, 965—67.

21. Комаровский, Коренман, Z. anal. Chem., **94**, 247—49; C. Z., 1933, II, 3460.
22. Montignie, Bull. Soc. chim. France, 1936, (5) **3**, 193—96.
23. Lawson, Balson, J. Chem. Soc., 1935, 362—65, March; C. Z., 1935, I, 3770.
24. Plank, Z. anal. Chem., 1934, **99**, 105—06; C. Z., 1935, I, 3014.
25. Lukas, Jilek, Z. anal. Chem., **76**, 348—51; C. Z., 1929, II, 612.
26. Herzfeld, Z. anal. Chem., 1939, **115**, 421—23; C. Z., 1939, I, 3423.
27. Stene, Tidsskr. Kjemi Bergves., **19**, 6—7, 11/1; C. Z. 1939, I, 3433.
28. Шемякин, Z. anorg. allg. Chem., 1934, **217**, 272—76; C. Z., 1934, II, 642; ЖОХ, 1934, **4**, 248—52; C. Z., 1935, II, 1221.
29. Шемякин, ДАН СССР, 1937, **14**, 115—17; C. Z., 1937, I, 4403.
30. Wegner, Duckert, Akjadi, Helv. chim. Acta, 1945; **28**, 1592—1609; C. A., 1946, **40**, N6, 1410[3].
31. Шемякин, Филипенко, ЖОХ, 1938, 8, 824—27; C. Z., 1940, I, 1239.
32. Chiodi, Rev. Fac. Cienc. Quim., 1937, **12**, 117—19; C. Z., 1939, I, 3422—23.
33. Germuth, Mitchell, Am. J. Pharmac., **101**, 46—52; C. Z., 1929, I, 1587.
34. Beck, Pharm. Acta Helv., 1938, **13**, 304—05; C. Z., 1939, I, 3423.
35. Müller, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1937, **9**, 181—82; C. Z., 1938, I, 380—81.
36. Berg, Becker, Z. anal. Chem., 1940, **119**, 1—4; C. Z., 1940, **1**, 2684.
37. Fernandes, Gazz. chim. ital., 1925, **55**, 616—18; C. Z., 1926, I, 986.
38. Шемякин, Белокон, ДАН СССР, 1938, **18**, 275—76; C. Z., 1938, II, 363.
39. Wenger, Duckert, Helv. chim. Acta, 1942, **25**, 1547—52; C. Z., 1942, I, 983; C. A. 1943, **37**, N18, 5335[6].
40. Wenger, Duckert Helv. chim. Acta., 1943, **26**, 416—18; C. Z., 1943, II, 648; C. A., 1943, **37**, N18, 5336[6].
41. Wenger, Rusocni, Helv. chim. Acta, 1943, **26**, 2263—64; C. Z, 1944, I, 668.
42. Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1939, **9**, 698—70; C. Z., 1940, II, 1479; Шемякин, Волкова, Божко, ЖОХ, 1938, **8**, 452—55; C. Z., 1940, II, 1478.
43. Mantignie, Bull. soc. chim. France, 1939, (5) **6**, 889; C. Z., 1939, II, 1341.
44. Reed, Analyst, 1938, **63**, 338—39; C. Z., 1938, II, 1092—93.
45. Charlot, Bull. soc. chim. France, 1939, (5) **6**, 1126—27; C. Z., 1939, II, 3155.
46. Wegner, Duckert, Renard, Helv. chim. Acta, 1945, **28**, N7, 1479—89; C. A., 1946, **40**, N6, 1414[4].
47. Gillis, Claeys, Hoste, C. A., 1948, **42**, N10, 3279bcde.
48. Кульберг, ЖПХ, 1935, 8, 1452—56; C. Z., 1936, I, 4335.
49. Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1937, 7, 1553—56.
50. Woodes, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1941, **13**, 760—64; C. Z., 1943, I, 1301—02.
51. Кульберг, Зав. лаб., 1938, **7**, 905—13; C. Z., 1940, II, 1477.
52. Wenger, Rusconi, Duckert., Helv. chim. Acta, 1944, 27, 1479; C. A., 1945, 39, N6, 1115[7].
53. Biltz, Zimmermann, Ber., 1907, **40**, 4979—84; C. Z., 1908, I, **444**—45.
54. Нойес, Брей, Качеств. анализ ред. элементов, 1936, 206—07 и другие; J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 1022—23; C. Z., 1932, I, 2613—14.
55. Кузнецов, Зав. лаб., 1948, 14, N5, 545—49; C. A. 1949, **43**, N22, 8965g.
56. Кульберг, Чугреева, Уч. Зап. Саратовского ун-та, 1952, **30**, 203—207.
57. Кульберг, Амброжий, Уч. Зап. Саратовского ун-та, 1955, **42**, 63—64; РЖХим., 1956, N15, 47284.

58. Амброжий, Кульберг, Федорова, Уч. Зап. Саратовского ун-та, 1956, **43**, 149—153; РЖХим., 1957, N9, 30987.
59. Амброжий, Лучникова, Научный ежегодник за 1954 год, Саратовский ун-тет, Саратов, 1955, 486—87; РЖХим., 1956, N16, 51126.
60. Амброжий, Лучникова, Научный ежегодник за 1954 год, Саратовский ун-тет, Саратов, 1955, 487; РЖХим., 1956, N15, 47281.
61. Кульберг, Амброжий, ЖАХ 1952, **7**, 233—38; С. А., 1953, **47**, N4, 1534e.
62. Кузнецов, ЖАХ, 1952, 7, N4, 226—32; С. А., 1953, **47**, № 4, 1534c.
63. Шемякин, Буданова, Гаврилова, Труды Ком. аналит. хим., Изд. АН СССР, 1951, **3**, 246—51; С. А., 1953, **47**, N6, 2630e.
64. Marquez, Aliotta, С. А., 1952, **46**, N8, 3448g.
65. Miller, J. Chem. Soc., 1947, 1347—50; С. А., **1948**, **42**, N15, 5374i.
66. Ubeda, Gonzales, Annles real Soc. espan. fis. y grim Ser. B, 1948, 44, 319—28; С. А., 1948, **42**, N20, 7662a.
67. Osborn, Analyst, 1948, **73**, 381—84; С. А., 1948, **42**, N20, 7656d.
68. Beck, Mikrochim. acta, 1956, N10, 1495—99; РЖХим., 1957, N2, 4740.
69. Ramachandra, Sitaramachandra, Raghava, J. Scient and Industrr Res. 1955, **14**, N4, B190—B192; РЖХим., 1956, N8, 22204.
70. Hollinghead, Analyt. Chim. Acta, 1955, **12**, N5, 401—407; РЖХим., 1955, N23, 55272.
71. Jrving, Hollingshead, Harris, Analyst, 1955, **80**, N949, 260—66; РЖХим., 1955, N20, 46099.
72. Wendlandt, Science, 1957, **125**, N3256, 1042—43; РЖХим., 1958, N9, 28426.
73. Wendlandt, J. Inorg. and Nuclear. Chem., 1957, **4**, N2, 133—134; РЖХим., 1957, N17, 57279.
74. Wendlandt, Hayes, Science, 1957, **126**, N3271, 451—52; РЖХим., 1956, N8, 24766.
75. Алимарин, Сотников, ДАН СССР, 1957, **113**, N1, 105—108; РЖХим., 1958, N3, 7533.
76. Harrop, Herington, Analyst, 1956, **81**, N965, 499—500; РЖХим., 1957, N9, 30941.
77. Pietsch, Mikrochim. acta, 1957, N5, 699—704; РЖХим., 1958., **N11**, 35872.
78. Pietsch, Mikrochim. acta, 1958, N2, 220—24; РЖХим., 1958, N18, 60574.
79. Pietsch, Mikrochim. acta, 1957, N2, 161—166; РЖХим., 1958, N21, 69097.
80. Амброжий, Лучникова, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 186—89.
81. Амброжий, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 179—85.
82. Полуэктов, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 190—91.
83. Рябчиков, Терентьева, Скляренко, Труды Ком. по аналит., химии 1951, **3** (6), 23—88.
84. Miller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1937, **9**, 181; смотри ссылку 83.
85. Lang, Mikrochem., acta, 1938, 3, 116.
86. Deshmukh, Xavier, J. Indian. Chem. Soc., 1925, **29**, 911—14; С. А., 1953, **47**, N15, 7367f.
87. Marthy, L. Rao, V. Rao, J. Indian Chem. Soc., 1950, **27**, 610—12, 638—40; С. А., 1951, **45**, N16, 6962i.
88. Cherlot, Anal. Chim. Acta. 1947, 1, 309—13; С. А., 1948, **42**, N19, 7193b.
89. Полуэктов, Лауэр, Ягнетинская, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 199—207.
90. Lederer, Australin. J. Sci., 1949, **12**, 781; С. А., 1950, **44**, N14, 63329.
91. Lederer, C. r., 1953, **236**, 1557—59; С. А., 1953, **47**, N21, 11067; РЖХим., 1954, N7, 224484.

92. Lederer, Nature, 1955, **176**, N4479, 462—63; РЖХим., 1956, N9, 25954.
93. Lederer, Anal. Chim. Acta, 1956, **15**, N1, 46—50; N2, 122—24; РЖХим., 1957, N9. 30267.
94. Lederer, Anal. Chim. Acta, 1955, **12**, N2, 142—145; РЖХим., 1955, N15, 31827.
95. Pollard, Mc Omie, Stevens, J. Chem. Soc., 1952, 4730—34; C. A., 1953, **47**, N11, 5230.
96. Pollard, Mc Omie, Stevens, J. Chem. Soc., 1954, 3435—40; РЖХим., 1956, N2, 4104.
97. Sarma, Trans. Bose Research Inst. Calcuta, 1949—51, **18**, 105—113; C. A., 1953, **47**, N21, 11067e.
98. Накано, РЖХим., 1957, N6, 19482.
99. Michel, Chem. listy, 1956, **50**, N 1, 77—80; Сборн. чехосл. хим. работ. 1956, **21**, 576—580; РЖХим., 1956, N24, 78399.
100. Gohnson, Krause, Anal. Chim. Acta, 1954, **11**, N2, 128—131; РЖХим., 1955, N16, 34699.
101. Elbeih, Abou-Elnaga, Anal. Chim. Acta, 1957, **17**, N4, 397—407; РЖХим., 1958, N8, 24698.
102. Götte, Patze, Angew. Chem., 1957, **69**, N 18—19, 608—14; РЖХим., 1958, N6, 17605.
103. Блок, Лестранж, Цвейг, Хроматография на бумаге, Изд. ИЛ, М., 1954.
104. Ледерер, Введение в электрофорез на бумаге и родственные методы, изд. ИЛ, М., 1956.
105. Kerters, Research, 1957, **10**, N11, 451—52; РЖХим., 1958, N11, 35871.
106. Kerters, Anal. Chim. Acta, 1957, **17**, N5, 470—75; РЖХим., 1958, N20, 67100.
107. Sato, Diamond, Norris, Strain, J. Am. Chem. Soc., 1952, **74**, 6154—55; C. A., 1953, **47**, N22, 12103h.
108. Sato, Strain, Anal. Chem., 1954, **26**, N2, 267—71; РЖХим., 1956, N2, 4102.
109. Lederer, Франц. патент, 1068504, от 25. сл. 06. 54; Chimica, 1955, **31**, N10, 392; РЖХим., 1958, N20, 68035.
110. Lederer, C. r., 1953, **236**, 200—01; C. A., 1953, **47**, N22, 12111e.
111. Lederer, Anal. Chim. Acta, 1954, **11**, N2, 145—48; РЖХим., 1955, N14, 28716.
112. Lederer, J. Chromatogr., 1958, **1**, N1, 86—89; РЖХим., 1958, N21, 70533.
113. Durrum, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 2943; 1951, **73**, 4877.
114. Амброжий, Гольцев, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технология, 1958, N3, 491—94.

ГЛАВА XI

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методы определения суммы р. з. элементов

Подготовка осадков для взвешивания в виде окислов

Р. з. элементы обычно взвешивают в виде окислов, так как в общем ходе анализа их отделение производят в виде оксалатов, которые при прокаливании переходят сначала в основные карбонаты, затем — в окислы. Температура образования окислов для отдельных р. з. элементов различна. При наиболее низкой температуре (900°С) образуется окисел самого основного р. з. элемента — лантана. Прокаливание при более высокой температуре ведет к получению более плотных окислов, которые менее гигроскопичны и менее склонны к поглощению углекислоты на воздухе, чем рыхлые окислы, полученные при более низкой температуре. Ввиду значительной гигроскопичности и склонности окислов к поглощению углекислоты из воздуха очень важно, чтобы тигель с окислами горячим ставился в эксикатор, содержащий, кроме обычных осушающих веществ, твердый едкий калий. Экспериментально установлено, что прокаливание в фарфоровых тиглях приводит к загрязнению окислов кремневым ангидридом и щелочными металлами, поэтому более предпочтительно производить прокаливание в платиновых тиглях. В этом случае для достижения постоянства веса окислов достаточно 30 мин. после озоления фильтра.

Прокаливание гидроокисей не ниже 900° также приводит к получению окислов.

Большинство р. з. элементов образуют окислы типа Me_2O_3, исключая церий, празеодим и тербий. Церий дает при прокаливании на воздухе и в атмосфере водорода устойчивую двуокись. Празеодим и тербий образуют высшие окислы непостоянного состава, которые при прокаливании в атмосфере водорода переходят в Me_2O_3. При точных анализах прокаливание окислов р. з. элементов до постоянного веса следует производить всегда в атмосфере водорода, пользуясь тиглем Розе.

Весовое определение р. з. элементов в виде других соединений производится реже и будет описано при рассмотрении определения отдельных элементов.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Осаждение в виде гидроокисей

Аммиаком из водных растворов, исключая растворы, содержащие винную, лимонную и другие оксикислоты, осаждаются нерастворимые в избытке осадителя гидроокиси на холоду в виде слизистых и плохо фильтрующихся осадков, которые при нагревании быстро становятся плотными. Гидроокиси первых легких р. з. элементов, являясь довольно сильными, в присутствии аммонийных солей осаждаются полностью аммиаком только при значительном его избытке. Количество добавляемого избытка аммиака должно быть тем больше, чем больше аммонийной соли в растворе. Следует иметь в виду, что гидроокиси р. з. элементов зачастую образуют коллоидные растворы, которые плохо коагулируют, и раствор остается мутным после фильтрования. В этом случае полезно прибавлять несколько капель 3%-ной перекиси водорода [1], которая способствует быстрому свертыванию осадка. Проверка фильтрата испарением при осаждении аммиаком в присутствии аммонийных солей не может привести к желаемым результатам, так как дополнительного выделения из раствора гидроокисей ожидать нельзя. Следует учитывать, что при осаждении аммиаком образуются гидроокиси с незначительным содержанием соли в виде адсорбционных соединений, за счет чего могут быть получены завышенные результаты, если имеется термически устойчивый анион. На солях лантана доказано содержание хлор-иона и сульфат-иона при однократном осаждении аммиаком в прокаленной окиси.

Поэтому при наличии в растворе нелетучего или труднолетучего аниона, необходимо переосаждение после растворения осадка в азотной кислоте, или же осадок должен быть смочен раствором углекислого аммония и повторно прокален [2, 8]. Осадки, полученные при осаждении едкими щелочами, после прокаливания дают значительно завышенные результаты [17, 34].

Метод может быть использован для отделения от щелочноземельных, щелочных металлов и магния в присутствии аммонийных солей. Марганец даже при многократном переосаждении остается в гидроокисях р. з. элементов в количестве следов.

Операция осаждения. Разбавленный раствор сульфатов, хлоридов или лучше нитратов, содержащий аммонийные соли, нагревают до кипения и прибавляют по каплям избыток разбавленного раствора аммиака — осадителя. Продолжают нагревание в течение часа на кипящей водяной бане, следя за наличием в растворе достаточного избытка аммиака. Осадок собирают на фильтре, промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония, содержащим аммиак, и для переосаждения переносят в прежний стакан, где растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой и операцию повторяют. Высушенную гидроокись с фильтром помещают в платиновый и фарфоровый тигель, озоляют фильтр при низкой температуре и доводят до постоянного веса при 900°С.

В виде адсорбционных соединений с танином [3]. При малом содержании в растворе р. з. элементов реко-

мендуется осаждение гидроокисей производить в присутствии значительного количества аммонийных солей в виде адсорбционных соединений с таннином. Адсорбционные соединения в большинстве случаев окрашены в слабо-желтый цвет, в присутствии церия на воздухе чернеют. Они легко растворяются в кислотах и разбавленной уксусной кислоте.

Операция осаждения заключается в следующем. Около 200 *мл* разбавленного раствора солей р. з. элементов смешивают с 25 *мл* насыщенного раствора хлористого аммония и 5 *г* ацетата натрия и нагревают до кипения. После добавки свежеприготовленного раствора 0,5 *г* таннина делают раствор слабо аммиачношелочным, при этом осаждается объемистый осадок. Нагревают в течение 20 мин. на водяной бане, горячим фильтруют и хорошо промывают водой, содержащей аммиак. Осадок с фильтром сушат, озоляют в фарфоровом или платиновом тигле, прокаливают при 900°С и взвешивают [3, 4].

Результаты даже при малых количествах очень точны. Высокие значения получаются лишь в присутствии ионов щелочных металлов и хлора. Особенностью метода является также количественное осаждение из виннокислых растворов.

Соосаждением с гидроокисями металлов. Соосаждение р. з. элементов (La, Ce, Y) с гидроокисями железа, алюминия и бериллия следует отнести к адсорбционным явлениям; оно зависит от концентрации соосаждаемого элемента, pH раствора, времени соприкосновения растворов, скорости прибавления аммиака, порядка смешения растворов и концентрации нитрата аммония [361]. Так как произведения растворимости гидроокисей (лантана, церия, иттрия приблизительно равны соответственно 4.10^{-20}, 4.10^{-}, 8.10^{-2}) достаточно велики, явление соосаждения с гидроокисями указанных металлов может быть полезным при необходимости более полного осаждения р. з. элементов из разбавленных растворов.

Кондуктометрический метод. Р. з. элементы осаждением в виде гидроокисей могут быть определены количественно кондуктометрическим методом. Определение выполняется при постоянной температуре (от 70 до 90°) титрованием раствора щелочи раствором соли р. з. элемента. При этом не наблюдается образования основных солей, загрязняющих осадок гидроокисей.

В сосуд для титрования помещают 100 *мл* воды и 0,8—1 *мл* точно титрованной 0,5 *N* щелочи, нагревают до 70—90°С и поддерживают эту температуру в течение всего периода титрования. Затем добавляют 1—2 *мл* взмученных в воде гидроокисей р. з. элементов, которые должны быть свободны от адсорбированных ионов OH' и H^+ и по составу аналогичны определяемой смеси, и при хорошем перемешивании титруют из микробюретки по каплям нейтральным раствором хлорида р. з. элементов, содержащим хлоридов приблизительно 5 *г/л*.

Метод может быть использован для серийного анализа. Ошибка метода составляет $\pm 1\%$ [5].

Осаждение в виде оксалатов

Весовые способы определения. Осаждение р. з. элементов в виде оксалатов производится в слабокислом растворе с целью отде-

ления от других элементов. Оксалаты заметно растворимы в минеральных кислотах, но введение избытка щавелевой кислоты снижает эту растворимость. При осаждении оксалатами щелочных металлов и аммония необходимо учитывать легкую растворимость двойных оксалатов тяжелых р. з. элементов и при осаждении ими всегда иметь незначительный избыток минеральной кислоты против потребного количества для обмена с оксалатом щелочного металла до щавелевой кислоты. В противном случае оксалаты р. з. элементов захватывают оксалаты щелочных металлов и тем больше, чем больше их концентрация.

При осаждении оксалатов следует иметь в виду их склонность к образованию комплексных соединений, состоящих из катиона р. з. элемента и комплексного аниона — оксалата железа, алюминия, хрома и других элементов. Вследствие этой склонности осадки оксалатов зачастую бывают загрязнены указанными элементами. Кроме того, образование комплексных оксалатов трехвалетных и четырехвалентных элементов увеличивает растворимость оксалатов р. з. элементов, задерживает их осаждение или, наконец, делает совершенно невозможным определение [2, 6, 7].

Присутствие фосфорной кислоты приводит к образованию фосфатооксалатного комплекса, иногда наблюдается образование оксалатохлоридов — все это требует тщательного учета возможных ошибок при осаждении оксалатов [2, 3, 315].

Операция осаждения. Раствор, содержащий соли р. з. элементов, нейтрализуют аммиаком так, чтобы он по содержанию свободной кислоты соответствовал 0,25 *N* раствору и чтобы 60 *мл* раствора содержали около 1 *г* р. з. элементов. По данным Книпович и Бояршиновой [8] эта концентрация кислоты слишком высока, поэтому они рекомендуют нейтрализовать избыточную кислоту аммиаком до появления осадка. Нагревают до 60° и осаждают 40—50 *мл* 10%-ного раствора щавелевой кислоты.

Следует иметь в виду, что содержание в 100 *мл* раствора 10 *г* и выше нитрата аммония вызывает заметное понижение результатов [8].

Образующийся сперва творожистый осадок вскоре становится кристаллическим и хорошо оседает на дно. После 12 часов (в присутствии значительных количеств других полуторных окислов следует оставлять на 24 и более часов) оксалаты отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают разбавленным раствором щавелевой кислоты. Подсушенный осадок с фильтром осторожно озоляют и прокаливают. Осторожность при озолении фильтра и прокаливании осадка оксалатов обусловливается очень тонким раздроблением окислов. Во избежание распыления тигель ставят на фарфоровый треугольник в наклонном положении и нагревают с широкого края; при этом разложение оксалата и газоотделение происходят медленно.

Для более быстрого достижения постоянства веса смешивают прокаленные окислы с одной каплей азотной кислоты, испаряют досуха и еще раз прокаливают при 900°С. Этой дополнительной операцией достигается также удаление последних следов хлор-иона из осадка [9].

Операция осаждения может быть осуществлена в течение нескольких часов при следующем методе работы. К раствору р. з. элементов, нагретому почти до кипения, прибавляют 10%-ный раствор щавелевой кислоты (4 *мл* на 100 *мл* осаждаемого раствора). Раствор оставляют в течение 2 час. на водяной бане и после быстрого охлаждения до 0° смесью льда с солью при энергичном перемешивании отфильтровывают, промывают, как указано выше, и после прокаливания оксалатов при 800° окислы взвешивают [217]. Это усовершенствование ме-

тода позволяет значительно сократить продолжительность анализа на содержание суммы р. з. элементов.

Определение р. з. элементов и тория оксалатным методом может выполняться при применении раствора щавелевой кислоты в метиловом спирте [252] вместо кристаллического метилоксалата.

Объемные способы определения

Одним из методов определения р. з. элементов может быть оксидиметрическое определение щавелевой кислоты, связанной в оксалат. Однако склонность к образованию смешанных кристаллов, состоящих из оксалат-иона и аниона, который содержится в растворе (оксалато-хлорида, оксалато-сульфата и т. д.), требует особых приемов осаждения.

Одни исследователи рекомендуют переосаждение [10], другие — разрушение смешанного оксалата дигерированием осадка разбавленной щавелевой кислотой [11] или осаждением в кислом растворе и нейтрализацией избытка кислоты аммиаком [12]. Количество ушедшей в осадок кислоты может быть определено также по остатку в растворе [13, 14].

В одном случае р. з. элементы осаждают в виде оксалатов в слабокислом растворе и после многочасового стояния декантируют через фильтр и осадок дигерируют разбавленной щавелевой кислотой. Затем осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения реакции на оксалат-ион. Осадок с фильтра переносят в колбу для титрования, смешивают с 12%-ной серной кислотой и титруют, нагрев до 60°, перманганатом калия.

В другом случае слабокислый раствор соли р. з. элементов осаждают определенным количеством раствора оксалата аммония. После охлаждения и стояния в течение нескольких часов осадок отфильтровывают и хорошо промывают водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой, нагревают до 60—70°С и титруют раствором перманганата калия.

Расчет ведется из соотношения Me_2O_3 к $H_2C_2O_4$ как 1:3.

Потенциометрические способы определения

Определение посредством нитрата азотнокислой закиси ртути [15]. Метод основан на потенциометрическом титровании оксалат-иона титрованным раствором азотнокислой закиси ртути при употреблении индикаторного электрода амальгамированной платины. Он исследован при использовании раствора цероннтрата, свободного от хлоридов и сульфатов, но может быть применен также для определения всех остальных р. з. элементов.

Раствор цероннтрата вводят в избыток титрованного раствора оксалата натрия. Разбавляют до определенного объема и в аликвотной части фильтрата определяют избыток осадителя потенциометрически титрованным раствором азотнокислой закиси ртути

в присутствии индикаторного электрода, состоявшего из амальгамированной платиновой проволоки. Ошибка составляет около +0,5%.

Титрованный раствор азотнокислой закиси ртути, свободный от азотнокислой ртути, получается растворением 50 *г* чистой соли в 10 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,1 и небольшом количестве воды. Затем этот раствор разбавляют до 2 *л* водой и прибавляют одну каплю ртути во избежание образования меркуринитрата.

Определение посредством раствора оксалата натрия [16]. Метод исследовался на соединениях лантана, празеодима, неодима и самария. Иттриевые земли и особенно иттербий и кассиопей этим методом определять нельзя. Большое количество нитратов магния и аммония не мешает, поэтому метод может быть полезным для быстрого определения содержания р. з. элементов в двойных нитратах. По сравнению с весовым методом результаты на 0,1—0,2% выше, тогда как для иттрия они на 0,2—0,4% ниже. Метод основан на потенциометрическом титровании ионов р. з. элементов оксалатом натрия в присутствии азотнокислой закиси ртути.

Нейтральные растворы нитратов р. з. элементов смешивают с одной каплей раствора азотнокислой закиси ртути и медленно титруют 0,1 *N* раствором оксалата натрия при непрерывном перемешивании (4 капли в сек.). В конце титрования прибавление раствора оксалата натрия замедляют. В параллельной пробе определяют расход титрованного раствора оксалата натрия на добавку азотнокислой закиси ртути и вычитают из найденного значения. В качестве индикаторного электрода служит амальгамированная медная проволока.

Определение посредством раствора перманганата калия [16]. Метод с успехом может быть использован для прямого титрования оксалатов окрашенных ионов р. з. элементов: празеодима, неодима, эрбия и других, оксалаты которых прямым титрованием перманганатом калия производить трудно. Используется обычное потенциометрическое титрование щавелевой кислоты перманганатом, т. е. как при определении избытка щавелевой кислоты, так и при титровании растворенных в серной кислоте оксалатов.

Кондуктометрические способы определения

Метод основан на кондуктометрическом осаждении оксалатов р. з. элементов.

Точно 0,1 *N* раствор оксалата натрия в колбе для титрования нагревают до 70—90°С и производят определение при постоянной температуре. Для насыщения раствора оксалатами р. з. элементов прибавляют несколько *мл* их водной суспензии. Состав оксалатов, употребляемых для этого, должен быть одинаков с составом исследуемой в растворе смеси. Затем прибавляют по каплям из бюретки разбавленного (около 5 *г/л*) раствора хлоридов р. з. элементов, создавая хорошее перемешивание. Метод дает ошибку ±0,7%.

Осаждение себациновокислым аммонием

Метод основан на осаждении р. з. элементов в виде сабациновокислых солей состава $Me_2[C_8H_{16}(CO_2)_2]_3$, которые очень трудно растворимы в воде и легко растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Метод количественно исследовался применительно к лантану, церию, неодиму, иттрию и диспрозию и употреблялся для отделения от щелочей. Хорошие результаты достигаются для тяжелых р. з. элементов, причем сперва осаждаются р. з. элементы большего атомного веса.

Операция осаждения производится следующим образом. Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком точно до нейтральной реакции и постепенно осаждают 10%-ным раствором сабациновокислого аммония. При этом осаждается зернистый осадок, который отфильтровывают и промывают горячей водой. Прокаливают и взвешивают в виде окислов [18, 19].

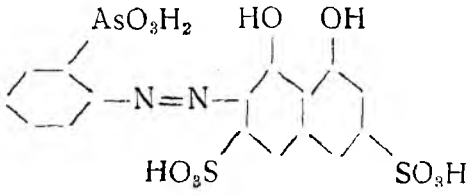
Осаждение в виде фторидов

При малом содержании р. з. элементов наряду с большим количеством других элементов удобно применять осаждение в виде фторидов, которые очень трудно растворимы в разбавленной фтористоводородной кислоте, в то время как большинство других полуторных окислов, ниобиевая и танталовая кислоты растворяются легко. Метод нашел массовое применение в минеральном анализе и в 2 *г* пробы с помощью его удается достаточно точно установить еще 0,03% р. з. элементов [20].

Для осуществления метода гидроокиси, осажденные аммиаком, после промывания горячей водой переносят в платиновую чашку и обрабатывают плавиковой кислотой, избыток которой удаляют испарением досуха. Обрабатывают остаток водой, подкисленной плавиковой кислотой, и фильтруют через платиновую или резиновую воронку. Осадок в чашке испаряют с серной кислотой. Сульфаты выщелачивают соляной кислотой, еще раз осаждают гидроокиси аммиаком. После фильтрования растворяют еще раз в разбавленной соляной кислоте, раствор испаряют досуха и остаток при нагревании обрабатывают несколькими *мл* концентрированного раствора щавелевой кислоты. Осадок, содержащий р. з. элементы и торий, отфильтровывают, промывают, как указано на стр. 504, и прокаливают до окисей.

Колориметрическое определение р. з. элементов с арсеназо [347]

Колориметрическое определение отдельных р. з. элементов может быть выполнено при использовании раствора арсеназо



который в присутствии р. з. элементов окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Метод может быть применен для определения как отдельных р. з. элементов, так и их смеси. Раствор для сравнения должен быть приготовлен приблизительно одинакового соотношения р. з. элементов с испытуемым раствором или для его приготовления необходимо брать тот же элемент, который содержится в определяемой пробе.

Выполнение операции осуществляется следующим образом. К 3 *мл* нейтрального анализируемого раствора с содержанием 1—10 γ р. з. элемента в пробирке прибавляют 0,2 *мл* 0,1 *N* соляной кислоты, 0,2 *мл* 25%-ного раствора уротропина и из микробюретки 0,01%-ный водный раствор арсеназо до получения ярко-красной окраски раствора. В другую пробирку вводят из микробюретки такое же количество арсеназо, воду до получения объема анализируемого раствора и из микробюретки титруют стандартным раствором нитрата определяемого элемента, содержащим его 10 γ /*мл*, до совпадения окраски с окраской первой пробирки.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОНАХ НА БУМАГЕ [353]

После получения р. з. элементов в зонах хроматограмм на бумаге, выделенных по описанной на стр. 489 операции, вырезают каждую зону и сжигают в тигельках вместе с добавленным для утяжеления золы веществом— «утяжелителем» (например, в качестве утяжелителя может служить нитрат бария). Золу растворяют в кислоте, и полученный раствор используют для фотометрирования с арсеназо. Определение производится по следующей прописи.

Хроматографические зоны отдельных р. з. элементов вырезают ножницами, смачивают 0,1 *мл* 5%-ного раствора нитрата бария и в отдельных тигельках (после подсушивания на плитке) озоляют при 500—600° в течение 15—20 *мин*. Тигли вместе с содержимым охлаждают, добавляют по 1—2 *мл* 2,5 *N* азотной кислоты, нагревают до растворения и раствор переносят в градуированные пробирки, споласкивая тигельки водой. Общий объем раствора в пробирках не должен превышать 4 *мл*. Добавляют каплю раствора *р*-нитрофенола, нейтрализуют аммиаком до желтой окраски. Для маскировки алюминия приливают 0,3 *мл* 5%-ного раствора салицилата натрия и по каплям 1 *N* азотную кислоту до обесцвечивания раствора и избыток ее в 0,3 *мл*. Затем добавляют из пипетки 0,5 *мл* 0,1%-ного водного раствора арсеназо, 0,5 *мл* пиридина и разбавляют до 7 *мл* водой. Фотометрирование можно производить на фотометре типа ФМ со светофильтром с максимумом пропускания 570 *ммк* в кювете длиной 1 *см*. В качестве раствора сравнения может быть использован 1 *мл* 2,5 *N* азотной кислоты, разбавленной водой до 4 *мл*.

Содержание р. з. элемента находят по калибровочным кривым, которые имеют прямолинейный характер в области 5—50 γ окислов. Процентное содержание отдельных р. з. элементов находят

после суммирования их количеств в зонах. Относительное отклонение результатов меньше 10%.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ В МОНАЦИТОВОМ ПЕСКЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Принципиальная возможность электрохроматографического разделения тория, иттрия, празеодима, неодима, церия и лантана на бумажной полоске при использовании смешанного растворителя 0,05 *М* по отношению лимонной кислоты и хлористого натрия, который доведен до pH 2,6—2,9 раствором аммиака, послужила основанием для разработки количественного определения р. з. элементов. Показано, что неодим и церий могут быть количественно определены в хроматографических зонах извлечением азотной кислотой с последующим титрованием 0,001 *М* раствором комплексона *Б* с эрихромом чёрным *Т* в качестве индикатора. Для того, чтобы вырезать зоны, их предварительно окрашивают 0,16%-ным спиртовым раствором оксихинолина.

При электрохроматографировании р. з. элементов из монацитового песка легко и четко были выделены фракции иттрия, празеодима, неодима, с одной стороны, и церия и лантана—с другой, причем соотношение этих фракций оказалось равно 40:60 (+3%) [354].

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение от щелочных металлов

При значительном содержании в растворе щелочных металлов из-за большой адсорбируемости их гидроокисями р. з. элементов осаждение аммиаком не дает полного отделения. Оно достигается лишь при переосаждении гидроокисей аммиаком после растворения их в азотной кислоте. Исследование, произведенное на лантане, показало, что осаждение щавелевой кислотой и оксалатом аммония ведет к образованию осадка оксалатов, содержащих еще незначительные количества щелочей. Но отделение может быть достигнуто путем переосаждения из раствора нитратов.

Более хорошее отделение от щелочей достигается в нейтральном растворе с помощью себациновокислого аммония по прописи, описанной на стр. 519 [18].

Отделение от щелочноземельных металлов и магния посредством аммиака.

При содержании щелочноземельных металлов и магния менее чем 0,1 *г* осаждение гидроокисей р. з. элементов из раствора объемом в 500 *мл* аммиаком, не содержащим углекислоту, в присутствии аммонийных солей дает удовлетворительные результаты. При более высоком содержании необходимо двойное переосаждение.

Осаждение проводят в соответствии с прописью (см. стр. 504) в конической колбе, чтобы избежать по возможности действия углекислоты воздуха, которая приводит к осаждению карбонатов щелочноземельных металлов одновременно с гидроокисями р. з. элементов.

Следует отметить, что предложенный метод отделения щелочноземельных металлов от р. з. элементов электролизом [210] может иметь лишь чисто теоретический интерес. Он основан на восстановлении нейтрального раствора смеси хлоридов на ртутном катоде, что сопровождается образованием амальгам различной устойчивости. При соприкосновении их с раствором в результате вторичной реакции происходит образование гидроокисей р. з. элементов. Фактически, однако, это не совсем так. Если барий и стронций могут частично отделяться, то кальций в присутствии р. з. элементов и магния образует зачастую амальгаму, которая разлагается с образованием гидроокиси.

Отделение от бериллия

Легкие р. з. элементы отделяются от бериллия осаждением в виде двойных сульфатов, а для отделения тяжелых р. з. элементов кислый (0,3 *N*) раствор обрабатывают щавелевой кислотой. По данным Книпович и Бояршиновой [8], большие количества бериллия препятствуют полному выделению р. з. элементов щавелевой кислотой. Метод осаждения щавелевой кислотой становится совершенно непригодным уже при соотношении окисей р. з. элементов окиси бериллия как 1:20. В присутствии минеральной кислоты осаждение идет несколько лучше, но полного осаждения не наступает.

Отделение больших количеств бериллия лучше проводить осаждением щелочью или плавиковой кислотой. Разделение щелочью, однако, связано с малой стойкостью бериллата натрия, так как выделение гидроокиси бериллия начинается при продолжительном стоянии на холоду. К недостаткам этого метода относится также то, что осадки гидроокисей р. з. элементов, полученные на холоду, очень слизистые и плохо фильтруются.

Отделение от железа

В виде оксалатов. При осаждении р. з. элементов щавелевой кислотой в растворе не должно присутствовать двухвалентное железо, так как оно соосаждается в виде труднорастворимого оксалата железа. Трехвалентное железо образует со щавелевой кислотой устойчивое, растворимое в воде комплексное соединение, и если р. з. элементы осаждаются щавелевой кислотой, то происходит сперва образование в растворе этого комплексного соединения, а затем наступает осаждение оксалатов р. з. элементов. Это значительно увеличивает расход щавелевой кислоты, причем заметно увеличивается растворимость оксалатов р. з. элементов и замедляется скорость кристаллизации их. Исследования показали, что

при длительном стоянии выделяется дополнительно 0,2—0,7% р. з. элементов.

По данным Книпович и Бояршиновой [8], из раствора с весовым соотношением р. з. элементов и железа не ниже 1:10 при большом избытке щавелевой кислоты р. з. элементы выделяются почти полностью.

Посредством сероводорода. Метод приобрел особое значение при анализе церий-железных материалов. Он основан на осаждении железа в виде сульфида пропусканием сероводорода через аммиачно-щелочной раствор в присутствии винной кислоты.

От 2 до 3 *г* винной кислоты из расчета на 1 *г* смеси окислов растворяют в воде и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции. В приготовленный раствор вливают медленно и при перемешивании раствор, содержащий церий и железо, прибавление которого не должно приводить к образованию осадка. Смесь растворов насыщают сероводородом и нагревают в течение 1 часа на водяной бане до полного оседания осадка на дно стакана, фильтруют и быстро промывают разбавленным раствором сернистого аммония. Из фильтрата р. з. элементы могут быть выделены после разрушения винной кислоты кипячением с 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и 2 *г* бертолетовой соли (дважды) и испарением досуха [22, 23] или без разрушения ее.

Посредством экстрагирования эфиром. Этот метод используется для быстрого удаления эфиром основной части железа, если оно содержится в очень большом количестве наряду с малыми количествами р. з. элементов. Для проведения отделения раствор хлоридов, содержащий до 20% хлористого водорода (6 *N* соляная кислота), встряхивается с охлажденным льдом эфиром. Водный раствор освобождают от эфира, и р. з. элементы выделяют по одному из общеизвестных методов [3, 24].

Посредством электролиза. Метод основан на отделении железа через образование его амальгамы.

Нейтральный раствор сульфатов смешивают по каплям с 10 *мл* концентрированной серной кислоты и проводят электролиз в стакане с ртутным катодом и платиновым анодом. При силе тока 0,05 *а/см*^{2} и напряжении 4—8 *в* в течение 6—14 часов железо количественно переходит в амальгаму, тогда как р. з. элементы остаются в фильтрате. Алимарин и Фрид показали, что железо может быть полностью отделено от р. з. элементов электролизом с ртутным катодом и анодом из платиновой проволоки при 2—3 *а* и 7—8 *в* в течение 1—2 час. при температуре 60—70°С [25].

Отделение от алюминия и хрома

Посредством щавелевой кислоты. Ионы Al^{3+} и Cr^{3+} легко образуют растворимые оксалатокомплексы. Оксалатные комплексы хрома $Me[Cr(C_2O_4)_3]\cdot H_2O$ труднорастворимы в воде и выделяются при смешении растворов р. з. элементов и триоксалатохромиата калия [26]. Таким образом, эти ионы по отношению к р. з. элементам ведут себя аналогично трехвалентному иону железа и все указания, сделанные на стр. 512, действительны и для них. Так как триоксалатохромовая кислота образует с р. з. элементами нерастворимые в воде соли, то при однократном осаждении осадок оксалатов всегда

загрязнен хромом. Отделение щавелевой кислотой проводится обычным порядком (см. стр. 505, 506) с применением большого ее избытка [27]. Посредством едкого натрия могут быть удалены основные количества Al и Cr после окисления хрома в хромат. При отсутствии Cr этот метод дает хорошие результаты при отделении алюминия от р. з. элементов [28].

Отделение от галлия

Посредством раствора едкого калия можно отделить основную часть галлия. Для этого в теплый 1—2%-ный раствор едкого калия вливают нейтральный исследуемый раствор. При этом, однако, заметные количества галлия осаждаются вместе с гидроокисями р. з. элементов [3].

Галлий осаждается посредством ферроцианида калия из сильносолянокислого раствора в виде белого труднорастворимого ферроцианида галлия. Так как осадок проходит через фильтр, то его отфильтровывают с использованием фильтровальной кашицы или центрифугируют. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой и из фильтрата р. з. элементы осаждают в виде оксалатов [3].

Посредством купферона галлий осаждается на холоду в 1,5 *N* растворе серной кислоты, тогда как р. з. элементы остаются в растворе. Однократное осаждение дает довольно хорошее отделение в отсутствии скандия. В присутствии скандия необходимо двойное переосаждение. В последнем случае озоляют первоначально полученный осадок, сплавляют его с бисульфатом калия, растворяют в воде и после подкисления серной кислотой еще раз осаждают купфероном. Из фильтрата после разрушения органического вещества перекисью водорода и испарения до появления паров серной кислоты осаждаются р. з. элементы в виде гидроокисей посредством раствора аммиака [29].

Отделение с помощью щавелевой кислоты аналогично отделению от алюминия (см. стр. 513).

Предложенный метод гидролиза в слабоуксуснокислой среде в присутствии мышьяковистого ангидрида нельзя признать количественным. Он основан на том, что в слабоуксуснокислом растворе коллоиднорастворенный основной ацетат галлия осаждается свежеосажденным мышьяковистым ангидридом [29, 32]. Отделение галлия от р. з. элементов может быть проведено с помощью камфеновой кислоты или камфената натрия в уксуснокислом растворе. При осаждении раствором камфената натрия осадок камфената галлия необходимо промывать насыщенным раствором камфеновой кислоты, содержащим 2% нитрата аммония, который препятствует прилипанию осадка к стенкам сосуда [33].

Отделение от титана и циркония

Посредством щавелевой кислоты оба эти элемента легко отделяются, так как дают легко растворимые оксалатокомплексы ана-

логично железу, алюминию и хрому (см. стр. 513). Осаждение щавелевой кислотой [27] в присутствии циркония, как подмечено в литературе, дает завышенные результаты для неодима. При анализе цирконневых минералов отделение дает удовлетворительные результаты [31]. По данным Книпович и Бояршиновой [8], осаждение щавелевой кислотой р. з. элементов из раствора, содержащего 0,1—0,2 *г* двуокиси титана, в присутствии перекиси водорода при 50—55° приводит к образованию осадка оксалата, который почти свободен от титана.

Соосаждение циркония с оксалатом церия носит адсорбционный характер. Увеличение pH раствора от 0,2 до 4 повышает соосаждение циркония от 4 до 13,7%. Увеличение времени соприкосновения осадка оксалата с маточным раствором уменьшает содержание циркония в осадке оксалата церия от 17 до 5%. Наименьшее количество циркония соосаждается при избытке щавелевой кислоты в количестве, превышающем стехиометрическое в 4—5 раз [106].

Посредством плавиковой кислоты разделение производится довольно легко в начале анализа при разложении материала и после осаждения аммиаком. Оно основано на образовании титаном и цирконием растворимых в разбавленной плавиковой кислоте фторидов, тогда как р. з. элементы при этом остаются в осадке. Операция разделения производится согласно прописи стр. 509.

Посредством селенистой кислоты [34, 35] осаждаются в умеренно кислых растворах основные селениты титана и циркония, которые при кипячении с избытком осадителя дают нейтральные кристаллические селениты. Цирконий селенистой кислотой осаждается количественно в 5%-ном солянокислом растворе, титан—в 1%-ном солянокислом растворе, совместно же оба элемента осаждаются почти полностью и при более высокой концентрации кислоты. В отличие от циркония и титана селениты р. з. элементов в избытке селенистой кислоты легко растворимы.

Для проведения операции разделения раствор хлоридов, содержащий 1—2% свободного хлористого водорода, на холоду осаждают, прибавляя по каплям селенистой кислоты. Раствор хорошо отстаивается и может сразу же фильтроваться. Осадок на фильтре промывают холодной водой, слабо подкисленной соляной кислотой. Фильтрат нейтрализуют аммиаком и осаждают р. з. элементы щавелевой кислотой.

При разделении, проведенном таким образом, незначительные количества титана, которые остаются с р. з. элементами при осаждении селенистой кислотой, удаляются оксалатным осаждением. Метод более успешно может быть применен для отделения циркония в случае цирконневых минералов. При отделении одного титана осаждение селенистой кислотой необходимо производить в 0,5—1%-ном растворе соляной кислоты. Трехвалентное железо ведет себя аналогично титану, т. е. переходит в осадок в виде основного селенита, но может остаться в растворе вместе с р. з. элементами, если находится в двухвалентном состоянии.

Посредством фениларсиновой кислоты [36] цирконий отделяется от р. з. элементов благодаря образованию очень трудно раство-

римого осадка фениларсината циркония, растворимость которого почти не зависит от дальнейшего повышения кислотности. При этих условиях титан осаждается не весь, однако при совместном осаждении с цирконием он переходит в осадок почти полностью. Для полного отделения циркония достаточно однократного осаждения.

Для выполнения операции 10%-ный солянокислый раствор хлоридов осаждают 10%-ным раствором фениларсиновой кислоты и нагревают до кипения. После нескольких минут кипячения раствор горячим фильтруют и промывают 1%-ной соляной кислотой. Из фильтрата осаждают гидроокиси аммиаком, растворяют в азотной кислоте и осаждают р. з. элементы в виде оксалатов.

Аналогично фениларсиновой кислоте для отделения циркония и титана от р. з. элементов с успехом может быть использована р-гидроксифениларсиновая кислота (исследование проведено с Ce^{3+}) [37].

Раствор, содержащий 0,6 *N* соляную или 1,8 *N* серную кислоту и 4%-ный по отношению осадителя, при кипении выделяет белый осадок. После полного оседания осадка и охлаждения до комнатной температуры раствор фильтруют, промывают 0,25 *N* соляной или серной кислотой, содержащей 12,5 *мл* осадителя на 100 *мл* промывной жидкости. Р. з. элементы из фильтрата осаждаются в виде оксалатов.

Если церий в растворе находится в четырехвалентной ступени, то он осаждается вместе с титаном и цирконием. Р. з. элементы могут быть отделены от циркония прибавлением оксалата аммония и щавелевой кислоты к почти нейтральному раствору [8, 38] или гидролизом в присутствии гипосульфита [8, 21]. В последнем случае гипосульфит в фильтрате разрушают азотной кислотой и р. з. элементы осаждают щавелевой кислотой; однако церий частично увлекается осадком циркония и потому однократного осаждения недостаточно [39].

Отделение от тория

Торий сопутствует р. з. элементам при осаждении их аммиаком, щавелевой кислотой и плавиковой кислотой. Вследствие этого торий выделяется вместе с р. з. элементами и затем отделяется от них по одному из нижеперечисленных способов.

Посредством гипосульфита натрия. Метод основан на осаждении тория из нейтральных растворов хлоридов количественно в виде основного тиосульфата тория. Так как осадок основного тиосульфата тория и серы не свободен от р. з. элементов, его необходимо переосаждать.

Раствор хлоридов, освобожденный от избытка кислоты испарением или нейтрализованный аммиаком, нагревают до кипения и смешивают с избытком концентрированного раствора гипосульфита. Кипячение продолжают некоторое время, возникающий осадок отфильтровывают и промывают водой. Затем переносят осадок с фильтра в сосуд, в котором производилось осаждение, кипятят с концентрированной соляной кислотой, разбавляют водой и отфильтровывают волокна фильтра и серу. Фильтрат нейтрализуют аммиаком и осаждение гипосульфитом повторяют, фильтраты соединяют, политионовую кислоту разрушают азотной кислотой, избыток которой удаляют испарением, и р. з. элементы осаждают в виде оксалатов [40—43].

Получающаяся по этой прописи двуокись тория содержит небольшие количества р. з. элементов, которые влияют на результаты незначительно. Чисто-белая двуокись тория получается, когда поступают следующим образом.

Около 200 *мл* нейтрального раствора хлоридов смешивают с 9 *г* гипосульфита натрия, растворенного в 30 *мл* воды, и оставляют на ночь. Затем кипятят в течение 10 мин. и фильтруют (осадок *а*). Фильтрат выдерживают в течение 1 часа при кипении и малые количества осадка собирают на фильтре (основной фильтрат и осадок *б*). Осадок *а* смывают небольшим количеством воды обратно в сосуд, растворяют в 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, фильтруют в фарфоровую чашку (осадок *в*) и фильтрат испаряют досуха. Остаток доводят водой до 15 *мл*, смешивают с 3 *г* гипосульфита натрия, растворенного в небольшом количестве воды, и оставляют на 12 час., после чего нагревают до кипения в течение 10 мин. и фильтруют (фильтрат *а*). Осадок снова (третий раз) растворяют в соляной кислоте и обрабатывают, как указано выше (фильтрат *б*). Таким образом полученный осадок содержит большую часть чистой окиси тория. Фильтраты *в* и *б* соединяют, осаждают аммиаком и гидроокиси отфильтровывают. Осадок с фильтра присоединяют к осадку *б* и после солянокислой обработки образующиеся осадки *в* и *г* озоляют и прокаливают. Затем сплавляют прокаленный остаток с бисульфитом калия, сплав выщелачивают водой и осаждают гидроокиси аммиаком. Отфильтрованные и промытые гидроокиси растворяют в небольшом количестве соляной кислоты, испаряют досуха и осаждение гипосульфитом повторяют. Полученный таким образом остаток тория также чист. В конце полученный фильтрат соединяют с основным и выделяют р. з. элементы в виде оксалатов [21].

Большое число операций и значительная продолжительность их ограничивают употребление данного метода.

Посредством перекиси водорода. Метод основан на осаждении перекисью водорода гидроперекиси тория из нейтральных или слабокислых растворов нитратов в присутствии нитрата аммония [40, 42]. Он довольно широко исследован [21, 44] и приводит к удовлетворительным результатам при небольшом количестве тория.

Нейтральный раствор нитрата доводят до 100 *мл*, прибавляют 10 *г* нитрата аммония, нагревают до 60—80°С и производят осаждение 20 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода. Осадок состава $Th_2O_5 \cdot N_2O_5$ тотчас отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония. Так как все же незначительные количества р. з. элементов адсорбируются, осадок гидроперекиси тория растворяют в разбавленной азотной кислоте, испаряют досуха и сухой остаток растворяют в 100 *мл* 10%-ного раствора нитрата аммония. Осаждение повторяют, и из соединенных фильтратов выделяют р. з. элементы.

Окончательная очистка осадка тория может быть выполнена через оксалат [77]. Для этого основной пернитрат тория растворяют в разбавленной азотной кислоте, разбавляют водой и осаждают щавелевой кислотой. Промытый на фильтре осадок смывают в сосуд, где производилось осаждение, и обрабатывают концентрированным раствором оксалата аммония. Прозрачный раствор разбавляют до 750 *мл* и оставляют на продолжительное время. После длительного стояния осаждаются лишь р. з. элементы. Осадок оксалатов р. з. элементов отфильтровывают, и из фильтрата торий выделяют подкислением азотной кислотой.

Посредством фосфорноватистокислого натрия. Метод основан на осаждении гипофосфитов титана, циркония и тория из сильнокислых растворов при действии гипофосфита натрия.

Раствор хлоридов смешивают с одинаковым объемом концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и вливают кипящий раствор гипофосфита натрия. Продолжают кипячение некоторое время, позволяют отстояться и иссле-

дуют на полноту осаждения. Раствор фильтруют горячим и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Р. з. элементы выделяют аммиаком и переосаждают в виде оксалатов [45—48].

Посредством пирофосфата натрия. Метод основан на осаждении циркония, тория и четырехвалентного церия в слабокислой среде пирофосфатом натрия, тогда как трехвалентные р. з. элементы не осаждаются. Метод может служить для отделения тория от церия [49] после его восстановления сернистым газом.

При двойном осаждении получаются хорошие результаты в случае, если точно выдерживается определенная кислотность раствора. При малой кислотности образуется двойная соль тория и натрия, при увеличении кислотности заметно увеличивается растворимость пирофосфата тория.

Раствор сульфатов или лучше хлоридов подкисляют кислотой до 0,3 *N*, кипятят и медленно прибавляют водный раствор пирофосфата натрия до полного осаждения тория. Затем кипятят еще 5 минут и оставляют на 10 мин., после чего фильтруют и промывают осадок 0,3 *N* раствором соляной кислоты. Для переосаждения переносят осадок в маленькую чашечку, нагревают с концентрированной серной кислотой и перхлоратом аммония (разложение органических веществ). Разбавляют небольшим количеством воды, вливают в раствор едкого натрия, и гидроокиси отфильтровывают. Хорошо промывают водой, растворяют в разбавленной соляной кислоте и восстанавливают увлекаемый церий сернистым газом. Раствор делают 0,3 *N* по содержанию кислоты и осаждение повторяют, как раньше. В соединенных фильтрах осаждают р. з. элементы в виде оксалатов.

Посредством иодата калия. Метод основан на осаждении иодата в сильноазотнокислом растворе иодата калия. При этом р. з. элементы (церий должен быть трехвалентным) остаются в растворе.

Этот метод применяется более часто, чем все остальные, и дает хорошие результаты при двойном осаждении.

К 100 *мл* раствора нитрата, содержащего церий в трехвалентной форме, прибавляют 50 *мл* концентрированной азотной кислоты и охлаждают ледяной водой. В холодный раствор прибавляют охлажденный раствор 15 *г* иодата калия (KJO_3) в 30 *мл* воды и 50 *мл* концентрированной азотной кислоты. Белому хлопьевидному осадку позволяют осесть в течение 30 мин., время от времени перемешивая, и затем фильтруют. Промывание осадка производится раствором, содержащим 2 *г* KJO_3 в 50 *мл* азотной кислоты (уд. веса 1,2) и 200 *мл* воды.

Осадок переносят в сосуд, в котором производилось осаждение. Хорошо перемешивают со 100 *мл* жидкости для промывания, комочки осадка раздавливают палочкой, сплющенной с одного конца, и еще раз собирают на фильтре. Дают жидкости стечь и осадок снова смывают горячей водой в сосуд для осаждения, нагревают до кипения и, добавляя по каплям 30 *мл* концентрированной азотной кислоты, при перемешивании растворяют осадок. В охлажденных 60 *мл* полученного раствора осаждение повторяют 4 *г* иодата калия в небольшом количестве воды и разбавленной азотной кислоты. Позволяют охладиться и фильтруют через тот же фильтр, промывают по-прежнему декантацией и осадок переносят на фильтр. В соединенных фильтратах р. з. элементы осаждают аммиаком в виде гидроокисей, хорошо промывают, растворяют в соляной (лучше в азотной) кислоте, разбавляют водой и осаждают в виде оксалатов. Осадок иодата тория растворяют обработкой соляной кислотой и сернистым газом и также осаждают в виде оксалата [50, 51].

Посредством фениларсиновой кислоты. Аналогично отделению циркония от р. з. элементов торий может быть отделен от них при осаждении фениларсиновой кислотой в сильноуксуснокислом растворе. Некоторые авторы [52] указывают, что присутствие церия приводит к неудовлетворительным результатам для тория и предпочитают отделение иодатным методом. Если наряду с цирконием при отделении его этим методом (стр. 515) содержится торий, то осадок фениларсената содержит всегда заметные количества тория и железа. Наличие большого количества тория требует повторения операции отделения.

Нейтральный раствор, содержащий смесь р. з. элементов (церий должен быть предварительно восстановлен в трехвалентный) и торий в виде сульфатов, нитратов или хлоридов, разбавляют до 300 *мл*, нагревают до кипения и смешивают с 30 *мл* 10%-ной фениларсиновой кислоты и 75 *мл* ледяной уксусной кислоты.

Для осаждения прибавляют по каплям концентрированный раствор ацетата аммония до полного осаждения, оставляют на 10 мин. на кипящей водяной бане, отфильтровывают и промывают разбавленной уксусной кислотой. Осадок переносят обратно в сосуд, в котором производилось осаждение, растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1:1), прибавляют немного сернистой кислоты, разбавляют до 300 *мл* и нагревают до кипения. В кипящий раствор прибавляют 1 *мл* фениларсиновой кислоты, 75 *мл* ледяной уксусной кислоты и осаждают, как прежде, раствором ацетата аммония. Оба фильтрата, содержащие р. з., элементы, соединяют и после удаления большей части уксусной кислоты и разрушения ацетата аммония они осаждаются в виде оксалатов.

Посредством себациновой кислоты. Метод основан на осаждении тория из нейтральных растворов себациновой кислотой, которая не осаждает р. з. элементов даже при кипении.

Раствор нитратов р. з. элементов и тория разбавляют в стакане до 250 *мл*, нагревают до кипения и при сильном перемешивании вливают кипящий раствор себациновой кислоты с небольшим избытком. Быстроосаждающийся осадок отфильтровывают и промывают горячей водой как можно быстрее. Затем он сушится, сжигается и взвешивается в виде ThO_2. Фильтрат нейтрализуют аммиаком до появления мути, нагревают до кипения и осаждают р. з. элементы себациновокислым аммонием [53].

Посредством оксалата аммония. Насыщенный раствор оксалата аммония долгое время использовался для отделения тория от р. з. элементов [54]. Но исследования показали несостоятельность метода, так как оксалаты последних лантанидов (Yb, Ср и др.) обладают повышенной растворимостью в оксалате аммония (см. т. I, стр. 449). Таким образом, метод оказался непригоден для аналитических целей. Когда же должны быть отделены легкие р. з. элементы от тория, метод может быть использован [40, 42].

Посредством гексаметилентетрамина (уротропина). Метод основан на разложении гексаметилентетрамина под действием гидролизующихся солей тория [57], благодаря чему количественно осаждается гидроокись тория, а сильноосновные р. з. элементы остаются в растворе. Исследования проведены с лантаном, церием, празеодимом, неодимом и иттрием, поведение слабоосновных лантанидов (Yb, Ср) остается невыясненным. При двойном переосаждении результаты хорошие. Ошибка составляет $\pm 0{,}2\%$ при следующем ходе работы [55, 56].

Около 100 *мл* слабокислого раствора нагревают до 30°, смешивают с 5 *г* хлористого аммония и осаждают, прибавляя по каплям, при сильном перемешивании 10%-ный водный раствор гексаметилентетрамина. Осадок отфильтровывают, растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте и фильтр промывают водой. Раствор нейтрализуют аммиаком, делают слабосолянокислым и осаждение гексаметилентетрамином повторяют. Фильтраты соединяют и р. з. элементы осаждают аммиаком.

При отделении тория от больших количеств р. з. элементов, например при соотношении их в монаците, рекомендуется поступать также следующим образом.

Раствор, содержащий не менее 35 *мг* двуокиси тория, смешивают с несколькими каплями 3%-ной перекиси водорода, выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и снова выпаривают. Полученный остаток растворяют в 50—400 *мл* буферного раствора (pH 4) смеси равных объемов 0,1 *М* уротропина и 0,1 *М* соляной кислоты, нагревают раствор на водяной бане 1—2 часа, выделяющийся осадок отфильтровывают, промывают буферной смесью и, растворив осадок в соляной кислоте, выпаривают раствор досуха на водяной бане. Остаток вторично растворяют в буферном растворе (50—400 *мл*) и все операции повторяют.

Маточные растворы и промывные воды соединяют. Они совершенно свободны от тория и содержат все р. з. элементы [260].

Посредством фумаровой кислоты. В присутствии спирта из водных растворов торий осаждается фумаровой кислотой в виде фумаровокислого тория, между тем р. з. элементы остаются в растворе [58]. Однако часть наименее основных лантанидов (например, иттербий) частично захватывается фумаратом тория. Поэтому использование метода ограничено [3, 58].

Нейтральный раствор нитратов, полученный испарением, приготовляют таким образом, чтобы 20 *мл* его содержало 40% спирта, нагревают до кипения и осаждают раствором фумаровой кислоты, который в 100 *мл* 40%-ного спирта содержит 1 *г* кристаллической кислоты. После кипячения раствор еще горячим фильтруют и промывают горячим 40%-ным спиртом. Осадок с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, кипятят 20—30 мин. с разбавленной соляной кислотой, волокна фильтра отфильтровывают, хорошо промывают водой и фильтрат испаряют досуха. Хлориды выщелачивают водой, и осаждение повторяют, как прежде. В соединенных фильтратах р. з. элементы осаждают аммиаком в виде гидроокисей, которые загрязнены фумаровокислыми солями. Для удаления фумаровой кислоты их растворяют в соляной кислоте и этот раствор смешивают с избытком раствора едкого калия. Гидроокиси отфильтровывают, хорошо промывают, превращают в нитраты, которые испаряют досуха и еще раз осаждают.

Посредством метанитробензойной кислоты. Из азотнокислых растворов торий количественно осаждается метанитробензойной кислотой в виде белого осадка, между тем р. з. элементы остаются в растворе [59, 60].

Так как метанитробензоат тория легко растворяется в минеральных кислотах, выделяющейся при большом содержании тория азотной кислоты бывает достаточно, чтобы осаждение было неполным. Для нейтрализации рекомендуется добавка нитробензойнокислого анилина. Очень важно, чтобы весь церий был трехвалентным. Кроме того, при однократном осаждении результаты для тория завышены, поэтому осаждение следует повторять. Метод исследован по отношению к легким р. з. элементам, поэтому нельзя

утверждать, что тяжелые р. з. элементы не будут сопутствовать торию хотя бы частично.

Нейтральный раствор нитратов смешивают медленно при энергичном перемешивании с 150 *мл* раствора, содержащего метанитробензойной кислоты 4 *г/л*, и нагревают на водяной бане до 60—80°С, пока осадок не свернется и не осядет на дно. Его отфильтровывают и промывают 5%-ным раствором метанитробензойной кислоты. Для переосаждения переносят осадок в тот же стакан, растворяют в горячей азотной кислоте (1:5), разбавляют до 600 *мл* и смешивают с 25 *мл* раствора нитробензойной кислоты. Так как осаждение наблюдается в нейтральном растворе, раствор нейтрализуют аммиаком (1:10) в присутствии метилоранжа как индикатора или лучше испарить раствор досуха на водяной бане и сухой остаток растворить в воде. В заключение для полного осаждения прибавляют 50 *мл* осадителя.

В соединенных фильтратах р. з. элементы осаждаются аммиаком.

Посредством азида натрия. Метод не нашел применения благодаря затруднению при получении чистых азидов щелочных металлов. Он основан на количественном осаждении тория за счет гидролиза азида щелочного металла. Исследования проводились с легкими р. з. элементами. Как таким образом отделяются тяжелые р. з. элементы от тория, еще не выяснено.

Нейтральный раствор соединения тория и легких р. з. элементов смешивают с 1 *мл* 0,32%-ного раствора азида натрия. Осаждение в неразбавленных растворах наступает уже на холоду, в разбавленных растворах лишь при нагревании и заканчивается после пятиминутного кипячения. Осадок отделяют от еще горячего раствора, используя воронку для горячего фильтрования, и промывают горячей водой. В фильтрате р. з. элементы осаждают в виде оксалатов.

Полученные по этой прописи результаты для тория занижены, при малом содержании ошибка достигает приблизительно 1% [61].

Посредством 1-окси-3-метоксиксантона. Раствор, содержащий 10—100 *мг* тория, разбавляют дистиллированной водой до 100 *мл*, приводят к pH 2,6—3,2, прибавляют 30 *мл этилового спирта*, нагревают почти до кипения и осаждают 40—50 *мл* 2%-ного спиртового раствора 1-окси-3-метоксиксантона. Затем удаляют спирт выпариванием на водяной бане, охлаждают, разбавляют 100 *мл* воды, осадок отфильтровывают и промывают водой. Все р. з. элементы при этом оказываются в маточном растворе и промывных водах. При содержании в растворе легких р. з. элементов в 10 раз большем количестве, чем тория, достаточно однократного осаждения [258].

Посредством фенилглицин-*о*- или фенилглицин-*р*-карбоновых кислот. Раствор, содержащий торий, цирконий и р. з. элементы, нейтрализуют разбавленным раствором едкого натрия до нейтральной реакции по конго красному (pH 3,5—5,2), нагревают почти до кипения и прибавляют при размешивании 1%-ный раствор фенилглицин-*р*-карбоновой кислоты до полного осаждения. Через 10 мин. осевший осадок отфильтровывают, промывают сначала 0,1%-ным водным раствором финилглицин-*р*-карбоновой кислоты, теплым 75%-ным этиловым спиртом и теплой водой. Все р. з. элементы находятся в фильтрате и промывных водах. Разделение полное при однократном осаждении смесей с соотношением Th:Ce(La)=1:14. Четырехвалентный церий в растворе должен отсутствовать, наличие в растворе карбоната аммония также мешает количественному разделению [259].

Посредством *о*-хлорфеноксиуксусной, *р*-хлорфеноксиуксусной или *р*-хлор-*т*-крезоксиуксусной кислоты можно отделить торий от р. з. элементов в виде основных солей в интервале pH 2,5—3,5. При больших количествах р. з. элементов необходимо двухкратное переосаждение [261, 262].

Посредством 7-оксикумарин-4-уксусной кислоты торий полностью осаждается при pH 2,5—3,5, тогда как р. з. элементы при этих условиях не осаждаются. К 200 *мл* раствора при кипении прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора ацетата аммония и при энергичном перемешивании 2 *г* 7-оксикумарин-4-уксусной кислоты. Продолжают кипятить 2 мин., и при охлаждении приблизительно через 15 мин. выпадает кристаллический осадок, который отделяют фильтрованием, промывают декантацией тремя порциями 0,1%-ного раствора указанной кислоты в 2%-ном растворе хлорида аммония.

Фильтрат и промывные воды могут быть соединены, и из них выделяются р. з. элементы обычным порядком. При соотношении р. з. элементов к торию больше 15:1 осадок тория нужно переосаждать [277].

Посредством нафтионата натрия. Около 100 *мл* раствора нейтрализуют по конго-рот бумаге, нагревают до кипения и, встряхивая, прибавляют 100 *мл* кипящего 10%-ного нафтионата натрия, кипятят 5—10 мин. и охлаждают. Охлажденный раствор фильтруют и промывают холодной водой. Все р. з. элементы находятся при этом в фильтрате и промывных водах [278].

Ионообменным методом. Если пропускать раствор сульфатов (pH 1—2) через слой сильноосновного ионообменника (амберлит-400 в SO_4''-форме), то торий в виде сульфатного комплекса сорбируется, а р. з. элементы проходят и остаются в элюате свободными от тория. Таким образом они могут быть отделены от тория непосредственно после разложения серной кислотой монацита [264, 276].

При использовании катионита «Диапон К» можно также провести разделение следующим образом. Нейтральный раствор нитратов р. з. элементов и тория пропускают через колонку с указанным катионитом ($\sim$ 8 *г*) и элюируют р. з. элементы 1 *N* раствором соляной кислоты. При вымывании 0,1—0,3 *г* р. з. элементов достаточно 400—500 *мл* элюанта. Затем 3 *N* соляной кислотой (250—300 *мл*) количественно вымывают торий (0,1 *г*) [265]. Однако продолжительность операций элюирования едва ли позволит широко использовать этот метод.

Другие методы отделения

Большое количество других описанных в литературе способов не имеет четкой границы разделения и с аналитической целью может использоваться в качестве подсобных операций для частичного разделения, чтобы применить далее один из перечисленных выше способов. Так, часто используется способность карбоната тория легко растворяться на холоду в растворах карбонатов щелочных металлов с образованием двойных карбонатов. Это применялось для очистки легких р. з. элементов от тория [62, 63].

Для гидролитического осаждения тория из растворов смеси нитратов предложено употребление карбоната свинца [64], который на холоду при энергичном перемешивании, растворяясь, осаждает гидроокись тория.

Остроумов [56] рекомендует для отделения тория применять буферный раствор смеси пиридина с его азотнокислой солью (см. стр. 531) при pH 4,1—4,2. Добавление нитрата аммония ускоряет коагуляцию осадка и его отстаивание. Осадок гидроокиси тория

выпадает в плотной форме и обладает малой адсорбционной способностью. Отделение настолько остро, что не требуется переосаждения [263, 266].

Отделение от ниобия и тантала

Гидролизом. Этот метод имеет большое значение для случаев, когда количество р. з. элементов, ниобия и тантала одинаковы. Это обычно наблюдается в случаях, когда ниобий и тантал, как и р. з. элементы, составляют основную часть минерала.

Раствор, содержащий ниобий и тантал, гидролизуется уже на холоду, при длительном кипячении кислого раствора танталовая и ниобиевая кислоты осаждаются количественно. Если содержится в растворе только ниобиевая кислота, гидролиз не приводит к количественному осаждению, однако присутствие малых количеств тантала обеспечивает полноту осаждения. Свертыванию коллоидной ниобиевой кислоты способствует пропускание сернистого ангидрида или сероводорода [3].

Посредством плавиковой кислоты. Метод используется, как и предыдущий, при наличии значительных количеств ниобия, тантала и р. з. элементов. Иногда его совмещают с разложением анализируемого вещества. О проведении операции см. стр. 509 [4].

Посредством щавелевой кислоты. В методе используется различное отношение р. з. элементов, ниобия и тантала к щавелевой кислоте. Он может быть применен для их разделения в двух вариантах.

1) Смесь окислов разлагают бисульфатом калия и выщелачивают охлажденный сплав 2%-ным раствором щавелевой кислоты. При этом р. з. элементы остаются в осадке в виде оксалатов, а ниобий и тантал переходят в раствор, образуя оксалатные комплексы.

Удовлетворительные результаты при работе по этому варианту получаются при малом содержании ниобия и тантала. Более удобно разложение бисульфатного сплава проводить 100 *мл* 5%-ного раствора щавелевой кислоты и оставлять на ночь, затем осадок оксалатов р. з. элементов отфильтровать и промыть разбавленной щавелевой кислотой [4].

2). Выщелачивание производят раствором винной кислоты и осаждают р. з. элементы щавелевой кислотой. Этот метод дает хорошие результаты также в присутствии малых количеств ниобия и тантала [4].

Гидролизом виннокислых растворов. Этот метод с успехом может быть использован для отделения больших количеств ниобия и тантала [4].

Около 0,5 *г* окислов разлагают в кварцевом тигле 6 *г* бисульфата калия и растворяют в 60 *мл* 10%-ного раствора винной кислоты. Раствор разбавляют до 400 *мл*, прибавляют 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и кипятят в течение 3 мин. Взмучивают кашицу из волокон фильтра и фильтруют через 12,5 *см* фильтр. Затем смывают в стеклянный стакан, перемешивают с разбавленной со-

ляной кислотой, вторично фильтруют и промывают на фильтре. Осадок озоляют и вторично сплавляют с бисульфатом калия. При повторении гидролиза получается смесь совершенно чистых ниобия и тантала. Р. з. элементы из фильтрата выделяют при кипении после добавки 10 *г* ацетата аммония и 0,7 *г* свежерастворенного таннина, нейтрализуя разбавленным раствором аммиака до щелочной реакции (см. стр. 505). Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей нитрат аммония, и прокаливают. При прокаливании получаются окислы р. з. элементов с небольшим содержанием ниобия и тантала, которые очищают по 1 и 2 варианту предыдущего способа [4].

Отделение от урана

Р. з. минералы содержат всегда большее или меньшее количество урана, поэтому его отделение является одной из существенных операций. Обычно отделение производят щавелевой кислотой, но образование уранилщавелевой кислоты приводят либо к заниженным (при малом времени кристаллизации) [65], либо к завышенным (при большом содержании р. з. элементов) результатам.

Чаще всего для отделения урана используют следующее. Нейтральный раствор нитратов, содержащий Fe, Mg, Al, Ca, U и р. з. элементы, вливают в раствор карбоната аммония. После длительного стояния осаждаются гидроокиси Al и Fe, далее $CaCO_3$ и часть р. з. элементов, между тем уран и часть тяжелых р. з. элементов остаются в растворе. О выделении р. з. элементов из осадка, содержащего железо, см. стр. 512. Раствор карбоната аммония насыщают соляной кислотой, испаряют досуха и удаляют аммонийные соли нагреванием. Остаток растворяют соляной кислотой, разбавляют до 50 *мл* и осаждают смесью щавелевой кислоты и оксалата аммония [3].

Точность работы по указанной прописи низка, поэтому предлагается [66] ее изменение следующим образом. Фильтрат испаряют досуха или оксалаты прокаливают до разложения и превращают в сульфаты многократным испарением с серной кислотой. Остаток растворяют в небольшом количестве холодной воды, прибавляют трехкратное количество спирта и оставляют на 12 часов. Осаждаются сульфаты р. з. элементов, которые после фильтрования превращают в оксалаты и прибавляют к основному количеству р. з. элементов.

Довольно удобно шестивалентный уран отделять от р. з. элементов непосредственно при разложении минералов плавиковой кислотой подобно описанному на стр. 509 методу. Осаждение р. з. элементов щавелевой кислотой в присутствии урана производят в присутствии салициловой кислоты [67].

Слабокислые растворы смешивают с избытком салициловой кислоты и нейтрализуют аммиаком так, чтобы раствор не был щелочным. Затем подкисляют салициловой кислотой и смешивают с малым объемом концентрированного раствора оксалата аммония, нагревают до кипения, позволяют одну минуту отстояться, филь-

труют и промывают кипящим раствором оксалата аммония. В фильтрате остается уран, а в осадке р. з. элементы в виде оксалатов. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой, охлаждают, фильтруют и дополнительный осадок оксалатов р. з. элементов на фильтре промывают горячей водой. Полученный раствор испаряют с азотной кислотой досуха и нагревают для разрушения органических веществ на песчаной бане. Остаток обрабатывают соляной кислотой, кипятят, фильтруют и уран осаждают аммиаком в виде диураната аммония [211].

Отделение от вольфрама

Сплавлением с карбонатами щелочных металлов. 0,5 *г* смеси окисей сплавляют с 5 *г* соды и охлажденный сплав выщелачивают водой. Осадок карбонатов р. з. элементов отфильтровывают и из прозрачного раствора вольфрамовую кислоту после нейтрализации азотной кислотой осаждают азотнокислой закисью ртути. Метод опробован на смеси WO_3 с La_2O_3, Ce_2O_3 и Er_2O_3 [68].

Сублимированием вольфрама в виде оксихлорида. Оксихлорид вольфрама сублимируется при температуре между 500 и 800°С в токе однохлористой серы или смеси воздуха и паров хлороформа. При этом р. з. элементы остаются в остатке.

В тугоплавкую стеклянную трубку, один конец которой оттянут и загнут, вводится в лодочке навеска вещества. Загнутый конец вставляется в эрленмейеровскую колбу с разбавленной азотной кислотой, противоположный конец закрывается резиновой пробкой со стеклянной трубкой, подводящей ток газа.

Лодочка нагревается до 500°С, причем вольфрамовая кислота превращается в летучий оксихлорид, который концентрируется частью на стенках трубки, частью на стенках эрленмейеровской колбы. Время улетучивания зависит от содержания вольфрама и составляет в большинстве случаев 2—3 часа. Для достижения конца хлорирования повышают температуру до 800°, затем охлаждают в токе воздуха. Остаток в лодочке растворяют в разбавленной кислоте и осаждают р. з. элементы в виде гидроокисей или оксалатов [69].

Отделение от кобальта и никеля [3]

Эти металлы осаждают из аммиачнощелочного, содержащего винную кислоту, раствора аналогично двухвалетному железу (см. стр. 513).

Отделение тяжелых металлов сероводородной группы

Тяжелые металлы осаждают сероводородом из кислого раствора, содержащего 2—5% свободной кислоты, осадок сульфидов отфильтровывают, промывают обычным способом и в соединенных промывных водах и фильтрате осаждают р. з. элементы по одному из рекомендуемых способов (см. стр. 504—506).

СКАНДИЙ, ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Формы определения

Скандий преимущественно взвешивают в виде окиси скандия после осаждения аммиаком или щавелевой кислотой и прокаливания.

Осаждение в виде гидроокиси производится с помощью аммиака. Осаждение едким калием или натрием не рекомендуется вследствие значительной адсорбции щелочи осадком и некоторой растворимости в избытке щелочи с образованием аквапентагидроксискандиатов щелочных металлов типа $Me^{I}_2[Sc(OH)_5.H_2O]3H_2O$[87]. Операция осаждения производится аналогично осаждению суммы редкоземельных элементов (стр. 504).

Осаждение в виде оксалата производится из раствора хлорида или нитрата (но не из растворов сульфатов, которые выделяют оксалат медленно и неполностью) [88]. Очень важно отсутствие в растворе оксалатов щелочных металлов, их присутствие приводит к растворению оксалата скандия. Раствор, в котором производится осаждение, должен быть нейтральным или слабокислым, но и при этих условиях количественного осаждения не достигается [218] (см. стр. 506).

Осаждение в виде основного тиосульфата скандия производится из раствора хлорида или нитрата, раствор сульфата непригоден.

Раствор хлорида или нитрата испаряют досуха, остаток смачивают 5—10 *мл* воды, снова выпаривают досуха, прибавляют 150 *мл* воды, 2 капли соляной кислоты и нагревают до кипения. Раствор при этом должен оставаться прозрачным. К кипящему раствору прибавляют постепенно тиосульфат натрия в концентрированном растворе (2 *г* $Na_2S_2O_3$ в 10 *мл* воды) в шестикратном количестве от веса окислов. Продолжают некоторое время кипячение, горячим фильтруют и осадок промывают водой. Переносят остаток в стакан, в котором производилось осаждение и после растворения в соляной кислоте и удаления выделяющейся серы осаждение повторяют.

После переосаждения осадок основного тиосульфата скандия в стакане для осаждения растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте, отфильтровывают серу через употребляемый ранее фильтр и из прозрачного фильтрата осаждают аммиаком гидроокись. При всех операциях переосаждения и удаления серы должен использоваться один и тот же фильтр, что играет существенную роль для уменьшения возможных потерь скандия [88—90].

Осаждение в виде фторида производится плавиковой кислотой из нейтральных или слабокислых растворов.

Нейтральный раствор хлорида, освобожденный от избытка кислоты испарением, смешивают в платиновой или свинцовой чашке на холоду с плавиковой кислотой. Белый хлопьевидный осадок хорошо отстаивается. Его фильтруют через свинцовый нутчфильтр или платиновый тигель Гуча и промывают горячей водой. Затем

переносят осадок в платиновую чашку, разлагают концентрированной серной кислотой до белых паров, перемешивая массу, охлаждают и кипятят с водой. Прозрачный раствор осаждают аммиаком при нагревании на водяной бане, фильтруют и промывают горячим 2%-ным раствором нитрата аммония [88—90].

Осаждение в виде основного тартрата скандия или двойного тартрата аммония-скандия производится из виннокислых растворов аммиаком при кипячении.

Для осаждения нейтральный раствор хлорида вносят при перемешивании медленно в 10—20%-ный раствор нейтрального тартрата аммония. Полученный прозрачный раствор нагревают до кипения и осаждают аммиаком. Оставляют на некоторое время на водяной бане, фильтруют и промывают разбавленным раствором тартрата аммония. Осадок сушат и прокаливают до окиси [89—93]. Метод дает хорошие результаты, но при наличии других элементов требуется многократное переосаждение [218].

Осаждение ализаринсульфонатом натрия. Гидроокиси растворяют в 100 *мл* 25%-ной уксусной кислоты и обрабатывают на холоду незначительным избытком 25%-ного раствора ализаринсульфоната натрия. Оставляют на ночь и затем промывают осадок 50 *мл* 25%-ной уксусной кислоты, отфильтровывают и промывают той же кислотой. Метод требует проверки полноты выделения скандия, и осадок ализаринсульфоната скандия обычно содержит 5% тяжелых р. з. элементов [218, 219].

Осаждение в виде гексаминкобальтигексафтороскандиата $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$. При выполнении операции определения к 25 *мл* анализируемого раствора, содержащего скандий, прибавляют 1—2 *мл* раствора фторида натрия (3 *г* фторида натрия в 100 *мл* воды). Несколькими каплями соляной кислоты или раствора едкого натрия доводят pH до 3—4 и прибавляют 0,05 *М* раствора гексаминкобальтихлорида (2,5 *мл*) до оранжевой окраски. Оставляют на два часа, образующийся желтый осадок отфильтровывают, промывают водой трижды порциями по 25 *мл*, в течение 1 часа сушат при 110° и взвешивают. Фактор пересчета равен 0,14084. Перед осаждением скандия из раствора должны быть удалены железо, алюминий, торий, висмут, кремниевая кислота. Р. з. элементы осаждают фторидом аммония [345].

Осаждение 8-оксихинолином [220]. К 100 *мл* раствора хлоридов, нитрата или перхлората, содержащего скандий в пределах 0,03—0,38 *г*, прибавляют 5 капель 0,005%-ного раствора аэрозоля в воде и раствор нагревают до 75°. Затем добавляют 10 *мл* 8-оксихинолинового реактива (5%-ный раствор 8-оксихинолина в 2*N* уксусной кислоте) и при энергичном перемешивании 45 *мл* буферного раствора (30 *мл* 2*N* раствора ацетата аммония с 15 *мл* раствора аммиака). Добавление буферного раствора должно привести к получению после осаждения маточного раствора с pH 8,5. Когда объем осадителя превышает 10 *мл*, необходимо соответст-

венно увеличить количество гидроокиси аммония в буферном растворе.

После отстаивания в течение 2 час. осадок отфильтровывают через тигель Шотта, промывают дистиллированной водой (15 *мл*) и высушивают до постоянного веса при 100—110°. Вес осадка $Sc(C_9H_6NO)_3 \cdot C_9H_7NO$ пересчитывают на скандий или окись скандия. Ошибка определения составляет 0,7% или менее.

Комплексометрическое определение скандия с применением 1-(2-пиридил азо)-2-нафтола [344]. Для выполнения определения к раствору 3—10 *мл* скандия прибавляют 2 *N* едкого натрия до появления осадка, который растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят pH раствора до 2,5. Затем прибавляют избыток 0,01 *M* раствора трилона Б, 6 капель 0,01%-ного раствора 1-(2-пиридил азо)-2-нафтола в метиловом спирте (желтая окраска раствора) и оттитровывают избыток комплексона Б 0,01 *M* раствором медного купороса до пурпурово-красной окраски. Мешают определению медь, никель и кобальт.

Определение малых количеств

Оксидиметрическое титрование тартрата аммония-скандия церисульфатом [221]. Нейтральный или очень слабокислый раствор хлорида, нитрата или сульфата скандия в центрифужной пробирке обрабатывают концентрированным раствором тартрата аммония до получения смеси, содержащей 10% этой соли. Объем раствора может составлять в этом случае 1—5 *мл*. Полученную смесь нейтрализуют сперва 10 *N*, а затем разбавленным раствором аммиака до получения 0,05—0,1 *N* раствора по аммиаку. Затем пробирку с содержимым помещают в кипящую водяную баню и, перемешивая, добиваются образования осадка. В зависимости от характера образующегося осадка, раствор охлаждают вместе с водяной баней, если осадок хлопьевидный и раствор сверху прозрачен, или при наличии мелкого осадка или его отсутствии,—смесь оставляют на кипящей водяной бане в течение 2—3 часов при добавлении испаряющегося аммиака. Осадок отфильтровывают на другой день через маленький тигель Шотта № 4 и тщательно промывают 20—30 *мл* 10%-ного раствора сульфата аммония, который соответствует 0,1 *N* раствору по отношению к аммиаку.

Промытый осадок растворяют в 1,1 *мл* 0,75 *N* раствора серной кислоты, нагретого предварительно в центрифужной пробирке до 90°, отсасывают через капилляр, присоединенный к воронке в сосуд для титрования и пробирку дважды промывают водой (по 0,4 *мл*).

Сосуд для титрования имеет форму рюмки [221, 222], объемом 6 *мл*. Чтобы было удобно вешать сосуд на водяной бане, верхний край его был отбортован. Для обеспечения устойчивого положения сосуда к нижнему острому концу его приплавляется короткая

стеклянная палочка, которая может вставляться в корковую пробку. В качестве микропипеток могут служить стеклянные капиллярные трубочки емкостью 0,2 *мл* и весом 0,3—0,4 *г* с коротким сужением на одном конце и капилляром длиной 50 *мм* и диаметром 0,2—0,3 *мм*. Перемешивание раствора осуществляется тонкой стеклянной палочкой. Отмеривание раствора производится быстрым взвешиванием пипеток.

Раствор в сосуде для титрования упаривают до 0,05—0,1 *мл* в сушильном шкафу при 120° и прибавляют к нему для окисления винной кислоты 0,03 *N* раствора церисульфата так, чтобы концентрация церия (4) не была ниже 0,003 *N*, и сосуд для титрования вешают на 35 мин. в водяную баню при 95—97° под предохраняющую от пыли воронку. В заключение охлаждают в маленьком закрытом стакане и избыток церия (4) оттитровывают 0,03 *N* раствором соли Мора в присутствии индикатора (1/400 *M* раствор ферроина ~0,5 *мл*).

Расчет: 1 *моль* винной кислоты соответствует 1 г-*атому* скандия и на 1 *моль* винной кислоты расходуется 7,3 *экв.* церия (4).

Метод был использован для определения скандия в различных золах, горных породах и минералах [221].

Спектрофотометрическое определение скандия с ализариновым красным [223, 343].

Аликвотную часть раствора (с содержанием скандия 10—122 γ) помещают в делительную воронку (125 *мл*) и доливают концентрированной соляной кислотой до 25 *мл*. Прибавив 0,5 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 25 *мл* трибутилфосфата, экстрагируют скандий, отделяют водную фазу и промывают фазу трибутилфосфата тремя порциями по 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. Затем извлекают скандий из органической фазы встряхиванием в течение 30 сек. с 70 *мл* воды. Водную фазу переводят в другую делительную воронку, добавляют 25 *мл* диэтилового эфира и встряхиванием экстрагируют остаток трибутилфосфата. Водную фазу переносят в стакан на 150 *мл* и прибавляют 5 *мл* раствора хлорида иттрия (1 *г* окиси иттрия в виде хлорида в 200 *мл* воды). Затем добавляют 25 *мл* 40%-ного раствора виннокислого аммония и гидроокиси аммония до щелочной реакции. Раствор нагревают до удаления эфира и осадок тартрата скандия отфильтровывают через воронку с пористым стеклянным фильтром. Осадок на фильтре промывают 25 *мл* тартрата аммония (100 *г* тартрата аммония в 1 *л* 2,5%-ного раствора аммиака), растворяют в 50 *мл* 20%-ной соляной кислоты и собирают раствор в стакан на 150 *мл*. Тартратное осаждение повторяют и заканчивают осаждение как и при снятии калибровочной кривой следующим образом. К раствору прибавляют 8 *мл* концентрированного раствора аммиака и перемешивают до полного удаления эфира, затем добавляют 2 *мл* раствора ализаринового красного *S* (0,1%-ный раствор—0,25 *г* в 250 *мл*

воды) и раствором аммиака достигают красного окрашивания. Если точку перехода в красный цвет переходят, то прибавляют несколько капель соляной кислоты, снова оттитровывают раствором аммиака, прибавляют 5 *мл* 20% буферного раствора ацетата аммония (100 *г* ацетата аммония в 30 *мл* воды доводят концентрированной соляной кислотой до pH 3,5 и разбавляют до 0,5 *л*) и, охладив до комнатной температуры, разбавляют водой до 100 *мл*.

Измерение величины поглощения раствора производят на спектрофотометре на длине волны 520 *ммк* при ширине щели 0,04 *мм* и в 5 *см* кювете.

Калибровочная кривая строится при применении эталонных растворов скандия в результате проведения описанных выше операций, начиная с операции прибавления 5 *мл* раствора хлорида иттрия и т. д.

В присутствии циркония и тория определение проводится другим путем. Аликвотную часть, содержащую 10—120 γ окиси скандия, в делительной воронке (250 *мл*) разбавляют водой и серной кислотой до 100 *мл*, чтобы концентрация кислоты была 10%. Туда же прибавляют 5 *мл* 6%-ного раствора купферона и экстрагируют четырьмя порциями по 25 *мл* хлороформа для удаления избытка купферона и купферонатов. При большом содержании примесей необходимо проводить дополнительную экстракцию купферонов.

Раствор переносят в стакан на 400 *мл*, доводят водой до 300 *мл*, кипятят до удаления хлороформа и подщелачивают аммиаком. Если осадок не выпадает, то раствор подкисляют азотной кислотой, прибавляют 0,2 *г* нитрата аммония и осаждают гидроокись алюминия аммиаком. Перед фильтрованием к раствору прибавляют 10 *мл* пульпы из мацерированной бумаги, фильтруют через стеклянную бюхнеровскую воронку и растворяют гидроокиси в 100 *мл* нагретой 20%-ной азотной кислоты. Затем к раствору гидроокисей прибавляют 2 *мл* раствора нитрата ртути (5 *г* нитрата ртути в 200 *мл* 20%-ной азотной кислоты), 75 *мл* насыщенного йодата калия (50 *мл* 10%-ной азотной кислоты, насыщенные йодатом калия) и перемешивают в течение 15 мин. Осадок йодатов отфильтровывают через стеклянную бюхнеровскую воронку и промывают 25 *мл* насыщенного раствора йодата калия.

Фильтрат и промывные воды, содержащие скандий, разбавляют водой до 300 *мл*, подщелачивают аммиаком и нагревают до 80°. К смеси прибавляют пульпы мацерированной бумаги и фильтруют также через стеклянную бюхнеровскую воронку. Гидроокиси растворяют в 25 *мл* концентрированной соляной кислоты, собирая раствор в стакан на 100 *мл*, и промывают 25 *мл* той же кислоты. Дальнейшие операции проводятся точно так же, как при определении в отсутствии тория и циркония.

Радиометрическое определение скандия произ-

водится в виде соединения $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$ с радиоактивным кобальтом-60.

Раствор для осаждения готовят добавлением к 1,2 *г* гексамминкобальтихлорида 10 мкюри радиоактивного $CoCl_3$ и доводят концентрацию первого в растворе до 0,05 *мол/л*. Хранить раствор следует в теплом месте.

Если в определяемом растворе содержится 20—300 γ скандия, то применяют 2 *мл* вышеуказанного раствора, которые разбавляют 20 *мл* 0,05 *М* раствором неактивного $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Операцию осаждения проводят в полиэтиленовом стакане на 1 *мл*, в который к раствору пробы прибавляют 1—4 капли раствора фторида натрия и, установив pH раствора в пределах 3—4, вводят 2—10 капель раствора осадителя. После 12 часов стояния осадок отфильтровывают через многослойный бумажный фильтр и промывают 5 раз водой порциями в 1 *мл*. Затем фильтр с осадком переносят в стакан с 3 *мл* соляной кислоты (1:1) и нагревают до полного растворения. Полученный раствор выпаривают в стеклянной чашечке и измеряют активность остатка [345].

Отделение скандия от других элементов

Отделение скандия от р. з. элементов. Отделение скандия от р. з. элементов основано на склонности солей скандия к гидролизу, благодаря его слабо основным свойствам. Хорошее отделение происходит при осаждении основного тиосульфата скандия [51, 218]. Операция описана на стр. 526.

По Остроумову [224], отделение может быть выполнено осаждением скандия буферным раствором, состоящим из смеси пиридина и его азотнокислой соли при достижении в растворе pH 5,4. Гидроокись скандия осаждается количественно и для отделения от р. з. элементов достаточно двукратного ее переосаждения.

Отделение скандия от тория

Для отделения скандия от тория применяются четыре основных метода: а) тартратный, б) карбонатный, в) йодатный и г) фторидный метод. Употребление того или иного метода зависит от соотношения количеств тория и скандия в смеси. При наличии в смеси больших количеств скандия могут быть использованы аммоний-тартратный и натрий-карбонатный методы. Наоборот, при малых количествах скандия применяются чаще йодатный или фторидный методы.

Разделение с помощью тартрата аммония [91, 241] производится по прописи, изложенной на стр. 527.

Разделение карбонатом натрия основано на образовании двойных карбонатов, которые в различной степени склонны к гидролитическому расщеплению: двойной карбонат скандия легко гидролизуется с образованием основного карбоната скандия,

тогда как двойной карбонат тория остается при этих условиях в виде легко растворимой двойной соли.

Раствор хлоридов в фарфоровой чашке на водяной бане испаряют досуха, обрабатывают небольшим количеством воды и вливают в холодный 20%-ный раствор соды (около 100 *мл* на каждый 1 *г* окиси). При слабом нагревании и перемешивании образуется прозрачный раствор, из которого при получасовом кипении с энергичным механическим перемешиванием и возмещением выкипающей воды выделяется осадок основного карбоната скандия. Сливают горячий раствор через фильтр и кипятят остающиеся в чашке кристаллы еще три раза по 15 мин. с 20%-ным раствором соды. Полученные таким образом чистые кристаллы растворяются в холодной воде при многочасовом перемешивании с образованием прозрачного раствора, если берут 200 *мл* воды на 1 *г* окиси. Если при этом образуется небольшой осадочек, то его отбрасывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой. Кислый раствор нагревают на кипящей водяной бане и осаждают гидроокись аммиаком. Осадок гидроокиси скандия отфильтровывают, промывают и осаждение повторяют, чтобы получить свободную от щелочных металлов гидроокись. В заключение скандий осаждают в виде оксалата и прокаливают до окиси [89].

Разделение посредством йодата основано на осаждении тория в виде йодата в азотнокислых растворах. Скандий при этом остается в растворе.

Нитраты, освобожденные от избытка кислоты испарением, выщелачивают 5 *мл* воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты, и осаждают при перемешивании, прибавляя по каплям 5—10 *мл* раствора, содержащего 15 *г* KJO_3, 50 *мл* концентрированной азотной кислоты и 100 *мл* воды, до прекращения образования осадка. Размешивают и добавляют 10—20 *мл* разбавленного раствора йодата, который содержит 4 *г* KJO_3, 10 *мл* азотной кислоты (уд. веса 1,2) и 400 *мл* воды, нагревают 15 мин при 60—80°, дают осадку отстояться, затем фильтруют и промывают разбавленным раствором йодата. После охлаждения при небольшой добавке концентрированного раствора йодата дополнительного осадка не должно появляться, если операция проведена правильно. Нагретый фильтрат насыщают аммиаком и отфильтровывают гидроокись скандия. Хорошо промыв, растворяют в соляной кислоте, прибавляют для восстановления йодата сернистой кислоты и еще раз осаждают аммиаком. Осажденную гидроокись хорошо промывают, растворяют в разбавленной азотной кислоте и затем осаждают скандий в виде оксалата. Оксалат отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают до окиси скандия [51, 88, 91].

Разделение посредством фторида аммония основано на хорошей растворимости фторида скандия в растворах фторидов щелочных металлов и аммония, в которых фторид тория нерастворим.

В раствор фторида аммония, помещенный в платиновую чашку, вливают нейтральный раствор хлоридов (на каждый 1 *г* окислов употребляют 8 *г* фторида аммония). Раствор концентрируют на водяной бане и охлаждают, причем осаждается слизистый осадок фторида тория и кристаллизуется $(NH_4)_3[ScF_6]$, который разбавлением водой и длительным нагреванием снова переводят в раст-

вор. Осадок фторида тория отфильтровывают через бумажный фильтр, вставленный в платиновую, гуттаперчевую или покрытую парафином стеклянную воронку, и промывают разбавленным раствором фторида аммония. Фильтрат испаряют и разлагают серной кислотой, при этом образуется труднорастворимый двойной аммоний-скандий сульфат. Его растворяют в горячей воде, подкисленной соляной кислотой, осаждают скандий в виде гидроокиси аммиаком и последнюю превращают в оксалат [88, 92].

Количественное определение скандия в минералах и различных заводских отходах

В зависимости от содержания скандия берут навеску анализируемого материала от 5 до 100 *г*.

Разложение анализируемого материала производится различными способами.

Вольфрамитовые остатки, содержащие значительное количество скандия, разлагают концентрированной соляной кислотой, остаток отфильтровывают, обработку соляной кислотой повторяют и полученные фильтраты соединяют для выделения скандия.

Шлаки от переработки оловянных руд разлагают сплавлением в железном тигле с содой. Сплав растворяют в воде и производят анализ обычным порядком [88, 89].

Оловянный камень растирают в тонкий порошок и восстанавливают водородом при температуре красного каления в лодочке, помещенной в тугоплавкую трубку. Остаток обрабатывают на водяной бане концентрированной соляной кислотой. Остаются нерастворимые SiO_2, WO_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Fe и ThO_2. Раствор содержит олово и ряд других металлов. Его разбавляют, олово и другие тяжелые металлы осаждают сероводородом, фильтрат сохраняют и соединяют с раствором, полученным при дополнительном разложении остатка с фторидом натрия, осаждении гидроокисей аммиаком и растворении гидроокисей в соляной кислоте [88].

Определение содержания скандия в тортвейтите производится разложением едким натром навески минерала в тонкопорошкообразном состоянии. Навеску минерала в 1 *г* разлагают в серебряном или никелевом тигле с 5—6 *г* едкого натра при температуре красного каления. Охлаждают и выщелачивают водой. Тотчас горячим фильтруют и промывают горячей водой. Остаток растворяют в серной кислоте и испаряют досуха. Полученные сульфаты переносят в стакан, содержащий большое количество холодной воды и обмывают чашку или стакан, где производилось растворение. К раствору приливают избыток аммиака, выделяющийся осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в азотной кислоте. Затем выпаривают раствор досуха, сухой остаток нитратов растворяют в холодной воде, осаждают скандий вместе с цериевыми землями сульфатом калия и оставляют на сутки. Отфильтровав оса-

док, промывают его насыщенным раствором сульфата калия и обрабатывают холодным 25%-ным раствором карбоната аммония. Скандий переходит в раствор в виде двойной углекислой соли. Раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают холодным раствором карбоната аммония и фильтрат кипятят до удаления всего аммиака. Скандий при этом осаждается в виде основной углекислой соли. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают в виде окиси скандия [94].

Определение скандия, тория и р. з. элементов в анализируемых минералах производится после разложения навески минерала и выделения из раствора суммы оксалатов. Осаждение оксалатов производится щавелевой кислотой при стоянии в течение суток. Осаждающиеся загрязненные оксалаты отфильтровывают и озоляют. Окиси, содержащие наряду с р. з. элементами, торием и скандием также кальций, свинец и железо, растворяют в соляной кислоте, осаждают свинец из слабокислого раствора сероводородом, переосаждают дважды аммиаком, переносят полученные гидроокиси в платиновую чашку и удаляют железо и марганец плавиковой кислотой по прописи, изложенной на стр. 509. Полученные фториды испаряют с серной кислотой, сульфаты растворяют в холодной воде, осаждают гидроокиси аммиаком, фильтруют и промывают горячей водой. Хорошо отмытые от сульфат-иона гидроокиси растворяют в азотной кислоте, выпаривают на водяной бане досуха, сухой остаток растворяют в воде и осаждают оксалаты щавелевой кислотой. Оксалаты отфильтровывают, промывают и прокаливают. В результате получаются окислы р. з. элементов, скандия и тория, которые переводят в раствор и отделяют посредством двойного тиосульфатного осаждения скандий и торий от р. з. элементов (см. стр. 516). Р. з. элементы осаждают из фильтрата от тиосульфатного разделения (см. стр. 516). Осадок основных тиосульфатов скандия и тория переводят в окислы, взвешивают и после переведения в раствор осаждают скандий по тартратному методу (см. стр. 527). Торий определяется по разности [3].

Определение скандия в осадочных породах, в силикатных минералах и золах углей [17]. Навеску осадочной породы около 200 *г* растворяют в конц. соляной кислоте, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают горячей водой. Фильтрат с промывными водами испаряют до удаления большей части избытка соляной кислоты и прибавляют едкого натрия (конц. раствор) до сильно щелочной реакции, чтобы весь алюминий перевести в алюминат. Осадок гидроокисей отфильтровывают и растворяют снова в соляной кислоте, избыток которой выпаривают до исчезновения запаха. Остаток растворяют в соляной кислоте (1:1) и осаждают кислым 10%-ным раствором фитина.

Осадок фитата скандия отфильтровывают и прокаливанием переводят в пирофосфат. Для очистки от тория и р. з. элементов пирофосфат сплавляют с содой, сплав выщелачивают азотной кисло-

той (1:1) и раствор с осадком кипятят. В раствор при кипячении переходят скандий, торий и р. з. элементы, которые снова осаждаются аммиаком в виде гидроокисей. Гидроокиси отфильтровывают, промывают аммиачной водой, растворяют в азотной кислоте (1:3) и удаляют торий йодатом калия. В фильтрате после осаждения тория йодатом осаждают вторично аммиаком гидроокиси, растворяют их в азотной кислоте (1:4) и осаждением фитином раствора объемом 25 *мл* получают чистый осадок фитата скандия, который промывают и прокаливают до пирофосфата. Пересчетный коэффициент на Sc_2O_3 равен 0,39.

Если в осадочной породе скандия меньше 0,01%, к кислой вытяжке следует прибавлять 0,05 *г* р. з. элементов и 0,05 *г* соли тория.

Метод может быть распространен на анализ зол углей, получение которых следует проводить при возможно низкой температуре, чтобы избежать образования пирофосфата скандия (трудно растворяется). Для удержания титана в растворе при очистке осадка фитата скандия переосаждением следует прибавлять к раствору перекиси водорода [242].

Определение скандия в цирконах [17]. Навеску минерала 25 *г* сплавляют с бифторидом калия. После выделения гидроокисей аммиаком и растворения их в соляной кислоте определяют основные количества циркония и гафния осаждением фталевой кислотой из 0,3 *N* солянокислого раствора. Для выделения скандия к фильтрату от циркония и гафния прибавляют кислого 10%-ного раствора фитина. При этом происходит полное осаждение скандия и одновременно остатков циркония и гафния. Для отделения скандия от циркония, гафния и других примесей прокаленный осадок фитата сплавляют с содой, сплав выщелачивают азотной кислотой (1:1) и кипятят в течение 30 мин., затем прибавляют фосфата натрия и оставляют на 2 дня. Осадок циркония и гафния отфильтровывают, выделяют из фильтрата аммиаком осадок фосфатов (или гидроокисей), растворяют их в азотной кислоте (1:1) и, прибавив перекиси водорода (удержание в растворе титана), осаждают скандий раствором фитина. Фитат скандия отфильтровывают, промывают и прокаливают до пирофосфата. Умножая на 0,31 вес пирофосфата, получают вес окиси скандия.

ИТТРИЙ, ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Формы определения

Иттрий обычно взвешивают в виде окиси, после прокаливания гидроокиси или оксалата.

Осаждение аммиаком гидроокиси иттрия производится аналогично осаждению суммы гидроокисей р. з. элементов, описанному на стр. 504.

Осаждение в виде оксалата используется для весового, объемного и потенциометрического определений, которые производятся так же, как при определении суммы р. з. элементов.

Отделение иттрия от других р. з. элементов

Отделение иттрия от легких р. з. элементов почти полуколичественно может быть произведено насыщенным раствором сульфата калия или натрия (см. стр. 616).

ЛАНТАН, ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Формы определения

Лантан взвешивают в виде окиси или основного карбоната. В первом случае могут прокаливаться гидроокись, оксалат или какая-либо другая соль, содержащая летучий кислотный остаток, во втором — только оксалат.

Взвешивание в виде окиси следует проводить с большими предосторожностями, чтобы избежать ошибки за счет поглощения влаги и углекислоты.

Взвешивание в виде основного карбоната. При прокаливании оксалата лантана сперва удаляется кристаллизационная вода, затем при 300° выделяется окись углерода и углекислый газ, препарат при этом приобретает серую окраску от тонкораздробленного углерода. При нагревании до 400° восстанавливается белая окраска, причем оксалат количественно переходит в основной карбонат состава $La_2O_3.CO_2$, устойчивый до 500°С. Для взвешивания в виде основного карбоната оксалат лантана отфильтровывают через тигель Гуча, сушат на малом пламени и прокаливают на газовой горелке при 400°С до полного побеления осадка. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Средняя ошибка составляет $\pm 0{,}3\%$ [95].

При осаждении в виде гидроокиси следует обратить внимание на большую склонность гидроокиси лантана к образованию коллоидных растворов, легко коагулирующих при прибавлении нескольких капель перекиси водорода к нагретому раствору. При присутствии в растворе аммонийных солей следует вводить большой избыток аммиака.

Вследствие склонности к образованию основных солей рекомендуется осаждение из растворов азотнокислых солей. При вынужденном осаждении из растворов сернокислых и хлористых солей необходимо первичный осадок гидроокиси растворять в азотной кислоте и осаждение повторять [2,96]. Осадок гидроокиси может быть прокален до окиси, которую взвешивают или количество ее определяют объемным способом. В последнем случае раствор хлорида лантана вливают в большой избыток раствора едкого натрия или аммония, осадок отфильтровывают, промывают 50%-ным спиртом и растворяют в титрованном растворе кислоты, избыток кото-

рой обратно титруют щелочью. При этом получаются значения на 0,1—0,15% выше [97].

Осаждение в виде оксалата (пропись см. на стр. 506) дает удовлетворительные результаты. Очень хорошие результаты получаются [95, 96], если осаждение проводить щавелевой кислотой, прибавляя ее к слабощелочному раствору, полученному нейтрализацией содой, при температуре кипения. Небольшой избыток щавелевой кислоты нейтрализуется аммиаком.

Для определения количества лантана в осадке оксалата его превращают в окись или основной карбонат, или титруют оксалат-ион в кислой среде перманганатом калия.

В последнем случае осаждение проводят при употреблении большого избытка щавелевой кислоты. Осадок отфильтровывают и промывают 275 *мл* воды. Промытый осадок растворяют в 12%-ной серной кислоте и титруют раствором перманганата калия. Определение имеет точность 0,1% [97]. Присутствие солей щелочных металлов приводит к осаждению труднорастворимых двойных оксалатов, не разлагаемых содой. Поэтому необходимо избегать осаждения оксалатами щелочных металлов и аммония, равно как и присутствия их при осаждении щавелевой кислотой. Прямое титрование оксалата лантана перманганатом дает хорошие результаты, когда необходимо определить небольшие количества (около 4 *мг*) [97—99].

Потенциометрическое определение лантана может быть произведено осаждением его оксалат-ионом. В водном растворе получается размытый эквивалентный пункт, что связано, вероятно, с медленным образованием осадка. Напротив, в спиртовом растворе и при 60° наблюдается для 0,1 *мл* 0,1 *N* раствора оксалата натрия скачок потенциала от 130 до 140 *мв*. Ион натрия немного затушевывает конечный пункт, когда его содержание превышает 1%. Ионы калия и аммония влияют, когда содержание их в растворе достигает более 3%. В растворе должны отсутствовать сульфаты, так как они образуют труднорастворимые двойные сульфаты.

Для выполнения определения 100 *мл* 50%-ного спиртового раствора нитрата или хлорида лантана нагревают до 50°С и титруют 0,1 *N* раствором оксалата натрия, употребляя платину в качестве индикаторного электрода.

Другие способы потенциометрического определения описаны выше.

Осаждение посредством о-оксихинолина количественно в слабоаммиачных растворах. Оно настолько отчетливо, что в 5 *мл* раствора 0,0001 *г* лантана дает явный осадок [235, 236].

От 10 до 20 *мл* раствора нитрата лантана разбавляют до 30—40 *мл* дистиллированной водой, нагревают до кипения, прибавляют 5 *мл* 2 *N* уксусной кислоты, 3%-ного спиртового раствора о-оксихинолина в небольшом избытке и по каплям при энергичном перемешивании 10%-ного раствора аммиака до появления осадка. Затем нагревают еще 2—3 мин. и оставляют стоять на 1 час. Фильтруют

через тигель Шотта и хорошо промывают горячей водой. Определение веса осадка можно произвести взвешиванием после сушки в сушильном шкафу при 130°С до постоянного веса. Расчетный фактор для лантана равен 0,2433.

Определение количеств осадка может быть выполнено также объемным путем. В этом случае растворяют осадок в стеклянном тигле в 20—30 *мл* 2 *N* соляной кислоты, промывают ею же 2—3 раза и переносят раствор в колбу для титрования. Затем прибавляют 0,5—1 *г* йодистого калия, несколько капель 1%-ного раствора индигокармина и титруют 0,1 *N* раствором бромата калия до обесцвечивания индикатора. Избыток бромата определяется йодометрически.

Расчет: 1 *мл* 0,1 *N* раствора $KBrO_3$ соответствует 0,001 *г* La. Ошибка определения приблизительно 1% [101].

Потенциометрическое определение осаждением в виде ферроцианида калия-лантана

В водном растворе при потенциометрическом титровании раствором ферроцианида калия перегиб кривой титрования не отчетлив, однако скачок потенциала становится ясно заметным в спиртовом растворе и еще более резкий скачок потенциала наблюдается в ацетоно-водном растворе и в растворе метилового спирта.

Нейтральный 30%-ный спиртовой раствор хлорида или нитрата лантана нагревают до 60—70° и титруют потенциометрически 0,1 *N* раствором ферроцианида калия. В качестве электрода используется платиновая проволока и каломельная полуцепь. Раствор стабилизируется одной каплей 0,1 *N* раствора ферроцианида калия [103].

По данным Шемякина и Волковой [104], точка перегиба соответствует соединению $La[K_3Fe(CN)_6]_3$, а не $KLa[Fe(CN)_6]$ [115].

По Поляк и Шемякину [240], лантан и церий могут быть определены потенциометрически ферроцианидом калия, или титрованием оксалатом натрия при использовании электродов, реагирующих на водородные ионы (хингидронный, сурьмяный и стеклянный), так как процесс протекает по типу гидролитических реакций осаждения. По их данным, отчетливый скачок потенциала получается при титровании церия, лантана, неодима, дидима и самария 0,1 *N* раствором едкого натрия, что противоречит другим литературным данным [281].

Для выполнения определения к 25 *мл* раствора нитратов церия или лантана они прибавляли 25 *мл* воды и 50 *мл* 96%-ного этилового спирта. Раствор нагревали до 70° и потенциометрически титровали 0,05 *N* раствором оксалата натрия.

При титровании ферроцианидом калия к 25 *мл* раствора нитратов прибавляли 45 *мл* воды и 30 *мл* этилового спирта. Раствор нагревали до 70° и титровали 0,025 *N* раствором ферроцианида калия. В обоих случаях индикаторным электродом служил платиновый, в качестве электрода сравнения каломельный (насыщенный).

Колориметрическое определение ализариновокислым натрием

Колориметрическое определение лантана основано на появлении фиолетового окрашивания в присутствии ализариновокислого натрия. Из раствора при небольшом содержании лантана после 10-часового стояния выпадает осадок. Интенсивность окраски сильно зависит от pH среды, который должен быть постоянным.

К 10 *мл* почти нейтрального раствора лантана прибавляют 1 *мл* ацетатного буфера, состоящего из 2 *N* раствора ацетата аммония и 2 *N* раствора уксусной кислоты, и 0,4 *мл* 0,1% раствора ализариновокислого натрия. Сравнение проводят со свежеприготовленным стандартом (раствором сульфата лантана).

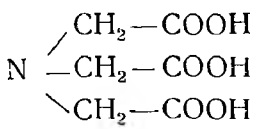
Метод может применяться для определения лантана 0,1—2 *мг/л* [105].

Определение в виде йодата. Лантан может быть определен в виде йодата. Для этого к раствору хлорида лантана прибавляют определенный объем титрованного раствора йодата калия с избытком против необходимого количества для осаждения. Для обеспечения полного осаждения йодата к раствору добавляют этилового спирта с таким расчетом, чтобы его содержание в растворе было около 35%. Затем йодометрически определяют в аликвотной части фильтрата количество прибавленного избытка йодата калия и, вычитая его из общего количества введенного йодата, рассчитывают содержание лантана [228].

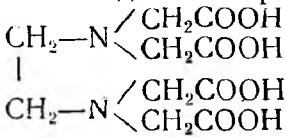
Определение церия и лантана при использовании солей многоосновных азотсодержащих органических кислот

В последние годы для объемного определения церия и лантана предложен ряд многоосновных азотсодержащих органических кислот: нитрилотриуксусная кислота [107, 108], урамилдиуксусная кислота [107, 109] и этилендиаминтетрауксусная кислота [107, 110], которые в виде солей щелочных металлов различной степени замещения реагируют с солями лантана и церия по типу обменных реакций.

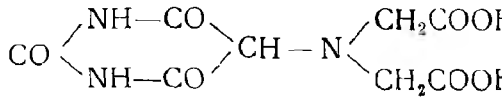
В качестве связывающих церий и лантан солей используют при определении K_2HX, K_3X, K_2H_2Y, K_3HY, K_4Y, KHZ и K_2Z, где K — ион калия или натрия, X — кислотный остаток нитрилотриуксусной кислоты



Y — кислотный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты,



и Z — остаток урамилдиуксусной кислоты,



Нейтральные соли применяются для непосредственного титрования их растворами нейтральных солей церия и лантана с индикатором или потенциометрически. Скачок изменения pH в эквивалентной точке достаточно большой. Он находится при титровании K_3X для церия в пределах pH 8,4—9,5 (индикатор — тимолбляу), для лантана в пределах pH 5,0—8,0 (индикатор — фенолфталеин); при титровании потенциометрически K_2Z: для церия в пределах pH 4,7—7,8, для лантана в пределах pH 5,0—8,0 и при титровании для церия и лантана совместно в пределах pH 5—9.

При применении кислых солей определение основано на титровании освобождающейся минеральной кислоты раствором щелочи. Реакцию взаимодействия кислой соли с солью церия или лантана в этом случае можно выразить уравнением: $CeCl_3+K_2HX=CeX+2KCl+HCl$. Скачок изменения pH в большинстве случаев значителен и определение может выполняться как потенциометрически, так и с внутренним индикатором. При употреблении K_2HX скачок находится для церия в пределах pH 7—8,2 (индикатор—фенолрот) для лантана в пределах pH 7,4—8,6 (индикатор—нафтолфталеин).

Успех определения в значительной степени зависит от тщательности приготовления титрованных растворов. Большинство титрованных растворов должно быть свободно от угольной кислоты [108].

Приготовление растворов щелочей, свободных от угольной кислоты [108]. Для получения свободного от угольной кислоты раствора едкого калия сперва получают окись серебра (Ag_2O) из азотнокислого серебра осаждением едким натром, окись серебра хорошо промывают кипяченой водой и кипятят продолжительное время, чтобы превратить карбонат в окись.

Небольшой избыток окиси серебра вносят затем в 1 *N* раствор хлористого калия, приготовленный на воде, освобожденный от углекислого газа кипячением, смесь встряхивают в течение нескольких часов в закупоренной склянке, отстаивают и сливают прозрачный раствор. Полученный таким образом раствор свободен от углекислоты, но содержит незначительные следы серебра, которые не причиняют каких-либо помех в определении. Его употребляют для приготовления растворов как указанных солей многоосновных органических кислот, так и 0,1 *N* раствора едкого калия. Титр раствора щелочи устанавливают по бензойной, щавелевой или нитрилотриуксусной кислоте.

Приготовление растворов при употреблении соединений нитрилотриуксусной кислоты

Нейтральный 0,1 *M* раствор нитрилотриуксусной кислоты получают растворением 19,11 *г* нитрилотриуксусной кислоты и нейтализацией раствором щелочи до перехода метилрота из красного в желтый, затем доливают освобожденной от углекислоты водой до 1 *л*. Этот раствор даже при хранении в стеклянной посуде стабилен многие месяцы.

Для приготовления 0,1 *М* титрованного раствора средней соли нитрилотриуксусной кислоты 19,11 *г* нитрилотриуксусной кислоты нейтрализуют концентрированным раствором щелочи, свободной от углекислого газа, до полного перехода метилрота в желтую форму и добавляют такое количество раствора щелочи, которое соответствует половине израсходованного на нейтрализацию по метилроту раствора. Затем прибавляют еще 10 *мл* нейтрального раствора и дополняют водой, свободной от углекислоты до 1 *л*. Полученный таким образом раствор нельзя хранить длительное время в стеклянной посуде, так как он сильно разъедает стекло.

Титрование. Для титрования берут 120 *мл* раствора, содержащего около $1—2 \cdot 10^{-3}$ *г* сульфата церия или хлорида лантана, прибавляют к нему с небольшим избытком нейтрального раствора K_2HX и выделяющиеся ионы водорода титруют до эквивалентного пункта из микробюретки 0,1 *N* раствором щелочи (1—4 *мл*). Точность титрования 1%. При потенциометрическом титровании индикаторным электродом служит водородный электрод, сравнительным электродом цепи служит Ag/AgCl в 0,1 *N* растворе KCl, соединенный с определяемым раствором мостиком 0,1 *N* раствора KCl.

При титровании солей лантана можно употреблять в качестве индикатора α-нафтолфталеин, солей же церия — фенолрот.

Расчет: 1 *мол.* KOH соответствует 1 *мол.* соли La^{3+} или Ce^{3+}, так как происходит образование нейтральной соли типа: LaX и CeX.

Титрование 0,1 *М* раствором средней соли нитрилотриуксусной кислоты выполняют аналогично титрованию щелочью, но нейтрального раствора нитрилотриуксусной кислоты перед титрованием к раствору соли лантана или церия не прибавляют.

В качестве индикаторов для церия может быть использован тимолбляу и для лантана—фенолфталеин.

Употребление соединений этилендиаминтетрауксусной кислоты [110]. Соль состава Na_2H_2Y. Раствор соли Na_2H_2Y готовят растворением 37,21 *г* $Na_2C_{10}H_{14}O_8 \cdot 2H_2O$ в воде и разбавлением полученного раствора до литра.

В качестве индикатора может быть взят метилрот или смесь метилрота с бромкрезолгрюном в отношении 2:3.

Соль состава Na_4Y. Титрованный раствор этой соли приготовляют растворением 37,21 *г* Na_2H_2Y в воде. Полученный раствор смешивают с 0,2 *моля* едкого натра, свободного от угольной кислоты, и доливают до 1 *л*. Раствор устойчив, но разъедает стекло.

Соль состава Na_3HY. Раствор этой соли готовят смешением Na_2H_2Y с 0,1 *моля* едкого натра, свободного от угольной кислоты и доливают водой до литра.

При титровании 0,1 *N* раствором едкого натрия при определении лантана и церия лучшие разультаты получаются при употреблении соли Na_2H_2Y, когда 1 атому лантана или церия в соли соответствует 2 молекулы K_2HX.

Титрование раствором Na_4Y сопровождается особенно резким скачком между pH от 5 до 9. Титрованный раствор готовят растворением 37,21 *г* $Na_2C_{10}H_{14}O_8 \cdot 2H_2O$ в воде. Полученный раствор доливают водой до 1 *л*. Раствор устойчив, но постепенно разъедает стекло. В качестве индикатора может быть использован фенолфталеин или водородный электрод при потенциометрическом титровании.

Порядок титрования такой же, как при употреблении солей нитрилотриуксусной кислоты.

Употребление соединений урамилдиуксусной кислоты [109]. Как и в предыдущих случаях растворы соединений урамилдиуксусной кислоты могут быть использованы по двум следующим способам.

1) Раствор, приготовленный растворением 27,71 *г* чистой высушенной при 100° в вакууме урамилдиуксусной кислоты, нейтрализованный 1 *N* едким калием до изменения окраски метилрота, а затем разбавленный до 1 *л*, прибавля-

ют к раствору определяемой соли и титруют потенциометрически 0,1 *N* раствором щелочи.

2) Раствор определяемой соли титруют потенциометрически непосредственно раствором урамилдиуксуснокислого калия. Для приготовления 0,1 *M* титрованного раствора 27,71 *г* урамилдиуксусной кислоты растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют свободным от углекислого газа 1 *N* едким калием до изменения окраски метилрота, затем прибавляют еще половину израсходованного количества щелочи и доливают водой до 1 *л*.

Аналогично определению лантана и церия соединения нитрилотриуксусной кислоты могут быть использованы для определения скандия [111].

Комплексометрическое титрование

В последние годы опубликован ряд работ [267—271], в которых рассматривается несколько вариантов определения р. з. элементов методом комплексометрического титрования. Оно, прежде всего, рекомендовано для определения лантана и неодима в присутствии фосфат-иона. В этом случае к анализируемому раствору прибавляют 4 *мл* концентрированной азотной кислоты на каждые 100 *мл* до pH 0,5—1,0, нагревают до 60°, прибавляют избыток 0,02 *M* хлорнокислого висмутила и кипятят. Дают осадку отстояться, фильтруют и промывают водой. Объединив фильтрат и промывные воды, доводят аммиаком pH до 2, прибавляют индикаторы 0,1%-ного раствора пирокатехинового фиолетового и избыток хлората висмута оттитровывают 0,01 *M* раствором трилона Б до перехода синей окраски в желтую. Затем добавляют определенный объем титрованного раствора трилона Б, доводят pH раствора до 10 и оттитровывают избыток трилона Б 0,1 *N* раствором сульфата цинка в присутствии индикатора эриохромового черного Т. Метод может быть применен для определения эрбия, иттрия, самария, церия и празеодима. Точность определения понижается с увеличением содержания фосфат-иона в растворе [267].

Несколько усовершенствована эта методика за счет создания буферной среды посредством уротропина. К слабокислому 0,01 *M* раствору хлоридов или нитратов в этом случае прибавляют 2—3 *г* уротропина, несколько капель спиртового раствора эриохрома черного Т и титруют 0,01 *M* раствором этилендиаминтетраацетата аммония до перехода красной окраски в синюю. Для предотвращения окисления Ce^{3+} в Ce^{4+} к раствору необходимо прибавлять 10 *мл* аскарбиновой кислоты или солянокислого гидроксиламина [268].

Хорошим индикатором при комплексометрическом титровании р. з. элементов и иттрия является арсеназо. Пробу раствора, содержащую 0,25—1 *ммол.* иттрия или р. з. элементов в 100 *мл* воды, смешивают с соляной кислотой, избыток которой удаляют испарением, и сухой остаток растворяют в 100 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют 4—5 капель пиридина, приводят pH к 5,5—6,5, вводят 2 капли 0,5%-ного раствора арсеназо и титруют 0,05 *M* раствором этилендиаминтетраацетата аммония до перехода фиолетовой окраски в оранжево-красную [269].

В качестве индикатора может быть использован также ксиленоловый оранжевый (0,2%-ный водный раствор), который в точке эквивалентности при титровании раствором трилона Б меняет красную окраску на желтую. Обратное титрование избытка трилона Б может быть выполнено ацетатом цинка или нитратом висмута [270].

Комплексометрическим индикатором может служить хромазурол S в виде 0,1%-ного водного раствора, хотя он обладает меньшей избирательностью, чем другие индикаторы. К 100 *мл* раствора, содержащего максимально 75 *мг* церия и 85 *мг* лантана, прибавляют 6—8 капель раствора индикатора и разбавленного раствора аммиака до появления фиолетовой окраски, затем к раствору приливают 1—2 *мл* пиридина и титруют 0,1—0,01 *М* раствором трилона Б до луково-желтой окраски [274].

Комплексометрическое титрование может быть выполнено при потенциометрическом определении конечной точки с помощью ртутного электрода. Скандий, иттрий и лантаниды титруют в этом случае при pH 4—5,5 в присутствии ацетатной или уротропиновой среды. В тех же условиях можно определять при наличии избытка трилона Б методом обратного титрования растворами комплексонов цинка, меди и других элементов [271].

Определение кислорода и азота в лантане [229]. Навеску металлического лантана около 1 *г* помещают в расплавленный никель (8—9 *г*) в ванне вакуумной печи с воздушным охлаждением, температуру повышают до 1900° и поддерживают эту температуру в течение 15 мин. Выделяющиеся газы перекачивают при помощи трехступенчатого диффузионного ртутного насоса и давление измеряют манометром Мак-Леода. Состав выделяющихся газов определяют масс-спектрометрическим методом.

Отделение лантана от других редкоземельных элементов

Количественное отделение лантана от других р. з. элементов впервые осуществлено [225] элюированием раствором, содержащим 0,5% гидразиндиуксусной кислоты и 1,5% ацетата аммония, при pH 5,5 со смолы амберлит IR-120 на колонне размером 75×0,6 *см*.

Для осуществления выделения лантана из смеси р. з. элементов колонну указанного размера заполняют смолой амберлит IR-120, обрабатывают 100 *мл* соляной кислоты (1 : 3) и затем 100 *мл* 15%-ного раствора хлористого аммония. Смолу, переведенную в аммонийную форму, обрабатывают вымывающим раствором и промывают дистиллированной водой.

В подготовленную таким образом колонну сверху вводят 50 *мл* раствора хлоридов р. з. элементов (100—300 *мг*) и медленно пропускают его в течение 1—1,5 часов. Затем промывают 75 *мл* дистиллированной воды и 300—500 *мл* раствора элюанта. Для гаран-

тии удаления всех р. з. элементов, кроме лантана, может быть использована порция элюанта в 50 *мл*. Элюант в обоих случаях пропускают со скоростью 40—50 *мл/час*.

Сорбированный смолой лантан удаляется пропусканием 100—150 *мл* вымывающего раствора.

Вымывающий раствор. Раствор, содержащий 1% нитрилотриуксусной кислоты и 2% хлористого аммония с pH 7,5—8,0.

Для выделения лантана из элюанта прибавляют 4 *мл* 10%-ного раствора щавелевой кислоты на каждые 100 *мл* пробы, нагревают до кипения и выдерживают при температуре кипения водяной бани в течение 2,5 часов. Затем быстро охлаждают до 0° смесью льда с солью, фильтруют и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония. Кислотность раствора перед осаждением устанавливают по метилроту (pH 4,5). Осадок оксалата прокаливают при 800° и после охлаждения взвешивают.

Для последующего использования кислоты проводят подготовку через водородную форму, т. е. обрабатывают сперва соляной кислотой (1:3) и затем 15%-ным раствором хлористого аммония.

Нами разработан аналогичный способ разделения, который состоит в следующем [226].

Колонну заполняют слоем 0,5—25 *см* смолы КУ-2 в аммонийной форме с величиной зерна 0,25—0,5 *мм*. Эта смола предварительно обрабатывается соляной кислотой (1:3) и переводится в аммонийную форму 15%-ным раствором хлористого аммония, нейтрализованного аммиаком. В заключение смолу в аммонийной форме обрабатывают небольшим количеством вымывающего раствора и промывают дистиллированной водой.

Раствор смеси хлоридов р. з. элементов до 50 *мл* медленно пропускают через колонну сверху и промывают ее 75 *мл* дистиллированной воды. Подготовленную для разделения адсорбированную смесь р. з. элементов элюируют 275—200 *мл* элюирующего раствора со скоростью потока 10 *мл* (возможно 30—40 *мл*) в час, колонну промывают водой для вытеснения элюирующего раствора и выделяют адсорбированный лантан 200 *мл* вымывающего раствора.

В качестве вымывающего раствора был использован 1%-ный раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты, содержащий 2% хлористого аммония и нейтрализованный до pH 7,85.

Элюирующим раствором служил 1%-ный раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты, смешанный со стехиометрическим количеством окиси цинка. Суспензию нагревают до 60° и прибавляют уксусную кислоту с таким расчетом, чтобы получить ее 1,5%-ный раствор. Затем его нейтрализуют аммиаком до pH 4,1.

Для выделения лантана из элюата удаляют сначала сероводородом цинк. В фильтрате от сульфида цинка создают по метилроту кислотность, соответствующую pH 4,5, осаждают оксалат лантана насыщенным на холоду раствором щавелевой кислоты (4 *мл* на 100 *мл* раствора), оставляют в течение 1—2 часов на водяной бане и охлаждают до 0° смесью льда с солью. Затем выдерживают при 20° в течение 10 мин., оксалат лантана отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, озоляют; остаток раство-

ряют повторно и прокаливают до окисла, который после остывания взвешивают.

Отделение лантана от иттрия

Для разделения лантана и иттрия с давних времен предлагается осаждение лантана в виде двойного сульфата с калием или натрием. Применение этого метода не дает количественного разделения: осаждение лантана сульфатом натрия протекает не полностью, осаждение сульфатом калия, несмотря на полное осаждение лантана, сопровождается соосаждением иттрия (см. стр. 204). Более строгое разделение этих элементов может быть проведено с помощью тройного Bi, Mg, La (Y)-нитрата. В то время как тройной нитрат лантана в концентрированной азотной кислоте (уд. веса 1,42) совершенно нерастворим, тройной нитрат иттрия не образуется и иттрий остается в растворе [112].

ЦЕРИЙ

Формы определения

Проявление церием переменной валентности и значительная окислительная способность соединений его четырехвалентной ступени используется при различных способах его определения.

Наиболее распространенной формой взвешивания является двуокись, которая получается при прокаливании гидроокиси церия и соединений с летучими кислотами. Более редко взвешивают в виде оксалатов $Ce_2(C_2O_4)_3.3H_2O$ и $Ce_2(C_2O_4)_3.10H_2O$ или в виде церисульфата. Объемные способы определения основаны на непосредственном титровании церосолей до церисолей перманганатом калия, на титровании растворов церисолей растворами восстановителей (перекиси водорода, сульфата железа и других) и на титровании перманганатом калия оксалат-иона в цероксалате.

Весовые методы определения

Определение осаждением в виде гидроокиси

Осаждение гидроокиси аммиаком из растворов церисолей сопровождается выделением желтого желатинообразного осадка $Ce(OH)_4$. Растворы церосолей выделяют белый осадок $Ce(OH)_3$, который поглощает кислород и окисляется, белая окраска переходит через серую в желтую. При прибавлении перекиси водорода во время осаждения церогидроокись при нагревании переходит через бурую гидроперекись с отдачей кислорода в желтую церигидроокись. Церигидроокись претерпевает старение и трудно растворяется в кислотах. Чтобы облегчить растворение, следует прибавлять несколько капель перекиси водорода. Порядок и условия проведения осаждения аммиаком см. на стр. 504.

Прокаливание гидроокиси до 900° сопровождается образованием желтовато-белой двуокиси CeO_2, которую после охлаждения над фосфорным ангидридом взвешивают.

Определение осаждением в виде оксалата

При взвешивании в виде тригидрата оксалата церия осадок оксалата отфильтровывают через фарфоровый тигель Гуча или стеклянный тигель Шотта, промывают водой и сушат при 100° до постоянного веса. Результаты удовлетворительны [113, 114, 116—118].

Взвешивание в форме декагидрата оксалата основано на достаточной устойчивости его при обычной температуре. Определение в этом случае производится следующим образом. Около 200 *мл* раствора, содержащего 0,1—0,3 *г* исследуемого вещества, подкисляют 1 *мл* разбавленной соляной кислоты, нагревают до кипения и осаждают при помешивании 10 *мл* 5%-ного раствора оксалата аммония. Оставляют на ночь, фильтруют через фарфоровый тигель Гуча или стеклянный тигель Шотта и промывают 250 *мл* горячей воды. Затем содержимое тигля промывают 20 *мл* спирта и 20 *мл* эфира и в заключение хорошо отсасывают, оставляя на 1 час на воздухе, и взвешивают. Результаты, получаемые по этому методу, одинаковы с получаемыми при прокаливании и взвешивании в виде двуокиси церия. Ошибка в пределах точности взвешивания [119].

Определение осаждением в виде церосульфата

Раствор соли церия, в котором отсутствуют осаждающиеся спиртом вещества, испаряют до небольшого объема, смешивают с небольшим избытком разбавленной серной кислоты и для восстановления, когда раствор содержит соединения четырехвалентного церия, добавляют по каплям сернистой кислоты или перекиси водорода до обесцвечивания. Затем, хорошо перемешивая, вливают раствор в четырехкратный объем 96%-ного спирта. Белый кристаллический осадок октагидрата сульфата церия быстро осаждается на дно, его отфильтровывают через фарфоровый тигель Гуча, промывают нейтральным абсолютным спиртом и сушат при 100°С, затем нагревают осторожно до 450°, охлаждают над фосфорным ангидридом и взвешивают. Фильтрат проверяют на полноту осаждения аммиаком. Аналогично может быть использован обезвоженный при 450°С двойной сульфат [119].

Определение осаждением в виде ферроцианида

Метод основан на осаждении ферроцианида церия $KCe[Fe(CN)_6].4H_2O$, который хорошо фильтруется и высушенный в вакууме может быть взвешен.

Нейтральный раствор цероссоли, объем которого не превышает 40 *мл*, осаждают на холоду по каплям и при постоянном перемешивании избытком 0,1 *М* раствора ферроцианида калия. Выпадает желтый кристаллический осадок, который после получасового стояния фильтруют через фарфоровый тигель Туча, промывают 50%-ным спиртом до полного удаления солей, затем 96%-ным спиртом и в заключение — эфиром. Сушат в вакууме и взвешивают. Содержание церия рассчитывают по формуле:

$$\% \text{ Ce} = \frac{a \cdot 100 \cdot 0{,}3025}{b},$$

где a — вес навески и b — вес осадка. Средняя ошибка $\pm 0{,}2\%$.

Осаждение в виде ферроцианида может использоваться при объемном методе определения. В этом случае анализируемый раствор (с 30% этилового спирта) титруют при pH 4,6—6,2 0,05 *М* раствором ферроцианида калия, предварительно введя 0,02 *мл* 0,1 *N* раствора йода и 1 *мл* 0,2%-ного раствора крахмала [301], или осаждают церий (3) раствором ферроцианида калия и избыток его оттитровывают раствором церисульфата [302].

Осаждение о-оксихинолином

Виннокислый раствор цероссоли делают аммиачно-щелочным и осаждают небольшим избытком 3%-ного спиртового раствора о-оксихинолина по каплям. Осадок отфильтровывают через тигель Шотта и хорошо промывают горячей водой. Высушенный при 110° зеленовато-серый осадок $Ce(C_9H_6ON)_3$ взвешивают, или он может быть оттитрован броматным методом (см. стр. 537). Метод дает удовлетворительные результаты при 10—50 *мг* Ce^{3+} [120].

Определение осаждением периодатом калия [359]. Трехвалентный церий в водных растворах окисляется периодатом калия до четырехвалентного состояния и в интервале pH 2—7 осаждается в виде периодата состава $CeHJO_6 \cdot 3H_2O$. Это свойство церия использовано для количественного определения при содержании его в растворе 1—30 *мг*.

К 30—50 *мл* кислого раствора, содержащего церий, прибавляют пятикратный избыток 1%-ного раствора периодата калия в 1%-ном растворе едкого калия и доводят pH раствора по универсальному индикатору до 2—3 прибавлением по каплям 2 *N* раствора едкого калия. Содержимое стакана нагревают до образования хлопьевидного осадка, охлаждают и фильтруют через фильтр с пористым дном № 4. Осадок отмывают холодной водой. Полноту промывания узнают по реакции на периодат-ион. Осадок высушивают при 120—130° и взвешивают. Пересчетный фактор на церий 0,3846. Кроме весового определения, окончание метода может быть выполнено иодометрически оксихинолиновым методом (см. стр. 538). Для этого осадок периодата церия растворяют в концентрированной соля-

ной кислоте, восстанавливают периодат-ион перекисью водорода или йодид-ионом и удаляют йод кипячением. Раствор доводят водой в мерной колбе до 50 *мл* и в аликвотной части раствора проводят колориметрическое определение. Ошибка определения ±1%. Метод может быть использован для определения содержания церия в монацитовом песке.

Объемные методы определения

Методы объемного определения церия в большинстве связаны с переходом церосолей в церисоли и наоборот. Исключением в этом отношении является определение по оксалат-иону, когда в окислительно-восстановительном процессе определения участвует оксалат-ион, связанный с церием, или когда определяется избыток прибавленной щавелевой кислоты.

Четырехвалентная ступень окисления церия устойчива в сернокислых и азотнокислых растворах, тогда как солянокислые растворы быстро разлагаются с выделением свободного хлора. В качестве исходной формы чаще всего используется четырехвалентная ступень окисления церия и только в отдельных случаях употребляется трехвалентная форма. Точность объемных методов в большой мере зависит от полноты предварительного окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} и методы окисления во многом обеспечивают успех и точность определения.

Определение с помощью тартрата натрия [308]. Метод основан на взаимодействии тартрата натрия с солью церия (3) с освобождением ионов водорода, которые титруют раствором щелочи.

Для выполнения определения к нейтральному раствору соли церия, содержащему до 0,5 *мл* церия в 20 *мл*, прибавляют 20—30 *мл* 0,1 *М* нейтрального по фенолфталеину раствора тартрата натрия и в присутствии появляющегося осадка титруют 0,1 *N* раствором щелочи с фенолфталеином. Расчет производят по формуле

$$Ce\ мг = \frac{3}{4} N \cdot V \cdot A,$$

где N и V — нормальность и объем раствора щелочи, A — атомный вес церия.

Метод ограничен и может применяться только для чистых соединений церия, так как другие металлы ведут себя аналогично церию.

Роданидные способы определения

Метод основан на окислении роданид-иона определяемым цери-ионом в растворе. Реакция протекает по уравнению [300]

$$6\,Ce(SO_4)_2 + KCNS + 4\,H_2O \rightarrow KHSO_4 + 3\,H_2SO_4 + HCN + 3\,Ce_2(SO_4)_3$$

К анализируемому раствору прибавляют концентрированной соляной кислоты столько, чтобы кислотность раствора была равна 2*М*. Затем вводят 5—10 *мл* 0,005 *М* раствора монохлориода и с избытком титрованный раствор роданида и оттитровывают избыток роданида 0,1 *N* раствором перманганата калия (1 *мл* 0,1 *М* раствора перманганата калия соответствует 14,01 *мг* церия) или раствором бромата калия (1 *мл* 0,1 *М* бромата калия соответствует 84,08 *мг* церия) в присутствии метилового оранжевого или раствором йодата калия (1 *мл* 0,1 *М* йодата калия соответствует 56,05 *г* церия) в присутствии четыреххлористого углерода как индикаторов.

Умеренные количества церия (3) и серной кислоты определению не мешают [283, 284].

Избыток роданид-иона может быть оттитрован электрометрически титрованным раствором азотнокислого серебра при использовании серебряного и каломельного электродов. 1 *мл* 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра соответствует 84,08 *мг* церия [285]. Он может определяться непосредственно методом Фольгарда [300].

Определение по оксалат-иону

Когда осадок оксалата церия отфильтрован, его количество может быть определено по оксалат-иону после растворения в серной кислоте (1:2) титрованием раствором перманганата калия. Можно также осадить оксалат определенным объемом титрованного раствора щавелевой кислоты, отфильтровать, промыть водой и избыток щавелевой кислоты титровать перманганатом калия. Обе разновидности способа подробно описаны на стр. 507. Следует иметь в виду то, что определение конечного пункта титрования затруднено вследствие окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} перманганатом при условиях титрования. Розовая окраска, появляющаяся на непродолжительное время, исчезает, и конец титрования становится неясным.

Способы определения, основанные на окислении трехвалентного церия в четырехвалентный

Перманганатометрические способы определения

Перманганат калия окисляет церосоли до церисолей в кислом растворе чрезвычайно медленно, в нейтральных или щелочных растворах процесс окисления протекает быстро при выделении церигидроокиси и гидрата двуокиси марганца. Поэтому большинство предложенных методов титрования перманганатом производится в присутствии нейтрализующих средств: HgO[121], ZnO[122], $Na_2B_4O_7$[123], Na_2CO_3[123], MgO и пр., применение которых, однако, во многих случаях сопряжено со значительными ошибками [124]. Лучшие результаты получаются при использовании окиси

цинка и магния [125], но и в этом случае ошибки достигают +0,74% [117].

Одна из прописей работы с применением окиси магния следующая [125].

Нейтральный раствор церосоли, полученный испарением или точной нейтрализацией содой до неисчезающей мути, переносят в мерную колбу, дополняют водой до метки, хорошо перемешивают и наполняют этим раствором бюретку. В колбе для титрования взмучивают чистую прокаленную окись магния в воде, нагревают до 60—70°С и смешивают с 25—30 *мл* 0,1 *N* или 0,05 *N* раствора перманганата калия. Затем из бюретки прибавляют по каплям раствор церосоли, энергично встряхивая содержимое колбы. Образующийся сначала бурый осадок в конце переходит в желтый. Так как в конце титрования взаимодействие замедляется, то при прибавлении каждой капли раствора позволяют осадку осесть и наблюдают переход от красного к бесцветному. Переход очень острый, когда осадок быстро свертывается.

Расчет: 2 Ce соответствуют $^1/_2O_2$.

Определение при использовании окиси магния может быть произведено также следующим образом. Раствор церосоли вливают в определенное количество раствора перманганата калия, которое недостаточно для полного окисления церосоли. К полученному раствору прибавляют суспендированную в воде окись магния, нагревают до кипения и титруют до появления слабо-розового окрашивания [123].

Вместо нейтрализаторов при титровании церосолей может быть использован ацетатный буфер, но красноватая окраска раствора, появляющаяся при этом, затрудняет наблюдение конца титрования, который правильнее устанавливать потенциометрически.

Титрование церосолей до церисолей перманганатом калия возможно в кислой среде в присутствии фосфорной кислоты, за счет которой в результате комплексообразования потенциал Ce^{3+}/Ce^{4+} становится очень низким. Раствор, содержащий в 100 *мл* 0,1 *г* церия, смешивают с 20 *мл* фосфорной кислоты (уд. веса 1,35), нагревают почти до кипения и титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия до неисчезающего розового окрашивания. Так как осаждающийся основной церифосфат белый, то раствор до конца титрования кажется бесцветным [127].

Проведенное нами исследование показало, что снижение потенциала электрода Ce^{3+}/Ce^{4+} при добавлении фосфорной кислоты имеет место, но в конце титрования процесс протекает настолько медленно, что метод едва ли может быть рекомендован для количественного определения.

Вместо фосфата предлагается использовать пирофосфат в почти нейтральном растворе [331], причем определение конечной точки титрования перманганатом устанавливать амперометрически с использованием платинового и серебряного электродов. Однако в этом случае, как и при прямом титровании в присутствии фосфорной кислоты, взаимодействие между перманганатом и цероионом протекает очень медленно.

Способы определения с красной кровяной солью

Эти способы основаны на окислении трехвалентного церия до четырехвалентного красной кровяной солью в щелочной среде. Осадок церигидроокиси отфильтровывают и в фильтрате оксидиметрически определяют ферроцианид-ион. Выполнение определения производится по одной из следующих прописей.

а) Раствор церосульфата смешивают с 20 *мл* 2%-ного раствора феррицианида калия и прибавляют едкого калия до полного осаждения гидрата двуокиси церия. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Фильтрат, содержащий ферроцианид калия, разбавляют до 200—250 *мл*, подкисляют серной кислотой до

кислой реакции и титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия [128]. Расчет: 1 Ce соответствует 1 Fe.

Метод очень прост и быстр. Продолжительность анализа 25 минут. Результаты при параллельных опытах разнятся не больше чем на 0,5%. К недостаткам следует отнести ограниченность метода, состоящую в том, что при определении могут применяться только растворы сульфатов.

б) Небольшой объем раствора церосоли смешивают с 20 *мл* раствора феррицианида калия на каждые 0,1 *г* Ce и прибавляют с избытком 8%-ного раствора едкого натра. Все содержимое разбавляют охлажденной прокипяченной водой до 200 *мл*, фильтруют через фильтр с синей лентой и титруют аликвотную часть в кислой среде 0,1 *N* раствором перманганата калия.

При малом содержании церия получаются завышенные результаты, так как феррицианид калия частично восстанавливается фильтром. Поэтому отделение осадка лучше производить центрифугированием, отстаиванием или фильтрованием через стеклянный тигель Шотта. Ошибка при использовании этого метода может произойти при наличии большого избытка гидроксильных ионов за счет разложения, которое заметно уже на холоду, и может привести к значительной ошибке при нагревании.

Поэтому для определения малых количеств церия предлагается следующий порядок работы.

Раствор церосоли не более 25 *мл* в конической колбе на 100 *мл* охлаждают смесью льда с поваренной солью, прибавляют 5—10 *мл* 1 *N* раствора феррицианида калия и едкого натра (1:2) по возможности с незначительным избытком. Образующийся осадок центрифугируют, промывают водой, содержащей 1,5 *мл* щелочи указанной концентрации в 30—40 *мл*, подкисляют раствор серной кислотой (1:4) до образования прозрачного желтого раствора и титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия. Данный метод позволяет определить достаточно точно несколько *мг* церия [126].

Способы определения, основанные на восстановлении четырехвалентного церия до трехвалентного

Растворы церисолей имеют оранжевую или желтую окраску и являются очень сильными окислителями. В общем ходе количественного анализа церий выделяется в трехвалентной форме, поэтому из этой ступени окисления он перед использованием всех нижеуказанных способов должен быть переведен количественно в четырехвалентную степень окисления.

Методы окисления церосолей в церисоли

Окисление персульфатом аммония. Этот метод, как он был предложен в первоначальной форме, не дает полноты окисления церия. В результате ряда исследований выявилось, что

могут быть получены удовлетворительные результаты при следующем варианте работы.

Сернокислый раствор, содержащий 0,10—0,15 *г* церия, нейтрализуют разбавленным аммиаком так, чтобы осадок не выпадал, и прибавляют 10 *мл* серной кислоты (около 6 *г* H_2SO_4). Разбавленную серную кислоту, применяемую в этом случае, обрабатывают перманганатом калия для разрушения окисляющихся веществ. Раствор церосоли разбавляют до 100 *мл*, прибавляют частями 10 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония, покрывают часовым стеклом и кипятят в течение одной минуты. Затем охлаждают струей воды до 40°С, еще раз прибавляют 5 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и охлаждают. Наконец заканчивают окисление добавкой еще 5 *мл* указанного раствора персульфата и 15-минутным кипячением. Конец операции узнается по прекращению выделения пузырьков кислорода [129].

Исследование этой методики показало, что в присутствии 2,6 *г* серной кислоты на 100 *мл* раствора происходит при кипячении появление мути за счет гидролиза, в присутствии 2,6—9,5 *г* серной кислоты результаты довольно хорошие, и при наличии более 12 *г* наблюдается отчетливое восстановление Ce^{4+} образующейся перекисью водорода. Присутствие в растворе сернокислого марганца стабилизирует церисоли и результаты получаются лучше, чем в вышеуказанном методе [130]. Далее обнаружено, что хорошие результаты получаются при окислении персульфатом аммония в нейтральных растворах. При этом продолжительность кипячения не должна превышать 10 мин., иначе четырехвалентный церий частично восстанавливается и занижение результатов достигает 5%.

Установлено также, что присутствие азотнокислого серебра не только ускоряет окисление церо-иона и способствует разложению избытка персульфата, но и стабилизирует образующийся цери-ион [214, 337, 338].

Операция окисления в присутствии нитрата серебра выполняется следующим образом. Около 200 *мл* раствора церосоли, содержащего 0,1—0,3 *г* Се и 2,5—10 *мл* концентрированной серной кислоты или 5 *мл* азотной кислоты (уд. веса 1,42), обрабатывают 1—5 *г* (в зависимости от кислотности) $(NH_4)_2S_2O_8$ и 2—5 *мл* раствора, содержащего нитрата серебра 2,5 *г/л*. После 10 мин. кипячения окисление заканчивается и разрушается избыток персульфата [131].

Окисление четырехокисью висмута

В сильно азотнокислом растворе церосоли окисляются Bi_2O_4 в церисоли на холоду [129, 132]. Азотнокислый раствор церия в объеме 25—30 *мл* переносят в мерную колбу на 100 *мл* и, приба-

вив равный объем концентрированной азотной кислоты, позволяют охладиться. При содержании 0,1 *г* церия в растворе употребляют 2—2,5 *г* четырехокиси, которую вносят малыми порциями. После получаса стояния доливают водой до метки и встряхивают. Осадку дают осесть в течение 1—2 часов, раствор декантируют через сухой фильтр, и, взяв точно 100 *мл* фильтрата для титрования, разбавляют равным объемом воды [132]. По некоторым исследованиям этот метод дает значительные расхождения, достигающие 15% [126].

Окисление висмутатом натрия

В качестве окислителя может быть использован висмутат натрия в присутствии сульфата аммония. Для окисления растворяют окислы р. з. элементов в 10 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревают на песчаной бане и после охлаждения медленно вливают в 100 *мл* воды, охлаждаемой льдом. Затем вносят 2 *г* сульфата аммония, 1 *г* $NaBiO_3$, кипятят, фильтруют через тигель Гуча и осадок промывают 150 *мл* 2%-ного раствора серной кислоты [133].

Метод нашел широкое применение, так как окисление протекает легко и количественно. Дальнейшие исследования привели к заключению, что вместо 1 *г* следует прибавлять до 2 *г* $NaBiO_3$ и окисление проводить при кислотности 6,4—12 *N*, так как при кислотности ниже 6 *N* при титровании получаются завышенные результаты [130, 134].

Следует отметить, что при использовании висмутата натрия в качестве окислителя мы зачастую получали колеблющиеся результаты, что зависит, видимо, от качества реактива и степени гидролиза образующейся висмутовой соли.

Окисление двуокисью свинца

Описанный в литературе способ окисления двуокисью свинца в азотнокислой среде [135, 136] не приводит к положительным результатам [126, 137].

Однако церо-ион окисляется количественно двуокисью свинца в 0,5—6 *N* растворах серной кислоты [326].

Электролитический метод окисления

Электролитическое окисление в сернокислых и азотнокислых растворах [138] приводит к окислению максимально на 98% [139] при применении анодной ячейки. Окисление этим методом может быть проведено при следующих условиях.

Католитом служит 20%-ная серная кислота, анолитом — 0,18%-ный раствор двуокиси церия в 20—50%-ной серной кислоте.

Плотность тока 0,02 *а/см*^{2}, выход по току 0,05%. Анодом была платиновая жесть, катодом — свинцовая проволока.

При окислении в азотнокислом растворе катодной жидкостью является 20%-ный раствор азотной кислоты, анодной жидкостью 0,26%-ный раствор двуокиси церия в 20—50%-ной азотной кислоте. Плотность тока 0,005—0,040 *а/см*^{2}, выход по току 0,2%. Анод — платиновая жесть, катод — платиновая

проволока. Электролиз может производиться без анодной ячейки. В этом случае платиновую проволоку — катод — помещают в верхней части жидкости и проводят электролиз обычным порядком [138].

Окисление двуокисью никеля. Слабосернокислый раствор цероннтрата или сульфата смешивают с 20 *мл* раствора сульфата никеля (120 *г* свободного от Mn и Fe кристаллического $NiSO_4.7H_2O$ в 1 л воды), с 20—25 *мл* 2,5 N раствора едкого натра, свободного от хлора, и 2 *г* чистого персульфата аммония. Хорошо перемешивают и после 1—2 мин. подкисляют 50 *мл* 5 *N* раствора серной кислоты. Прибавление серной кислоты необходимо производить быстро при энергичном перемешивании, иначе возникает муть и вследствие адсорбционных явлений не достигается полнота окисления цероссли. Избыток персульфата можно не разлагать, если он не титруется [126].

Окисление окисью серебра (2) церо-иона до цери-иона протекает быстро и количественно при разбавлении раствора до 150 *мл* 1 *М* серной кислотой и нагревании раствора до 80° в течение 5 мин.; избыток окислителя полностью разрушается за счет восстановления водой [335].

Окисление трехвалентным кобальтом церо-иона до цери-иона происходит очень быстро. Для осуществления операции сперва получают раствор трехвалентного кобальта окислением перекисью водорода раствора карбонатного ацидокомплекса двухвалентного кобальта [336].

Применяемые редоксиндикаторы и катализаторы

При непосредственном титровании растворов церисолей растворами восстанавливающих веществ зачастую применяются редоксиндикаторы — многие органические соединения.

1. **Метилрот** [130]. Индикатор готовят растворением 0,2 *г* метилрота в 100 *мл* 6 *N* серной кислоты. Если образуется небольшой нерастворимый остаток, его удаляют фильтрованием.

2. **Эриоглюцин и эриогрюн** [130] употребляют в виде 0,1%-ных водных растворов.

3. Ферроин [140]. Для приготовления индикатора 0,075 *М* раствор фенантралинмоногидрата смешивают с 0,025 *М* раствором ферросульфата, причем происходит образование $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]SO_4$.

4. **Метиленовая синь.**

5. **Дифениламинсульфоновокислый натрий** готовят обменным разложением раствора 0,317 *г* дифениламинсульфоновокислого бария в 100 *мл* воды и 0,5 *г* сульфата натрия. После удаления сульфата бария индикатор готов к употреблению.

Для увеличения скорости реакции между цери-ионом и некоторыми восстановителями применяются катализаторы типа сульфата марганца, монохлорйода и четырехокиси осмия.

Раствор сульфата марганца готовят растворением 50 *г* кристаллического сульфата марганца в 100 *мл* воды.

Раствор монохлорйода получается растворением 0,279 *г* сульфата калия и 0,175 *г* йодата калия в 250 *мл* воды и смешением с равным объемом концентрированной соляной кислоты. Получается раствор, соответствующий 0,005 *М* монохлорйода [131, 141].

Определение посредством перекиси водорода

Это определение церия основано на восстановлении кислых растворов церисолей перекисью водорода до бесцветных церосолей при выделении кислорода. Исчезновение окраски раствора настолько заметно, что некоторые исследователи предлагали считать это за конечный пункт [136, 144]. Но чувствительность этой индикации все же мала, и поэтому для восстановления употребляют обычно незначительный избыток перекиси водорода, который обратно титруют 0,05 *N* раствором перманганата калия.

Прибавляют к раствору церисоли на холоду при энергичном взбалтывании из бюретки 0,1 *N* раствор перекиси водорода до исчезновения желтой окраски и находят небольшой избыток ее, титруя его 0,05 *N* раствором перманганата калия. Конец титрования определяется по слабо-розовой окраске, которая должна сохраняться 30 сек. Раствор перекиси водорода для устойчивости должен содержать 6% серной кислоты и титр его устанавливается по раствору перманганата калия.

Расчет: 2 Ce соответствует $^1/_2O_2$.

Метод дает хорошие результаты и позволяет определять церий наряду с другими р. з. элементами, цирконием и торием. Титан и фосфорная кислота нарушают точность определения. Очень важно, чтобы растворы церисолей не были гидролизованы хотя бы частично. Если гидролиз произошел, то восстановление перекисью водорода протекает очень медленно. В этом случае прибавляют к раствору несколько *мл* концентрированной серной кислоты, кипятят и охлаждают. После этого восстановление протекает нормально. Недостатком этого метода является малая устойчивость раствора перекиси водорода, титр которого изменяется в течение нескольких часов. Он относится к одному из наиболее проверенных методов [118, 129, 143—146]. По сравнению с другими восстановителями ($FeSO_4$, As_2O_3) использование перекиси водорода надо считать менее успешным [126], титруемый раствор должен быть по содержанию кислоты не ниже и не выше 4 *N*, иначе получаются низкие значения. Кроме того, необходимо употреблять сернокислые растворы, в азотнокислых растворах не удается получить точных данных. При обратном титровании, особенно в азотнокислых растворах, ошибка в результатах может получаться за счет взаимодействия церосоли с перманганатом калия.

Прямое титрование цери-иона 0,1 *N* раствором перекиси водорода предложено производить с применением в качестве индикатора ферроина [131]. Сернокислый или азотнокислый раствор церисоли, содержащий 5% свободной кислоты, титруют 0,1 *N* раствором перекиси водорода, прибавляя его по каплям почти до исчезновения желтой окраски. Тогда прибавляют 1 каплю раствора ферроина и заканчивают титрование. Если индикатор добавить слишком рано, то он окисляется и можно не заметить пере-

хода окраски в конце титрования от слабо-синей до розовой [131].

Растворы перекиси водорода значительно стабилизируются при прибавлении к ним соли титана, поэтому их предлагают использовать вместо титрованных растворов чистой перекиси водорода [309]. Для приготовления таких растворов к 5,65 *г* 30%-ного раствора перекиси водорода прибавляют 500 *мл* воды и 110 *мл* 1 *М* раствора сульфата титана (97,87 *г* тетрахлорида титана в смеси с 500 *мл* 20%-ной серной кислоты) и разбавляют до литра. Такой раствор сохраняется в течение двух недель. Титрование растворов цери-иона производят при 50° в кислой среде без индикатора. Определение может быть выполнено фотометрированием при малом содержании церия.

Прямое титрование цери-иона в растворе при помощи перекиси водорода возможно по измерению поглощения ультрафиолетовых лучей с длиной волны 360 *мμ*, которое вызывается церием (4) и отсутствует в растворах солей церия (3). В точке эквивалентности наступает резкое изменение поглощения — исчезновение его [341].

По Щербакову [146], этот метод может быть использован при определении церия в смеси р. з. элементов. Навеску 0,25—0,3 *г* суммы окисей р. з. элементов смачивают небольшим количеством воды, прибавляют 50 *мл* серной кислоты (1:1), 2 *мл* 3%-ной перекиси водорода и кипятят до обильного выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают и небольшими порциями переносят в коническую колбу, содержащую 100 *мл* холодной воды. При прибавлении сернокислого раствора колба должна охлаждаться водой под водопроводным краном. Полученный раствор нейтрализуют аммиаком (до мути) и приготовляют раствор, содержащий 1% по объему серной кислоты. После этого в колбу прибавляют 1 *г* персульфата аммония, кипятят 2 мин., охлаждают до 50°, снова прибавляют 2 *г* персульфата аммония и опять кипятят 2 мин. Раствор охлаждают в третий раз, прибавляют 1 *г* персульфата аммония и 20 *мл* 20%-ной серной кислоты, отмечают уровень раствора в колбе и кипятят до полного разрушения избытка персульфата аммония в течение 25—30 мин., прибавляя воду взамен испаряющейся. Затем охлаждают под краном, прибавляют с избытком 0,1 *N* раствора перекиси водорода и прибавленный избыток быстро титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия. Если перекись водорода не реагирует с перманганатом, то прибавляют немного 1%-ной серной кислоты и несколько капель раствора сульфата марганца.

Определение посредством ванадилсульфата и сульфата титана (3)

Раствор церисульфата разбавляют до 200 *мл* водой, освобожденной от кислорода, добавляют 5—10 *мл* концентрированной серной кислоты, две капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и тит-

руют в атмосфере углекислоты до обесцвечивания. Титр раствора сульфата ванадила устанавливают по раствору с известным содержанием церисульфата.

Определение может производиться при прибавлении избытка сульфата ванадила, который определяется обратным титрованием раствором перманганата калия. Конечный пункт титрования может быть определен также потенциометрически [130, 147].

Растворы церисульфата, имеющие концентрацию около 0,04 *N*, могут быть оттитрованы раствором сульфата титана (3) в присутствии дифениламина в качестве индикатора [310].

Определение хлорнокислой закисью ртути.

По Тараян и Экимян [272, 275], в соответствии с реакцией, протекающей по уравнению $2Ce^{4+} + Hg_2^{2+} \rightarrow 2Ce^{3+} + 2Hg^{2+}$, церисульфат может быть количественно оттитрован при использовании в качестве катализатора 1 капли 0,02 *N* хлорного золота и редоксиндикатора *N*-фенилантраниловой кислоты. Кислотность раствора по серной кислоте при этом должна быть 0,5—6 *N*.

Определение посредством $K_3W_2Cl_9$ [148]

$K_3W_2Cl_9$ в твердом состоянии устойчивое соединение, которое окисляется в нейтральных и щелочных растворах, поглощая из воздуха кислород. В солянокислых растворах устойчивость соединения быстро повышается с увеличением кислотности. Для титрования употребляется 0,1 *N* растворы, которые приготовляют растворением $K_3W_2Cl_9$ в нормальной соляной кислоте, содержащей немного спирта или лимонной кислоты. Определение титра этого раствора производят йодометрически путем прибавления избытка раствора йода и обратным титрованием его тиосульфатом или потенциометрически 0,1 *N* раствором бихромата калия. Во время титрования через раствор пропускают углекислый газ. При титровании раствором $K_3W_2Cl_9$, чтобы исключить соприкосновение его с воздухом, поверх раствора в бюретку наливается слой бензина.

Для титрования употребляются растворы церисульфата. В качестве индикатора могут быть использованы ферроин и какотелин.

Определение посредством нитрита натрия ведется в присутствии индикатора ферроина.

100—200 *мл* раствора церисоли смешивают с 5—10 *мл* концентрированной азотной кислоты, нагревают до 50°С и титруют 0,1 *N* раствором нитрита натрия до слабо-желтоватой окраски. Затем прибавляют 1 каплю раствора ферроина и медленно продолжают титровать до конца. После добавки нескольких капель раствора нитрита натрия необходимо выжидать некоторое время. Конец титрования сопровождается переходом окраски из светло-синей в розовую [141].

Определение посредством соли Мора

Титрование производится на холоду. К раствору церисоли приливают соль Мора до обесцвечивания с небольшим избытком, который тотчас оттитровывают 0,1 *N* раствором перманганата калия [133].

Расчет: 2Ce соответствует 2Fe или $^1/_2O_2$.

Метод может быть использован для сернокислых растворов церисульфата, присутствие азотной кислоты приводит к завышенным результатам.

Титрование солью Мора может производиться в присутствии редоксиндикаторов без введения ее избытка. В качестве редоксиндикаторов могут быть использованы: метилрот [130], эриоглюцин [130], эриогрюн [130], ферроин [140], дифениламинсульфоновокислый натрий [149].

При употреблении метилрота в качестве редоксиндикатора раствор церисоли титруют 0,1 *N* раствором ферросульфата до очень слабого остаточного желтого окрашивания, прибавляют 0,05 *мл* индикатора (см. стр. 554) и 25 *мл* смеси серной и фосфорной кислоты (150 *мл* концентрированной серной кислоты на 1 *л* воды). Слабо-желтая окраска исчезает, и при осторожном прибавлении раствора ферросульфата в конечном пункте индикатор изменяет окраску на фиолетовую. Добавка фосфорной кислоты положительно влияет на остроту конечного пункта. При точных анализах необходимо вводить коррективу на индикатор в размере 0,03 *мл* 0,1 *N* раствора ферросульфата.

При титровании в присутствии эриоглюцина и эриогрюна прибавляют 0,5 *мл* раствора индикатора в начале титрования. В присутствии ферроина оранжевая окраска резко изменяется в конечном пункте на желтую. Применение обоих индикаторов дает хорошие результаты [130]. В присутствии ферроина как индикатора титрование производят в 2 *N* сернокислом растворе, объем которого может быть 100—300 *мл*. В конечном пункте окраска изменяется из слабо-синей в розовую. Одну каплю индикатора прибавляют в конце титрования [140]. Нитриты и нитраты присутствовать не должны [126]. Титрованный раствор ферроина можно употреблять для титрования четырехвалентного церия в 1 *N* серной кислоте до розовой окраски [150].

Для титрования в присутствии дифениламинсульфоновокислого натрия употребляют 0,3 *мл* раствора и для уничтожения окисляющего действия ферри-иона к каждым 100 *мл* раствора прибавляют 5 *мл* фосфорной кислоты (уд. веса 1,7). В конце титрования происходит изменение цвета от светло-синего до зеленого; вблизи конечного пункта титрование необходимо производить медленно. В количество пошедших на титрование *мл* 0,1 *N* раствора ферросульфата вводят коррективу в 0,03 *мл* [149].

Определение цери-иона раствором ферросульфата может быть произведено после индуцированного окисления хромовой кислотой в присутствии мышьяковистого ангидрида. Хромовая кислота растворы церосолей не окисляет, однако в присутствии мышьяковистого ангидрида церосоли окисляются одновременно с ним. Получающиеся церисоли затем могут быть оттитрованы ферросульфатом в присутствии дифениламина как индикатора. Светло-фиолетовая окраска раствора при титровании в присутствии дифениламина в конечном пункте переходит в травянисто-зеленую. При производстве определения используются следующие растворы:

1) Раствор двухромовокислого калия 15 *г/л*;

2) Раствор 15 *г* мышьяковистого ангидрида и 10 *г* соды в литре;

3) 0,1*N* раствор ферросульфата, приготовляемый из 28 *г* и 10 *мл* концентрированной серной кислоты в 1 *л*, титр которого устанавливается по хромпику или перманганату калия;

4) Раствор индикатора получается растворением 1 *г* дифениламина в 100 *мл* сиропообразной фосфорной кислоты.

Раствор церосоли, содержащий на 200 *мл* 5—30 *мл* концентрированной соляной кислоты, или 5—50 *мл* концентрированной азотной кислоты или 3—40 *мл* концентрированной серной кислоты, смешивают с раствором 4—5 *г* стекловидной фосфорной кислоты в 10—20 *мл* воды и с 3 каплями раствора дифениламина. К этому раствору при энергичном встряхивании приливают смесь раствора бихромата калия и мышьяковистого ангидрида: для 0,35 *г* Ce—30 *мл* раствора $K_2Cr_2O_7$ и 35—40 *мл* раствора мышьяковистого ангидрида: для 0,63 *г* Ce—50 *мл* раствора $K_2Cr_2O_7$ и 55—60 *мл* раствора мышьяковистого ангидрида. В течение одной минуты выжидают и титруют раствором ферросульфата до травянисто-зеленой окраски. Корректура на индикатор составляет 0,015 *мл* 0,1 *N* раствора $FeSO_4$ [151] в случае прибавления индикатора при смешении растворов $K_2Cr_2O_7+As_2O_3$ и церосоли. Если индикатор прибавляется после окисления церосоли, то корректура должна быть равна +0,07 *мл* 0,1 *N* раствора ферросульфата. В присутствии азотной кислоты необходимо прибавлять мочевины, чтобы удалить окислы азота, сильно влияющие на окраску индикатора. Азотнокислые растворы дают большую точность, чем солянокислые и сернокислые: в сернокислых растворах значения получаются на несколько процентов выше, а в присутствии соляной кислоты они занижены на 1—2 % [126].

Титрованные растворы ферросульфата могут быть использованы при определении концентраций растворов цериперхлората. К определенному объему раствора цериперхлората в этом случае прибавляют избыток титрованного раствора ферросульфата и 0,1 *мл* раствора 2,2-дипиридила (0,5 *г* в 100 *мл* раствора аммиака уд. веса 0,88, разбавленного 100 *мл* воды), избыток ферросульфата обратно оттитровывают раствором церисульфата. Титрование проводится в 1 *М* соляной кислоте, и для связывания феррииона в конце титрования прибавляют фосфорной кислоты [333].

Очень быстрый способ определения церия с помощью соли Мора описан при применении для окисления смеси хлорной и серной кислоты. К определяемой пробе соли церия приливают 5 *мл* 70%-ной хлорной кислоты и 10 *мл* концентрированной серной кислоты, выпаривают до появления серного ангидрида, оранжевый раствор разбавляют водой, прибавляют титрованного раствора соли Мора, избыток которой титруют раствором перманганата калия [334].

Определение посредством мышьяковистой кислоты

Непосредственное взаимодействие церисолей с мышьяковистой кислотой протекает очень медленно, и прямое титрование растворов церисоли раствором мышьяковистой кислоты не может быть

использовано для целей объемного анализа. Взаимодействие между трехвалентным мышьяком и церисолью резко ускоряется введением катализаторов. Катализатором может служить сульфат марганца, который при достаточно высокой концентрации церииона может окисляться по уравнению:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}.$$

Раствор, содержащий церисульфат, подкисляют соляной кислотой, смешивают с сульфатом марганца и небольшим количеством йодата калия в виде индикатора и прибавляют 0,1 *N* раствор As_2O_3, избыток которого оттитровывают перманганатом. Если вместо соляной кислоты для подкисления употребляется серная, то титрование раствора церисоли, полученного окислением $(NH_4)_2S_2O_8$ или двуокисью никеля (см. стр. 550 и 554), может быть проведено следующим образом.

Холодный раствор церисоли подкисляют серной кислотой (1:1), смешивают с 10 *мл* раствора сульфата марганца (50 *г* кристаллического $MnSO_4$ в 100 *мл* воды) и 1 каплей 0,005 *M* раствора KJO_3. Прибавляют с избытком 0,1 *N* раствора As_2O_3 до перехода желтой окраски в бесцветную и оттитровывают избыток As_2O_3 0,1 *N* раствором перманганата калия. Титры растворов определяются друг по другу.

Расчет: 2Ce соответствует 1/2 O_2.

Реакция между цери-ионом и мышьяковистой кислотой ускоряется монохлорйодом. В этом случае в колбу для титрования вводят определенное количество титрованного раствора As_2O_3, прибавляют 15—20 *мл* концентрированной соляной кислоты и 2,5 *мл* раствора монохлорйода (см. стр. 554). Все содержимое колбы разбавляют до 100 *мл*, прибавляют каплю 0,025 *M* раствора ферроина (стр. 554) и титруют раствором церисульфата первоначально до бурой окраски индикатора, нагревают до 50° и дотитровывают до неисчезающей в течение 1 мин. бурой окраски. Индикатор может заменяться хлороформом, окраска которого йодом исчезает в эквивалентной точке. Метод дает удовлетворительные результаты и может быть применен при потенциометрическом определении [126, 152].

В качестве катализатора при реакции между цери-ионом и мышьяковистой кислотой может быть использована четырехокись осмия [153]. В этом случае раствор церисоли, полученный окислением персульфатом аммония или двуокисью никеля, разбавляют до 100—200 *мл*, прибавляют 3 капли 0,01 *M* раствора OsO_4, 3 капли 0,025 *M* раствора ферроина и 0,1 *N* раствора мышьяковистого ангидрида до красной окраски раствора. Избыток прибавленного раствора восстановителя титруют раствором церисоли до обесцвечивания.

Определение может быть выполнено также следующим образом. В колбу для титрования вливают определенный объем титрован-

ного 0,1 *N* раствора мышьяковистой кислоты, раствор H_2SO_4, раствор ферроина, как индикатор, и, разбавив до 100—200 *мл*, титруют определяемым раствором церисоли до обесцвечивания.

Переход окраски наиболее резок в сернокислых растворах. Ион хлора уменьшает резкость перехода окраски, поэтому при значительном количестве в растворе ионов хлора рекомендуется прибавлять $Hg(ClO_4)_2$. Изменение концентрации ионов водорода (от 0,5 до 2 *N*) и остальные р. з. элементы не влияют на результаты.

Определение посредством оксалата натрия

Церисульфат в растворе количественно реагирует со щавелевой кислотой более легко при температуре кипения. При температуре до 40—50° реакция идет медленно. Добавка в раствор катализатора позволяет проводить операцию определения при 40—50°, устанавливая конечный пункт титрования метиловой синью или ферроином. При применении метиленовой сини окраска изменяется от синей через розовую до зеленой.

Помещают 0,1 *N* раствор оксалата натрия в колбу для титрования, прибавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* 0,005 *M* раствора монохлорида (стр. 554) и разбавляют до 100 *мл*. Полученный раствор нагревают до 50°С и прибавляют 1 каплю 0,025 *M* раствора ферроина (стр. 554), причем появляется отчетливая красная окраска. Изменение окраски в сильной степени нарушается сульфат-ионами, поэтому раствор церисульфата, которым производят титрование, не должен содержать свободной серной кислоты более 0,5 *M*. Температуру смеси поддерживают до конца титрования точно 50°. Конец титрования определяется по переходу окраски в бледно-синюю. Результаты, получаемые этим методом, удовлетворительны [126].

Определение посредством ферроцианида калия

Отмеренный 0,1 *N* раствор ферроцианида калия смешивают в колбе для титрования с 5—10 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 100—200 *мл*. Прибавляют одну каплю раствора ферроина (см. стр. 554) и титруют определенным раствором церисульфата до перехода буро-красной окраски в желто-зеленую [141]. Переход окраски становится не острым в присутствии сульфат-иона. Однако получаются хорошие результаты и в присутствии серной кислоты, если титровать раствор церисоли 0,1 *N* раствором ферроцианида калия при комнатной температуре, прибавляя основное количество раствора ферроцианида сплошной струей.

Определение растворами молибденовой сини

В литературе имеется указание, что цери-ион в присутствии ферри-иона может быть определен титрованием растворами пятивалентного молибдена [332].

Йодометрические способы определения

Впервые этот метод был использован при определении содержания двуокиси церия в смеси с другими окислами р. з. элементов, когда содержание ее не превышало 50%. Такая смесь растворима в концентрированной соляной кислоте, причем растворение двуокиси сопровождается образованием церосоли и выделением эквивалентного количества хлора. Последний поглощают раствором йодистого калия и выделившийся йод титруют тиосульфатом [14, 154].

В 100 *мл* колбу, закрытую пробкой, отвешивают 0,1—0,2 *г* смеси окислов, прибавляют 1 *г* свободного от иода иодистого калия и воды до растворения солей. В течение 5 мин. для вытеснения воздуха пропускают ток двуокиси углерода и вливают 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Закрывают пробкой и нагревают в течение часа на водяной бане. Содержимое колбы охлаждают, переносят в колбу для титрования, разбавляют до 400 *мл* и титруют свободный йод 0,1 *N* раствором тиосульфата.

Определение йода может быть произведено дистилляцией его паров. Перед дистилляцией добавляют 15 *мл* воды и нагревают раствор до кипения. Через систему пропускают углекислый газ и кипячение продолжают до уменьшения объема наполовину, при этом йод полностью отгоняется в склянку с 3%-ным раствором йодистого калия и его титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата.

Расчет: 1 Ce соответствует 1J.

Присутствие высшей окиси празеодима приводит к завышенным результатам на содержание церия [145]. Ошибка составляет +0,4% [117]. Неполная изоляция системы от воздуха может привести к большой ошибке при определении, так как церо-ион катализирует окисление йодистого водорода кислородом воздуха [155].

Содержание цери-иона в растворе может быть определено восстановлением йодистым калием в кислой среде и титрованием выделившегося йода тиосульфатом натрия.

Около 0,2—0,5 *г* сульфатов или хлоридов растворяют в конической колбе в 40—60 *мл* холодной воды. Затем прибавляют 3—4 *мл* 3,5%-ного раствора персульфата калия и из пипетки по каплям 1 *N* раствора едкого натра. Когда начнется осаждение гидроокисей, прибавляют каплю фенолфталеина и продоляжают прибавлять раствор едкого натра до ясно щелочной реакции. Нагревают до кипения и наблюдают, чтобы раствор оставался все время щелочным. При кипячении окраска осадка изменяется от светло-бурой до светло-желтой. После этого нагревают еще в течение 25 мин. и, взбалтывая, охлаждают. Прибавляют 1—1,5 *г* йодистого калия и 3—4 *мл* 20%-ной соляной кислоты. Осадок растворяется в несколько минут и выделяется йод, который титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата натрия.

Полученные таким образом результаты неудовлетворительны и являются предварительными. Для того, чтобы получить точные ре-

зультаты, к новой навеске прибавляют $K_2S_2O_8$ точно столько, чтобы на 1 *г* церия приходилось 1,5 *г* $K_2S_2O_8$ [156].

Метод при соблюдении даже указанной предосторожности неточен и имеет ошибку 2% [156], которая согласно данным некоторых исследований [126] достигает +20%.

Непосредственное титрование йодистого калия раствором церисоли основано на быстром и полном взаимодействии выделяющегося йода с ацетоном в присутствии разбавленной серной кислоты.

Определенный объем 0,1 *N* раствора йодистого калия в колбе для титрования смешивают с 25 *мл* чистого ацетона, 1 каплей раствора ферроина, 10 *мл* 9 *N* серной кислоты и разбавляют до 100 *мл*. К полученной смеси прибавляют раствор церисульфата, энергично встряхивая содержимое. Конец реакции узнается по переходу окраски раствора от буро-красной до синей. Метод дает довольно точные результаты (ошибка 0,1%), когда в растворе содержание свободной кислоты равно 0,9—2,7 *N*. При более высокой кислотности результаты завышены, при меньшей — занижены [157]. Исследования этого метода показали, что получаются низкие значения даже когда употребляется перегнанный ацетон над раствором йодистого калия [126].

Есть предложения [311] титровать выделяющийся йод раствором мышьяковистого ангидрида. В этом случае к аликвотной части 0,5—1 *N* по серной кислоте раствора церисульфата добавляют избыток йодистого калия, нейтрализуют излишек кислоты, прибавляют 20 *мл* боратного буферного раствора (8% буры с 4% борной кислоты) и титруют раствором мышьяковистого ангидрида в присутствии крахмала как индикатора. Ошибка определения менее 0,5 *мг* церия.

Для использования йодометрического метода при определении церия в присутствии железа (3) и меди (2) можно воспользоваться добавкой к раствору этилендиаминтетрауксусной кислоты или другого комплексона и ацетата натрия. Добавка к раствору комплексона приводит к тому, что при pH 4—5 железо (2) и медь (1) снова окисляются йодом, тогда как йод, выделившийся за счет восстановления четырехвалентного церия до трехвалентного состояния, может быть оттитрован тиосульфатом натрия. Метод получил рекомендацию при анализе ферроцерия [312].

Определение с помощью аскорбиновой кислоты

К раствору цери-иона, который не должен содержать ионов ртути (2), меди (2), железа (3), йодида, йодата и хлората, прибавляют 30 *мл* буферного раствора (3,646 *г* хлористого водорода, 7,505 *г* глицерина и 5,85 *г* хлористого натрия в 2 *л* воды) с pH 2, 0,2 *г* индикатора—хлоргидрата вариаминового синего (смесь хлоргидрата вариаминового синего с хлористым натрием в соотношении 1:300) и титруют 0,01 *N* раствором аскорбиновой кислоты (0,8806 *г/л* в 0,1 *N* растворе соляной кислоты) до исчезновения фиолетово-синего окрашивания. Раствор аскорбиновой кислоты дол-

жен быть защищен от действия воздуха слоем парафинового масла. Титр раствора устанавливают по железоаммиачным квасцам [340].

Титрование аскорбиновой кислотой растворов цери-иона согласно уравнению $C_6H_8O_6 + 2Ce^{4+} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2Ce^{3+} + 2H^+$ может быть выполнено без индикатора по поглощению ультрафиолетовых лучей с длиной волны 360 *мк*, которое исчезает при полном переходе церия (4) в церий (3) [341].

Кондуктометрические способы определения

Кондуктометрически церий может быть определен аналогично сумме р. з. элементов (стр. 508).

В 1950 году нами показано, что растворы хлорида церия (3) (0,01—0,1 *N*) могут быть количественно кондуктометрически оттитрованы при 20—25° 0,01—0,1 *N* растворами щавелевой кислоты и оксалата аммония. Эти данные подтверждены в 1953 году при титровании теми же растворами при температуре 30° [279]. В последнем исследовании указывается, что при титровании растворов хлорида церия растворами оксалата аммония наблюдается два перегиба: в эквивалентной точке и при отношении иона церия к оксалат-иону как 2:1.

Потенциометрические способы определения

Осаждение в виде оксалатов

Отдельные методы потенциометрического определения суммы р. з. элементов изложены на стр. 507. Они же могут быть использованы для определения церия.

Прямое потенциометрическое титрование цери-иона оксалатом натрия в водном растворе имеет очень малый скачок потенциала в эквивалентной точке, он значительно увеличивается и составляет около 54—59 *мв* в спиртовом растворе.

Раствор церонитрата или хлорида разбавляют водой и спиртом с таким расчетом, чтобы получить 50%-ный спиртовой раствор. Приготовленный раствор титруют 0,1 *N* раствором оксалата натрия, употребляя в виде индикаторного электрода платиновую проволоку и в виде стандартного — нормальный каломельный электрод. Может быть использован метиловый спирт или ацетон в таких же концентрациях. Натрий-, аммоний-, хлор- и нитрат-ионы способствуют увеличению скачка потенциала, между тем как калий-ион уменьшает его.

Расчет: 1 *мл* 0,1 *N* раствора оксалата натрия соответствует 0,0093 *г* церия [100].

Осаждение посредством ферроцианида калия

При титровании растворов церосолей раствором ферроцианида калия скачок потенциала в эквивалентной точке очень мал, одна-

ко он становится отчетливым в 30%-ном спиртовом растворе. В этом случае наблюдается заметный сдвиг эквивалентного пункта, что можно исправить добавкой 1,5—2 *г* нитрата калия. При обратном титровании, т. е. при титровании раствора ферроцианида калия раствором церосоли, в эквивалентной точке скачок достигает 0,132 *в* [158].

Нейтральный раствор церосоли, который содержит 1,5—2 *г* нитрата калия, смешивают со спиртом до получения 30%-ного спиртового раствора. Полученный раствор нагревают до 70°С и титруют 0,05 *N* раствором феррицианида калия, содержащим одну каплю 0,1%-ного раствора ферроцианида калия. В виде индикаторного электрода служит платиновая проволока. Скачок потенциала отчетлив, но электродный потенциал в конце титрования устанавливается довольно медленно.

Ошибка определения составляет 0,2—0,4% [158, 159].

Определение восстановлением ферроцианидом калия

Взаимодействие ферроцианида калия с церисульфатом в сернокислой среде происходит очень быстро, поэтому титрование можно производить на холоду. Этот метод относится к самым чувствительным методам цериметрии. Результаты очень точны, и наибольшая ошибка составляет 0,05%. Скачок потенциала значителен, но зависит от кислотности раствора: лучшие результаты получаются в 1 *N* серной кислоте, уже в 4 *N* серной кислоте конечный пункт не ясен.

Около 100 *мл* раствора церисульфата смешивают с 2,5 *мл* концентрированной серной кислоты и титруют 0,1 *N* раствором ферроцианида калия. Равновесие наступает быстро, скачок потенциала значителен, но вблизи конечного пункта следует нагревать в течение 1—2 мин.

Определение окислением феррицианидом калия

Метод основан на окислении двойного церокарбоната калия феррицианидом калия в присутствии избытка карбоната калия в атмосфере CO_2.

Титруемый нейтральный или слабокислый раствор церосульфата или церохлорида сгущают до 20 *мл* и смешивают с 15 *мл* титрованного раствора феррицианида. Колбу для титрования закрывают каучуковой пробкой, имеющей пять отверстий: одно для термометра, второе — для заполненной ртутью стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой, третье — для каломельной полуцепи, четвертое — для газоподводящей трубки и пятое — для газоотводной трубки. Последняя присоединяется к наполненной на-

сыщенным раствором хлористого натрия промывной склянке. Вытесняют из аппарата и раствора воздух углекислотой и вводят концентрированный раствор карбоната калия с расчетом, чтобы получить по отношению к нему не менее чем 20%-ный раствор. Если в растворе содержится большое количество серной кислоты, то перед добавкой поташа нейтрализуют ее едким натром. Потенциометрически титруют 0,1 *N* или 0,05 *N* раствором феррицианида калия. Скачок потенциала в конце титрования значителен и потенциал быстро достигает постоянного значения. Точность метода ±0,2% [144]. Присутствие других р. з. элементов, циркония, тория и трехвалентного железа на точность метода не влияет. Определение требует специального аппарата и очень тщательного выполнения, что является его недостатком [126, 164].

Сделаны безуспешные попытки потенциометрического определения церо-иона в растворах ацетататных или бифталатных буферов титрованием феррицианидом калия. При pH 8 наблюдается два перегиба: первый довольно острый перегиб соответствует половине количества, необходимого для окисления, при дальнейшем прибавлении раствора появляется второй размытый перегиб. Появление первого острого перегиба соответствует половине количества феррицианида, нужного для окисления церия, который осаждается при этом в виде сине-фиолетовой церигидроокиси. При обратном титровании также не получается удовлетворительных результатов.

Определение посредством $K_3W_2Cl_9$

Сернокислый раствор церисульфата при условиях, указанных на стр. 557, титруют 0,1 N раствором $K_3W_2Cl_9$. В роли индикаторного электрода употребляется платиновая проволока, в роли стандартного — нормальный каломельный электрод. В конце титрования для установления потенциала раствор необходимо нагревать, при этом конечный пункт отчетлив [148]. Метод мало исследован.

Определение посредством сульфата титана

В литературе [165, 166] указывается, что при титровании раствора церисульфата раствором сульфата титана (3) превращение идет количественно и скачок потенциала резок при использовании в качестве индикаторного электрода платиновой проволоки. Воздух должен быть изолирован и операция проводится в присутствии углекислого газа.

Определение посредством гипобромита натрия

Метод основан на окислении церо-иона в щелочном растворе гипобромитом натрия в атмосфере углекислоты в специальном аппарате.

Раствор церохлорида или сульфата вливают в аппарат, вытесняют воздух углекислотой и прибавляют такое количество концентрированного раствора поташа, чтобы раствор во время титрования содержал его 20—30%. Прозрачный бесцветный раствор при добавке гипобромита становится желтым. Потенциал устанавливается медленно, поэтому первая проба является предварительной. Для точного определения берут вторую пробу и прибавляют такое количество гипобромита натрия, чтобы до конца титрования добавить несколько десятых *мл* [167]. Метод довольно сложен, поэтому едва ли найдет какое-либо применение.

Определение посредством нитрита натрия

Около 100—200 *мл* раствора церисоли смешивают с 5—20 *мл* концентрированной серной кислоты или 5—10 *мл* концентрированной азотной кислоты, нагревают до 50° и титруют 0,1 *N* раствором нитрита натрия. Вблизи конечного пункта устанавливается равновесие довольно медленно и скачок потенциала менее значителен, чем при общеупотребительных определениях церия. Скачок потенциала больше в азотнокислых растворах, чем в сернокислых. Присутствие хлорной кислоты препятствует количественному взаимодействию [131]. Метод недостаточно исследован и требует дополнительной проверки.

Определение посредством мышьяковистой кислоты

Раствор церисоли, полученный окислением персульфатом аммония, смешивают с 10 *мл* соляной кислоты (1:1), 10 *мл* раствора сульфата марганца (см. стр. 560) и одной каплей 0,005 *М* раствора йодата калия. Хорошо перемешивая, прибавляют раствор мышьяковистой кислоты и при каждой добавке следят за изменением потенциала. В качестве индикаторного электрода употребляется платиновая проволока. Скачок потенциала значителен, что позволяет проводить определение как по компенсационному методу, так и прямым измерением потенциала [168].

Определение может быть произведено в сильно солянокислом растворе в присутствии монохлориода как индикатора. Скорость реакции зависит от pH. Операция проводится при титровании известного количества мышьяковистой кислоты определяемым (разбавленным до определенного объема) раствором церисоли.

К определенному объему 0,1 *N* раствора мышьяковистой кислоты прибавляют такое количество концентрированной соляной кислоты, чтобы раствор по отношению к ней был 3—4,2 *N*. Затем прибавляют 5 *мл* раствора монохлориода (см. стр. 554) и титруют определяемым раствором церисульфата. Скачок потенциала очень резок. Титрование может быть выполнено в присутствии редокси-индикатора — метиленовой сини без введения корректуры на индикатор при переходе зеленой окраски в матово-синюю.

Определение посредством йодистого калия

Значения, получаемые этим методом, очень точны. Средняя ошибка составляет 0,06%.

Раствор церисоли, полученный окислением персульфатом аммония в присутствии незначительных количеств нитрата серебра или окислением висмутатом натрия, смешивают с 2,5 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* 3%-ного раствора цианистого калия и разбавляют водой до 200 *мл*. Полученный раствор титруют потенциометрически 0,05 *N* раствором йодистого калия [131, 163].

Определение посредством перекиси водорода

Метод очень точен, легко и быстро выполним. Равновесие устанавливается быстро и количество свободной кислоты не влияет.

К азотнокислому или сернокислому раствору церисоли прибавляют азотной или серной кислоты до получения 2 *N* раствора и титруют потенциометрически 0,1 *N* раствором перекиси водорода. Индикаторным электродом служит платиновая проволока, стандартным—каломельный электрод. Скачок потенциала очень остр [169].

Определение посредством сульфата железа (2)

Раствор церисоли может быть получен окислением персульфатом аммония или висмутатом натрия. Если окисление производится загрязненным висмутатом натрия, то должна быть сделана параллельная проба. Раствор разбавляют до 300 *мл*, прибавив предварительно 20 *мл* концентрированной серной кислоты. Титрование проводят на холоду и лишь в конце при слабо-желтой окраске раствора нагревают в течение 3—5 мин. и дотитровывают. Так как скачок потенциала соответствует 0,85 *в* и очень остр, измерения можно производить с помощью чувствительного гальванометра. Стандартным электродом служит каломельный, индикаторным — платиновая проволока.

Хорошие результаты получаются даже в азотнокислых и хлорнокислых растворах [130, 131, 134, 161].

Определение оксалатом натрия

Раствор церисульфата, содержащий на 200 *мл* не более чем 5 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревают до 70° и титруют, прибавляя по каплям 0,1 *N* раствор оксалата натрия. Вместо серной кислоты можно брать 25 *мл* 73%-ной хлорной или 5—20 *мл* концентрированной азотной кислоты.

Индикаторным электродом служит платиновая проволока. Скачок потенциала очень острый, однако он становится менее резок при большой кислотности и особенно в присутствии азотной кислоты. Ион хлора присутствовать не должен.

Потенциометрическое определение может производиться в солянокислом растворе в присутствии монохлорида. К определенному объему 0,1 *N* раствора оксалата натрия прибавляют 15—20 *мл* концентрированной соляной кислоты, 10 *мл* раствора монохлориода (см. стр.554) и разбавляют до 100 *мл*. Полученный раствор титруют разбавленным до определенного объема определяемым раствором церисоли. Скачок потенциала очень остр и метод точен. Ошибка составляет приблизительно $\pm 1\%$ [131].

По более новым данным [305], потенциометрическое титрование раствора церисульфата 0,1 *M* растворами щавелевой кислоты, оксалата аммония и натрия с использованием системы $Hg \mid Hg_2Cl_2$, насыщ. KCl $\parallel$ насыщ. KCl $\parallel$ $Ce(SO_4)_2 \mid Pt$ характеризуется отчетливым конечным пунктом, который строго соответствует количеству церия (4) в титруемых растворах.

Определение сульфатом урана (4)

Сульфат четырехвалентного урана может быть использован в качестве титрованного раствора для потенциометрического определения церия как в солянокислой, так и сернокислой среде [283].

Амперометрическое определение

Определение феррицианидом может применяться для амперометрического титрования миллиграммовых количеств трехвалентного церия. Для этого в закрытый стакан на 100 *мл* вливают 50 *мл* раствора карбоната калия, пропускают азот, прибавляют 1—10 *мл* анализируемого раствора, вводят солевой мостик, вращающийся платиновый электрод и, продолжая пропускание азота, титруют 0,1 *М* раствором феррицианида калия, из которого также удален кислород пропусканием азота. После каждой добавленной порции титрованного раствора феррицианида содержимое стакана перемешивают магнитной мешалкой и записывают показания амперметра. Конечная точка титрования определяется графически. Присутствие в 100 раз большего количества церия (4) по сравнению с церием (3) не мешает определению. Средняя ошибка при 6 *мг* церия (3) составляет около 0,4% [280].

Определение аскорбиновой кислотой может быть выполнено по диффузному току церия (4) в интервале +0,3—0,5 *в* [282].

Колориметрические методы определения

В виде перцерисоединений [3]. Окисляют окислы пиросульфатом калия, осаждают гидроокиси аммиаком, фильтруют, промывают водой, растворяют осадок в азотной кислоте и испаряют досуха. Остаток выщелачивают водой. Если остается остаток основного сульфата тория, его отфильтровывают. Фильтрат или раствор остатка смешивают с установленным (отдельной пробой) количеством лимонной кислоты, прибавляют перекиси водорода и нейтрализуют аммиаком. Сравнивают со стандартным раствором церинитрата, содержащего 0,55 *мг* CeO_2 в 5 *мл* раствора, к которому прибавлено нитрата тория примерно столько, сколько в определяемой пробе. Вместо колориметра можно применять трубки Эгерца с повышающимся содержанием церия (2,5 *мл*, 5 *мл*, 10 *мл*), которые сравнивают с раствором пробы. Метод требует критической оценки и, вероятно, уточнений [314].

С помощью пирогаллола. Метод основан на окрашивании аммиачных растворов цери- или церосолей в присутствии пирогаллола или галловой кислоты. Последняя более подходит, так как менее подвержена окислению. В очень разбавленных растворах появляется сине-фиолетовое окрашивание, с увеличением концентрации выделяется синий или фиолетовый осадок. Для изоляции воздуха раствор покрывают слоем эфира, бензола или толуола, затем вводят сульфат натрия. Оптимальный pH 11,5. В колориметрический

цилиндр объемом в 10 *мл* с пришлифованной пробкой вливают 2,7 *мл* 0,001 *М* галловой кислоты и раствор нитрата церия, чтобы в 1 *мл* раствора содержалось от $3{,}10^{-5}$ до $7{,}10^{-7}$ *г* церия. Хорошо перемешивают, покрывают 2 *мл* органической жидкости и прибавляют через покрывающий слой 5,3 *мл* 0,1 *N* раствора аммиака, содержащего 1*г* кристаллического сульфита натрия в 100 *мл*. Доливают водой до метки, хорошо перемешивают и сравнивают со свежеприготовленным стандартным раствором. Присутствие 8.10^{-1} *г* Ti, 1.10^{-5} *г* Th и $1.5.10^{-5}$ *г* La в 1 *мл* раствора не мешает [170].

С бруцином в лопаритах или ловчорритах

Навеску 0,5—1,0 *г* тщательно измельченной руды разлагают одним из общепринятых способов разложения (см. стр. 610). Раствор после разложения переносят в фарфоровую чашку, добавляют 2 *г* твердого персульфата аммония на каждые 0,1 *г* церия, 5 *мл* серной кислоты и 5 *мл* 15%-ного нитрата серебра. Смесь кипятят 1 час. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 100 *мл* и разбавляют до метки. Отбирают пипеткой по 2,5 *мл*, нейтрализуют аммиаком и используют для колориметрирования. Для этого прибавляют 0,5 *мл* 0,1 *М* раствора (с поправкой на нейтрализацию) аммиака и 2 *мл* 0,01 *М* раствора уксуснокислого бруцина. Полученный раствор оставляют на 16 час. и сравнивают с серией стандартных растворов. Если раствор, приготовленный для колориметрирования, выдерживается только 1—2 часа, то необходимо каждый раз пользоваться свежеприготовленными стандартными растворами. При приготовлении серии стандартов наиболее удобно пользоваться двумя кратными концентрациями в 2.10^{-5} *г* церия. Серная кислота может быть заменена уксусной, но это менее удобно, так как легко наступает гидролиз и образуется муть. Нитриты, нитраты и хлораты при указанной концентрации серной кислоты не мешают. Окраска изменяется при колебании концентрации $1{,}14.10^{-5}$ — $3{,}2.10^{-5}$ *г* церия в 1 *мл* смеси от светло-розовой до оранжевой [171].

В виде лимоннокислого комплекса

Метод основан на окислении в лимоннокислом комплексе трехвалентного церия до четырехвалентного в щелочной (аммиачной) среде раствором перекиси водорода. Точность зависит от дозировки веществ в системе, которые следует брать в определенном количестве: лимоннокислого калия в количестве, достаточном для комплексообразования; аммиака или щелочи для создания среды с pH 8—9; перекиси водорода в количестве, достаточном для окисления всего трехвалентного церия в четырехвалентное состояние. Оптимальная дозировка при эталонировании такова: на каждый *мл* 0,1 *N* раствора цероннитрата берется две капли насыщенного раствора среднего лимоннокислого калия, одна капля 0,1 *N* раствора едкого натрия и одна капля 10%-ного раствора перекиси водорода. По данным Бабко и Волковой [273], соотношение между це-

рием и перекисью водорода в образующемся комплексе 1:2. Присутствие остальных р. з. элементов (даже сильно окрашенных) не влияет на определение церия. Метод проверен на ряде минералов: монаците, паризите, ксенотиме.

Навеску измельченного минерала дважды разлагают шестикратным количеством концентрированной серной кислоты при нагревании на песчаной бане и избыток кислоты упаривают до прекращения выделения белых паров. После выщелачивания достаточным количеством холодной воды нерастворившийся остаток отфильтровывают, сумму р. з. элементов осаждают в виде оксалатов, после промывания растворяют в небольшом объеме насыщенного раствора лимоннокислого калия и раствор переносят в мерную колбу.

Перед измерением устанавливают необходимое количество щелочи и перекиси водорода, для чего раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и наливают в несколько пробирок по 1 *мл*, добавляют по 1—2 капли 0,1 *N* раствора щелочи, а затем получают шкалу с нарастающей интенсивностью окраски, прибавляя в пробирку увеличивающееся количество капель 10%-ного раствора перекиси водорода. В последних пробирках, где перекиси водорода достаточно для полного окисления церия, окраска остается постоянной. Для приготовления раствора, предназначенного для измерения на фотометре, берут такое же количество перекиси водорода, как в первой из пробирок с постоянной окраской.

Величину экстинкции (E) испытуемого раствора измеряют параллельно с раствором известной концентрации (C). Содержание церия находят из простого соотношения

$$C_x = \frac{E_x \cdot C}{E}.$$

Точность метода зависит от содержания церия: при 1614 γ церия в *мл* процент ошибки равен +1,2% и уже при 8,07 γ церия в *мл* он достигает — 16,6%. Таким образом, с уменьшением концентрации ошибка определения сильно возрастает. Измерения величин экстинкции Рябчиковым и Стрелковой производились на Пульфрих-фотометре Цейсса [172].

Метод получил широкое обсуждение, и в различных вариантах используется при конкретных решениях вопросов анализа разных веществ [303, 307]. Полуэктов и Никонова [313] применили его при количественном полумикроопределении церия в рудах и минералах после растворения оксалатов р. з. элементов в растворе нитрата алюминия.

Определение в виде перекисного комплекса в присутствии трилона Б [317]. К раствору, содержащему 0,5—5 *мл* церия в виде нитрата или хлорида, вливают 2 *мл* 0,1 *N* раствора трилона Б, 10 *мл* водного раствора глицерина (1:1) и, после нейтрализации раствором аммиака до слабого запаха (или по лакмусу до посинения), добавляют 5 *мл* буферного раствора

(100 *г* NH_4Cl и 100 *мл* конц. NH_4OH в 1 *л* раствора) и 5 капель 10%-ного раствора перекиси водорода. Затем все содержимое оставляют на пять мин., доводят водой до 50 *мл*, перемешивают и через 20—30 мин. фотометрируют при синем светофильтре. Этот метод был использован Бабко и Еременко для определения церия при малом содержании р. з. элементов в исследуемом минерале или горной породе.

Определение в виде перкарбоната в пирофорных сплавах

Для определения церия в пирофорных сплавах пробу (0,1 *г*) растворяют в соляной кислоте с бромом, удаляют избыток кислоты испарением, растворяют сухой остаток в воде и прибавляют раствора карбоната калия с избытком, так что сначала появляющийся осадок растворяется. Затем разбавляют равным объемом воды, нагревают в течение 10 мин. на водяной бане, отфильтровывают осадок основного карбоната железа и промывают его. Фильтрат нагревают на водяной бане со сплавом Деварда, охлаждают, взбалтывают с кислородом и окраску, вызываемую церием, колориметрируют [135, 316].

Метод может быть осуществлен также в следующем варианте [319]. Аликвотную часть анализируемого раствора цери-сульфата (0,3—0,9 *мг* церия) в 0,5 *М* серной кислоте помещают в мерную колбу на 50 *мл* и доводят до метки 3 *М* раствором карбоната калия. Фотометрируют при 305 *мμ*, используя в качестве сравнительного раствора 3 *М* раствор карбоната калия. Раствор перкарбоната устойчив в течение суток. Многие ионы мешают определению, поэтому они должны быть предварительно удалены. Если церий в растворе находится в трехвалентной форме, его перед определением окисляют персульфатом калия в присутствии сернокислого серебра.

Максимум светопоглощения желтого комплексного соединения церия в растворах поташа после добавления перекиси водорода находится в области 304—320 *мμ* при pH раствора 10,1—10,5 [355]. Фотометрирование спектра поглощения при 304 *мμ* в 1 *см* кварцевой кювете в этом случае осуществляется после выполнения следующей подготовки пробы [356].

Раствор, имеющий кислую реакцию по лакмусу и содержащий не более 0,1 *мг* церия в 1 *мл*, переносят в мерную колбу на 50 *мл*, смешивают с 25 *мл* раствора 100 *г* поташа в 100 *мл* воды и 10 *мл* 6 *N* соляной кислоты (pH раствора должен быть 10,1—10,5). Доливают водой до 50 *мл* и., прибавив 1 *мл* 3%-ной перекиси водорода, перемешивают.

Определение в виде церимолибденовой гетерополикислоты. По Шаховой и Гавриловой [318], при смешении растворов цери-сульфата или цери-хлората с молибдатом аммония получается окрашенный раствор церимолибденовой гетерополикислоты, окраска которой устойчива в течение ча-

са и слабеет с изменением pH среды. Оптимальная кислотность, при которой образуется довольно устойчивый комплекс, соответствует 0,1—0,3 *N* по серной кислоте и 0,2—0,4 *N* по хлорной кислоте. Соблюдение закона Бера наблюдается при содержании церия 1—6 γ/*мл*.

Определение осуществляется следующим образом. К раствору, содержащему 0,025—0,4 *мг* церия, прибавляют серной кислоты, чтобы обеспечить ее концентрацию в растворе 0,2 *N*, и 12 *мл* 5%-ного нейтрального водного раствора $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (или 10 *мл* 5%-ного раствора $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$). Затем разбавляют водой до 25 *мл* и через 10 мин. фотометрируют при 380 *мμ*.

Определение в виде пирокатехиндисульфатного комплекса [320, 321]. Метод основан на реакции солей церия с пирокатехиндисульфанатом (двузамещенным 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфонатом натрия) с образованием комплекса с соотношением первого ко второму как 1:3. Растворы комплекса в нейтральной или в слабощелочной среде окрашены в фиолетовый цвет. Максимум светопоглощения при 500 *мμ* и минимум при 300 *мμ*. Р. з. элементы и торий не мешают, однако железо (3), титан, уран, молибден, ниобий, тантал и ванадий должны быть предварительно удалены.

При выполнении определения в аликвотную часть раствора хлорида церия или церисульфата, содержащую 0,1—0,2 *мг* церия, вливают 5 *мл* 5%-ного водного раствора пирокатехиндисульфоната, 5 *мл* 5 *N* раствора ацетата натрия и несколько капель разбавленного едкого натрия (до pH ~ 8), затем разбавляют водой до 25 *мл* и через 5—6 *час.* измеряют оптическую плотность при 500 *мμ* используя в качестве раствора сравнения раствор глухого опыта.

Определение с помощью лейкооснования малахитового зеленого. В основу определения положена реакция, предложенная Кульбергом [322]. Прежде всего снимают калибровочную кривую. Для этого к 2,5 *мл* раствора церисульфата в 0,1 *N* серной кислоте, содержащего церия (4) 7—100 γ/*мл*, добавляют одновременно 0,5 *мл* раствора лейкооснования малахитового зеленого (0,15 *г* в 20 *мл* 40%-ной уксусной кислоты) и 10 *мл* 96%-ного этилового спирта, встряхивают, разбавляют водой до 25 *мл* и немедленно фотометрируют при 610 *мμ*. Анализ проводят совершенно так же. Не мешают определению щелочные и щелочноземельные металлы, лантан, титан при концентрациях 0,1 *мг/мл* и железо (3) при 50-кратном избытке [323].

Определение при использовании ферроина [325]. Метод основан на окислении цери-ионом ферроина, который в окисленной форме дает комплекс с ферри-ионом голубого цвета.

Для осуществления определения в колбу на 100 *мл* вливают из бюретки определенный объем раствора церисульфата (при построении калибровочной кривой) или аликвотную часть определяемого раствора, прибавляют 0,0025 *M* раствор ферроина (около 10 ка-

пель), содержимое разбавляют водой до 100 *мл* и колориметрируют с применением желтого светофильтра.

Колориметрирование возможно при содержании церия 0,7—2,3 *мг* в 100 *мл* раствора.

Определению мешают все окислители с нормальным потенциалом выше + 1,14, а также избыточное количество ферроина, который образует комплекс с цери-ионом при соотношении 3:1 и искажает результаты.

Другой вариант [326] использования сульфата фенантролина двухвалентного железа состоит в том, что церо-ион в сернокислой среде окисляют двуокисью свинца и восстанавливают образовавшийся цери-ион раствором сульфата железа, избыток которого связывается с о-фенантролином в комплекс, и интенсивность окраски фотометрируется. Окраска этого комплекса сохраняется в течение 72 *час.* при pH 2,5—2,8.

К анализируемой пробе (при содержании 20—1000γ церия) вливают 2—4 *мл* концентрированной серной кислоты, разбавляют водой до 10—25 *мл*, прибавляют 0,3 *г* двуокиси свинца, перемешивают, через 5 мин. отфильтровывают осадок через тигель со стеклянным фильтром и собирают фильтрат в стакан с 10 *мл* разбавленного раствора ферросульфата. К полученной смеси приливают 10 *мл* 0,1%-ного раствора о-фенантролина и аммиака до появления красной окраски. После охлаждения pH раствора доводят до 2,5—2,8 и разбавляют водой до 100 *мл*. Подобным путем приготовляют контрольную пробу. Разность светопоглощения пробы и контрольной пробы при 505 *мμ* пропорциональна содержанию церия.

Определение невозможно в присутствии ионов хлора, марганца и ванадия.

Определение с помощью вератрола [329] основано на появлении вишнево-красной окраски при добавлении вератрола к раствору цери-соли в 1 *N* серной кислоте. Для определения к 10 *мл* раствора прибавляют 1,2 *мл* 18 *N* серной кислоты, 0,2 *г* персульфата аммония, 1 каплю 0,1 *N* раствора нитрата серебра и в течение 10 мин. кипятят, охлаждают раствор и осветляют его центрифугированием. К прозрачному раствору прибавляют 0,4 *мл* 5%-ного (по объему) раствора вератрола в 95%-ном этиловом спирте, разбавляют водой до 25 *мл* и через 5 мин. фотометрируют при 350—475 *мμ*. Фотометрирование удовлетворительно при 0,1—1,0 *мг* церия (4).

Для открытия очень малых количеств цери-иона раствор экстрагируют бензолом и окрашенный в оранжевый цвет бензольный слой фотометрируют.

Определение не может выполняться в присутствии иона хромата или персульфата и иона серебра.

Фотометрические методы при использовании лаков

Р. з. элементы образуют со многими органическими веществами лаки. Интенсивность окраски растворов этих лаков предложено

использовать для определения содержания р. з. ионов. Так как многие лаки трудно растворимы в воде, то для переведения их в раствор прибавляют специальные комплексообразующие вещества.

На образовании лака с окисленным гематоксилином при pH 6,2 основано фотометрическое определение лантана и иттрия. Измерение оптической плотности растворов этих лаков может быть проведено при светофильтрах 600 или 650 *мμ*.

Для приготовления реактива окисленного гематоксилина 0,4 *г* перекристаллизованного из спирта гематоксилина растворяют при умеренном нагревании в 100 *мл* 1 *N* соляной кислоты, добавляют разбавленного раствора аммиака до покраснения, 6 *мл* 20%-ной перекиси водорода и 100 *мл* 1%-ной уксусной кислоты. Нагревают смесь на водяной бане в течение 2 мин, охлаждают и разбавляют до определенного объема. Аликвотные части этого раствора доводят до нужного pH и разбавляют водой с тем же pH до концентрации $2{,}341 \cdot 10^{-3}$ *M*.

Если к 10 *мл* этого реактива прибавить 1 *мг* окиси иттрия и разбавить до 100 *мл*, то оптическая плотность раствора при использовании светофильтров 600 и 650 *мμ* увеличивается соответственно на 0, 82 и 0,41. В аналогичном случае при добавлении 1 *мг* окиси лантана увеличение оптической плотности составляет 0,16 и 0,14. Следовательно, при введении смеси *x мг* окиси иттрия, *y мг* окиси лантана оптическая плотность возрастает при светофильтре 600 *мμ* на $0{,}82x+0{,}16y$, а при светофильтре 650 *мμ* на $0{,}41x+0{,}14y$. Относительная погрешность определения составляет $\sim 2\%$ при 0,0335—0,2500 *мг* окиси иттрия и 0,1600—0,3200 *мг* окиси лантана. Отношение La(*y*) к реактиву равно 1:2 [243].

Очень чувствительным спектрофотометрическим методом определения р. з. элементов и иттрия является определение с помощью ализарина красного *S*. Если имеют дело с окислами, полученными прокаливанием оксалатов при 900°, то растворяют их в соляной кислоте и выпаривают досуха. К остатку прибавляют воды и снова выпаривают досуха. Нейтральный раствор хлоридов разбавляют в мерной колбе с таким расчетом, чтобы 3—5 *мл* его содержали 10—100 γ р. з. элементов или 8—80 γ иттрия.

3—5 *мл* подготовленного раствора помещают в мерную колбу на 10 *мл*, добавляют каплю раствора фенолового красного и 0,2 *N* раствора едкого натрия до перехода окраски индикатора в красную. Затем по каплям прибавляют 0,03 *N* соляной кислоты до перехода окраски индикатора в желтую. После этого приливают 0,5 *мл* ацетатного буфера (2 *N* раствора по отношению к уксусной кислоте и ацетату аммония) и 2 *мл* 0,1 %-ного раствора ализарина красного *S*. Все разбавляют до 10 *мл*, перемешивают, выдерживают 5 мин. и спектрофотометрируют при 550 *мμ* на спектрофотометре в 1 *см* кюветах [244].

Кроме описанных методов, р. з. элементы в присутствии сульфосалициловой кислоты могут быть определены с аммиачным рас-

твором ауринтрикарбоновой кислоты. Образующееся растворимое соединение р. з. элементов окрашено в красный цвет, в отсутствии их раствор имеет желтую окраску. Для определения к раствору р. з. элементов (10^{-4}—10^{-5} *M*) прибавляют десятикратный избыток сульфосалициловой кислоты и пятикратный избыток ауринтрикарбоновой кислоты. Смесь нагревают до появления первых пузырьков, охлаждают и спектрофотометрируют с фильтром, пропускающим лучи 4000—6000 Å.

Этим методом можно определить 6 γ /*мл* р. з. элементов с ошибкой 10% [245].

Определение спектрофотометрией в ультрафиолетовой области. Метод основан на измерении светопоглощения раствора трехвалентного церия в 1 *N* серной кислоте при 253,6 *м*μ, молекулярный коэффициент экстинкции при этом равен 685. Определение может проводиться при содержании Ce(3) 0—400 *г/л* с ошибкой около 3%. Определению мешают ионы Ce (4), NO_3^-, F^-, Zr, Th, Cu. Анализируемую пробу с содержанием 1—5 *мг* церия растворяют в серной кислоте, упаривают до появления белых паров, прибавляют 3 *мл* 10%-ной перекиси водорода и снова нагревают до появления паров SO_3. Остаток растворяют в 1 *N* серной кислоте, разбавляют 1 *N* серной кислотой до 25 *мл* и фотометрируют при 253,6 мμ [357].

Спектрофотометрирование растворов трехвалентного церия при концентрациях 10^{-3}—2.10^{-3} *M* может быть выполнено также при длине волны 295,5 *м*μ (мол. коэффициент экстинкции равен 59) с ошибкой около 8%. Мешают в больших концентрациях крайние члены тяжелых р. з. элементов, но гадолиний не мешает. Следует отметить, что определению гадолиния при 279,9 мμ мешает трехвалентный церий [358].

Определение церия в препаратах лантана, неодима и празеодима [324]. В связи с тем, что при измерении оптической плотности окрашенного пероксидного комплекса церия в препаратах лантана, неодима и празеодима получаются завышенные результаты, фотометрирование проводят в ультрафиолетовой области (304 *м*μ) в карбонатной среде при pH 10,5. При этих условиях в растворах удерживается до 50 *мг* окислов лантана, неодима и празеодима, что позволяет отказаться от применения дополнительно лимонной или винной кислот. Прямая зависимость оптической плотности от концентрации церия сохраняется в пределах 0,4—30 γ /*мл*.

Операция определения. Навеску в 0,025—0,05 *г* растворяют в стакане на 50—100 *мл* в 10 *мл* 6 *N* соляной кислоты и дважды выпаривают с ней досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 5 *мл* той же соляной кислоты и переливают в мерную колбу на 25 *мл*. Далее по каплям осторожно при непрерывном перемешивании приливают 12,5 *мл* 80%-ного раствора карбоната калия, до 24 *мл* воды, и 5—6 капель 3%-ного раствора перекиси водорода, все перемешивают и доливают водой до метки. Измерения выполняются через 5—10 мин.

Калибровочная кривая строится следующим образом. 0,775 *г* гексагидрата

нитрата церия растворяют в стакане на 100 *мл* в нескольких миллилитрах воды, добавляют 10 *мл* соляной кислоты и три раза упаривают на водяной бане, добавляя каждый раз по 5—10 *мл* соляной кислоты. Сухой остаток растворяют в 50 *мл* воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты, раствор переводят в мерную колбу на 500 *мл* и разбавляют до метки. Этот исходный раствор идет на приготовление растворов, содержащих церия 0,05—0,25 *мг/мл*.

В мерные колбы на 25 *мл* вводят 0,2—2 *мл* с интервалом 0,3—0,4 *мл* раствора церия с содержанием церия 0,05 *мг/мл* и 0,5—1,2 *мл* с интервалом 0,2 *мл* раствора с содержанием церия 0,25 *мг/мл*. В каждую вливают 5 *мл* 6 *N* соляной кислоты и при помешивании 12,5 *мл* 80%-ного раствора карбоната калия и до 24 *мл* воды. Содержимое мерной колбы перемешивают, приливают 6—7 капель 3%-ного раствора перекиси водорода и доливают водой до метки. После 5—10 мин. стояния растворы фотометрируют. Сравнительным раствором является приготовленный аналогичным путем раствор без церия. Чувствительность определения 0,01%.

Средняя ошибка при навеске 6—100 *мг* и содержании церия 0,01—4,0% в препаратах лантана, неодима и празеодима составляет 2—5%.

Колориметрическое определение с антраниловой кислотой

По Шемякину, Будановой и Гавриловой [346], навеску вещества, содержащего церий, растворяют в азотной кислоте (1:1). Кипятят для удаления окислов азота, раствор переливают в мерную колбу на 100 *мл* и доливают дистиллированной водой до метки. В стакан на 100 *мл* отбирают 10 *мл* приготовленного раствора, нейтрализуют аммиаком до появления мути, приливают 2—3 *мл* свежеприготовленного 2%-ного раствора антранилата аммония и нагревают до 70—80°. Образующийся осадок осторожно растворяют в азотной кислоте (1:1), прибавляя ее по каплям, и снова нагревают до той же температуры. Нейтрализацию (4—5 *мл* аммиака) и растворение (8—10 *мл* азотной кислоты) повторяют. В результате получается 60—70 *мл* раствора, окрашенного в розовый цвет, который сравнивают со шкалой.

Колориметрическое определение церия, лантана и других р. з. элементов [215]

Метод основан на осаждении р. з. элементов в виде ортофосфатов и колориметрическом определении PO_4''' получением молибденовой сини.

В пробирку для центрофугирования на 50 *мл* помещают 5 *мл* испытуемого раствора (50 *мг* $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ или 50,15 *мг* $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), 3 *мл* нормального раствора ацетата натрия, разбавляют 17 *мл* воды и прибавляют по каплям 5 *мл* раствора первичного или вторичного фосфата щелочного металла.

Все содержимое пробирки оставляют на 30 мин. в спокойном состоянии, центрифугируют, декантируют, осадок трижды промывают 0,02 *N* раствором ацетата натрия, растворяют в одной капле 25% соляной кислоты и смывают в мерную колбу на 250 *мл*.

Аликвотную часть этого раствора, содержащего до 2,5 *мг* фосфорного ангидрида, помещают в мерную колбу емкостью 50 *мл*, прибавляют 2,5 *мл* раствора (1 *г* метола, 5 *г* $Na_2SO_3.7H_2O$ и 15 *г* $NaHSO_3$ в 500 *мл* воды), 5 *мл* раствора молибдата аммония и через 10 мин. прибавляют 10 *мл* 2 *N* раствора ацетата натрия. Разбавляют водой до метки и сравнивают с приготовленным так же стандартным раствором.

Для приготовления стандартного раствора [216] 1,9176 *г* х.ч. KH_2PO_4 растворяют в 1 *л* воды (1 *мл* раствора содержит 1 *мг* P_2O_5). Раствор молибдата аммония приготовляют растворением 50 *г* препарата в 500 *мл* 10 *N* серной кислоты и разбавляют до 1 *л*.

Найденное количество P_2O_5 пересчитывают по выражению: $P_2O_5 \times 1{,}955 = La^{3+}$ или другой р. з. элемент.

Кроме того, в литературе описаны попытки колориметрического определения церия в виде соединений с ортооксихинолином [327, 328].

Газоволюмометрическое определение церия

Метод основан на взаимодействии цери-иона с перекисью водорода, причем выделяется кислород, объем которого измеряется в бюретке.

Отмеренное количество раствора церисоли помещают во внешнюю часть показанного на рис. 115 сосуда для разложения и смешивают с 50 *мл* разбавленной серной кислоты (*d* 1,5). Во внутреннюю часть вводят 2%-ный раствор перекиси водорода в достаточном количестве для разложения церисоли. Сосуд для разложения присоединяют к газовой бюретке, заполненной ртутью. Давление внутри сосуда приводят к атмосферному с помощью уравнительной трубки, уровень ртути в газовой трубке приводят к нулевому давлению и, смешав жидкость, встряхивают до завершения взаимодействия между перекисью водорода и церисолью. После окончания выделения кислорода приводят давление к атмосферному, отсчитывают объем выделившегося кислорода и приводят к нормальным условиям.

Рис. 115. Сосуд для газоволюмометрического определения церия

Расчет: $2CeO_2$ соответствует O_2. При небольшом избытке перекиси водорода получаются удовлетворительные результаты, при большом — результаты завышены [3].

Совместное определение цери- и церосолей

Определение содержания церо-иона

Для определения содержания церо-иона может употребляться метод титрования перманганатом калия, описанный на стр. 549. Очень хорошие результаты при малом содержании церо-иона наряду с большим содержанием цери-иона получаются при окислении

церо-иона феррицианидом калия в щелочном растворе по методу, описанному на стр. 550.

Малые количества (даже следы) церо-иона в присутствии больших количеств цери-иона могут быть определены фотометрическим титрованием перманганатом калия в нейтральном растворе, содержащем пирофосфат калия. Для определения помещают 75 *мл* раствора пирофосфата калия (в 750 *мл* воды 86 *г* пирофосфата калия), вливают 1 *М* серной кислоты до pH 5,5—7,0 и 1—10 *мл* анализируемого раствора проверяют на универсальный индикатор, если нужно, добавляют едкого калия или серной кислоты и титруют фотометрически 0,02 *М* раствором перманганата калия при 525 *мμ*. При определении не должны присутствовать многие катионы. Мешает определению также фтор-ион. Присутствие легких р. з. элементов не мешает [339].

Определение содержания цери-иона

Для определения содержания цери-иона наряду с церо-ионом пригодны все методы, которые основаны на восстановлении цериона до церо-иона (стр. 551—564). Когда необходимо произвести определение в твердых галогеносодержащих продуктах, может быть полезен иодометрический метод (стр. 562). Для твердых веществ, не содержащих нитрат-иона и небольших количеств высших окислов празеодима и тербия, может быть использован следующий метод.

Отвешивают в коническую колбу 0,1—0,2 *г* смеси окисей р. з. элементов и вливают 10 *мл* 0,1 *N* раствора соли Мора и 50 *мл* серной кислоты (1:5). Вставляют в горло колбы пробку с двумя трубками: одна для отвода, другая для подвода газа. Воздух из колбы на холоду вытесняют углекислым газом и нагревают содержимое колбы до кипения. Окислы обычно растворяются в течение 5 мин., содержимое колбы затем охлаждают в токе углекислого газа. Раствор разбавляют прокипяченной водой и титруют избыток ферросульфата раствором 0,05 *N* перманганата калия. Метод дает значительную ошибку при малом содержании церия наряду с большим содержанием празеодима. Двуокись церия в смеси с лантаном, неодимом и тяжелыми р. з. элементами может быть определена таким образом без сомнения [144, 145].

Отделение церия от других р. з. элементов

Большинство методов отделения церия от других р. з. элементов, описанных до настоящего времени в аналитической литературе, относится к препаративному разделению. Они могут быть использованы тогда, когда берутся навески в несколько сотен граммов. Поэтому в этом разделе мы обратим внимание на методы, действительно имеющие аналитический характер.

Осаждение в виде церигидроокиси

Для отделения церия от лантана переводят церий в четырехвалентное состояние и осторожно осаждают щелочью из раствора церисульфата и сульфата лантана при pH 5,78 с точным контролем изменения концентрации ионов водорода. Образующийся осадок отфильтровывают и промывают водой. В фильтрате лантан осаждают щавелевой кислотой, фильтруют, осадок озоляют и прокаливают при 900°С.

Результаты для церия занижены примерно на 1% [173].

Отделение церия от других р.з. элементов может быть проведено действием на осадок гидроокисей свободных галоидов.

Раствор, содержащий легкие р.э. элементы, нейтрализуют по лакмусовой бумажке едким калием или натрием до слабощелочной реакции и смешивают с небольшим избытком брома или бромной воды. Нагревают на водяной бане до удаления большой части окислителя, фильтруют и промывают водой.

При незначительных количествах церия фильтрат нагревают до полного свертывания гидроокиси и оставляют отстояться. Осадок отфильтровывают и присоединяют к основному осадку. Следует принимать во внимание, что тонко раздробленная церигидроокись легко проходит через фильтр. Навеска вещества не должна быть слишком большой, лучше всего около 0,1 *г*.

Более удачным для отделения р. з. элементов от церия является способ, основанный на осаждении церигидроокиси посредством тринитратотриамминкобальта.

В азотнокислом растворе смеси р. з. элементов (0,5—0,8 г окислов) восстанавливают цери-ион перекисью водорода. Досуха испаряют для удаления свободной кислоты и разложения избытка перекиси водорода и извлекают р. з. элементы, кроме церия 400—500 *мл* 3%-ного раствора нитрата аммония. Если появляется слабая муть, прибавляют несколько капель разбавленной азотной кислоты. На каждые 0,5 *г* суммы окисей р. з. элементов прибавляют 2 *г* $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$, нагревают все на водяной бане до 60° и поддерживают эту температуру до конца осаждения, тринитратотриамминкобальт растворяется при этом с фиолетово-желтым окрашиванием раствора. Обычно после 30 мин. раствор становится мутным и происходит медленное осаждение плотной светло-желтой церигидроокиси. Продолжительность операции зависит от содержания церия: осаждение заканчивается обычно в течение 4—8 час. Во время всей операции осаждения раствор должен быть слабокислым. Реакцию можно считать законченной, когда красно-фиолетовая окраска раствора перейдет через темно-красную в светло-красную и, наконец, в бурую. После многочасового стояния осадок церигидроокиси отфильтровывают и промывают водой, содержащей нитрат аммония. Он обычно содержит немного кобальта. Его растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте, содержащей перекись водорода, испаряют, выщелачивают водой и осаждают церий в виде оксалата. Оставляют на 12 часов и фильтруют через тот же фильтр, промывают, озоляют и прокаливают при 900°С.

В фильтрате от церигидроокиси р. з. элементы отделяют от большого количества кобальта. Для этого к фильтрату прибавляют несколько *мл* концентрированной азотной кислоты и кипятят. После того как мутный буро-красный раствор будет прозрачным его смешивают с большим избытком аммиака, добавляют перекись водорода и оставляют в спокойном состоянии на 30 мин. Легкорастворимые кобальтисоединения отделяют от гидроокисей р. з. элементов декантацией. Для удаления следов кобальта дигерируют осадок сернистым аммонием, промывают и растворяют в 5%-ной соляной кислоте, причем сера и сульфид кобальта остаются нерастворенными, а из солянокислого раствора р. з. элементы осаждают щавелевой кислотой [174].

Проверка этого метода подтвердила его достоинство [129, 145]. Недостатком метода является значительная продолжительность и малая доступность тринитратотриамминкобальта.

Осаждение в виде основных церисолей

В виде основного церинитрата. Наиболее ранним способом отделения церия от остальных р. з. элементов является метод осаждения в виде основного церинитрата. Этот метод не является количественным.

Окиси р. з. элементов растворяют при нагревании с азотной кислотой, содержащей перекись водорода, смешивают с аммиаком до ясно щелочной реакции. Затем добавляют 10 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода и кипятят, пока бурая церигидроокись не приобретет желтой окраски. Фильтруют через бумажный фильтр, промывают осадок горячей водой и сушат при 110°С. Осторожно отделяют его от фильтра и переносят в фарфоровую чашку. Фильтр озоляют и незначительный остаток растворяют в азотной кислоте. Основное количество солей в фарфоровой чашке растворяют в азотной кислоте, присоединяют раствор озоленного остатка и испаряют до сиропообразного состояния. При охлаждении образуется стеклообразная масса, которую обрабатывают 100 *мл* 5%-ного раствора нитрата аммония и нагревают до 70°С. Основной церинитрат образует желтый тяжелый осадок на дне сосуда, в котором производят осаждение. Осаждение считается законченным, когда оставшаяся жидкость совершенно прозрачна. Осадок отфильтровывают и промывают водой, содержащей нитрат аммония. Фильтр озоляют, осадок прокаливают при 900° и взвешивают.

Так как фильтрат еще содержит церий, р. з. элементы выделяют в виде оксалатов, оставляют на 12 час., фильтруют, прокаливают до окисей, которые растворяют в азотной кислоте, восстанавливают церий перекисью водорода и испаряют досуха. Сухой остаток выщелачивают водой, прибавляют ацетата аммония, 10 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода и кипятят. При этом осаждается основной цериацетат в виде хлопьев и после охлаждения отстоявшуюся жидкость фильтруют, осадок на фильтре промывают водой, содержащей ацетат аммония, озоляют, прокаливают при 900° и взвешивают. Как показывают исследования, дополнительный осадок основного цериацетата содержит, кроме церия, другие р. з. элементы.

В виде перцериацетата. Метод основан на образовании буро-красного осадка перцериацетата при действии перекиси водорода на уксуснокислые растворы церисолей. При кипячении соединение разлагается с выделением кислорода и образованием труднорастворимого основного цериацетата.

Раствор церинитрата разбавляют до 200 *мл* и нейтрализуют аммиаком. После добавки одной капли азотной кислоты и 0,5 *г* ацетата натрия осаждают при кипении 15 *мл* раствора перекиси водорода (15% по весу). Затем кипятят две минуты, осадку позволяют осесть и, прибавив мацерированной фильтровальной массы, фильтруют. Промывают водой, содержащей перекись водорода (10 *мл* на 1 *л*), осадок озоляют, прокаливают и в виде двуокиси церия взвешивают.

Следует избегать накопления в растворе перед осаждением большого количества аммонийных солей, так как они снижают результаты [175].

В виде смеси основных церибромата и церинитрата. Метод основан на окислении цернитрата в нейтральной или слабокислой среде броматом калия и гидролизе церисоединений с осаждением основного церинитрата и церибромата. Для поддержания постоянного pH раствора употребляется мрамор.

Раствор нитратов, содержащий около 0,4 *г* двуокиси церия, разбавляют до 100 *мл*, прибавляют кусок мрамора, 5 *г* бромата калия и кипятят в течение 3—4 часов, пополняя время от времени испаряющуюся воду. Прозрачный раствор пробуют на содержание церия с перекисью водорода и аммиаком и при отрицательной

реакции фильтруют слабо-желтый осадок, предварительно удалив кусок мрамора. Если церий еще находится в растворе, пополняют водой до первоначального объема и продолжают кипятить дополнительно в течение 15 мин. Осадок отфильтровывают и промывают 5%-ным раствором нитрата аммония, переносят в стакан, в котором производилось осаждение, фильтр сжигают и золу присоединяют к раствору, раствор выпаривают досуха, разбавляют водой и осаждение повторяют.

Фильтр можно не сжигать и осадок вместе с фильтром перенести в стакан, растворить в азотной кислоте, окислить броматом калия и выпарить досуха. Чистый осадок, полученный при повторном осаждении, растворяют в разбавленной азотной кислоте, отделяют от фильтровальной массы, испаряют досуха и после извлечения водой вторично испаряют досуха. Остаток растворяют в воде и осаждают в 0,2—0,3 *N* азотнокислом растворе церий в виде оксалата, который фильтруют, промывают и прокаливают.

Для проверки полноты осаждения церия фильтрат выпаривают до небольшого объема (30—40 *мл*), прибавляют 2 *г* бромата калия и небольшой кусок мрамора и кипятят. Если при этом образуется осадок, его отфильтровывают и присоединяют к основному [1, 176, 177]. Получаемые значения для церия приблизительно на 1% выше действительных.

Отделение пиридином в виде основного церибромата. Этот метод является видоизменением предыдущего. Солянокислый раствор упаривают досуха в стакане на 200 *мл*. Сухой остаток обрабатывают 2,5 *мл* соляной кислоты (1,12) и после перемешивания до растворения солей прибавляют около 100 *мл* горячей воды. Для окисления прибавляют 0,3 *г* бромноватокислого натрия и, перемешав стеклянной палочкой, накрывают стеклом и осторожно кипятят на электроплитке. Уменьшающийся объем раствора время от времени восстанавливают добавкой горячей воды из промывалки. Кипячение продолжают до удаления запаха брома, что наблюдается обычно через 30—35 мин.

Для выделения основного бромата церия стакан снимают с плитки, прибавляют 5 *г* бромата натрия и, хорошо перемешав до растворения, продолжают кипячение, восполняя испаряющуюся воду, до удаления запаха брома, что достигается приблизительно через час. После этого стакан снимают с плитки и, дав постоять 3—4 мин., прибавляют по каплям, энергично перемешивая, 10 *мл* буферного раствора солянокислого пиридина (25 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,12 разбавляют равным объемом воды и затем при перемешивании прибавляют 24 *мл* пиридина, после чего раствор доводят до 100 *мл*). Оставляют на ночь, фильтруют через плотный фильтр и промывают основной бромат церия холодной водой.

Для переведения в оксалат осадок вместе с фильтром перемещают в тот же стакан, разрывают фильтр стеклянной палочкой и обрабатывают 50 *мл* насыщенного на холоду горячего раствора щавелевой кислоты. Энергично перемешивая, прибавляют 0,5—1,0 *г*

кристаллической щавелевой кислоты и кипятят в течение 40—50 мин. до полного обесцвечивания осадка. Разбавляют горячей водой до первоначального объема и после перемешивания оставляют на ночь. Затем оксалат церия отфильтровывают, промывают раствором щавелевой кислоты и после озоления прокаливают.

Если отделение от тория производилось с помощью пиридина, фильтрат, содержащий церий и остальные р. з. элементы, кипятят с едким натром для удаления пиридина и выделения гидроокисей р. з. элементов. Гидроокиси отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным раствором хлористого натрия с несколькими каплями едкого натра и растворяют в соляной кислоте. Раствор упаривают досуха на водяной бане, смачивают 2,5 *мл* соляной кислоты (1,12), растворяют соли в горячей воде, доводят объем раствора до 100 *мл* и продолжают, как описано выше. Точность в пределах ошибки взвешивания [178].

Осаждение в виде церийодата. Метод основан на том, что иодаты р. з. элементов растворимы в азотной кислоте, между тем иодат четырехвалентного церия при избытке иодат-иона нерастворим.

Раствор нитратов р. з. элементов, содержащий не более 0,15 *г* церия, испаряют до 50 *мл* и прибавляют 1/3 объема концентрированной азотной кислоты. Таким образом, весь объем раствора не должен превышать 75 *мл*. К раствору прибавляют 0,5 *г* бромата калия и после его растворения 10—15-кратное (против теоретически нужного) количество раствора иодата калия (100 *г* KJO_3 в 383 *мл* концентрированной азотной кислоты в литре воды). Реактив прибавляется медленно и при сильном перемешивании. Позволяют осадку иодата церия осесть и фильтруют через плотный фильтр. Осадок полностью переносят на фильтр и смывают со стенок стакана небольшим количеством промывной жидкости (8 *г* KJO_3 50 *мл* HNO_3 на литр). Когда жидкость стечет, содержимое фильтра промывают той же жидкостью, смывают обратно в стакан, комки осадка растирают стеклянной палочкой и суспензию сильно перемешивают. Еще раз переносят на фильтр и промывают, как указано выше.

Осадок с фильтра смывают обратно в стакан возможно меньшим количеством воды и при постоянном перемешивании, нагрев до кипения, и, прибавляя по каплям концентрированную азотную кислоту (избегать избытка), осадок растворяют. Обычно на 0,1 *г* двуокиси церия достаточно около 20—25 *мл* кислоты. К этому раствору прибавляют 0,25 *г* бромата калия и иодата калия в том же количестве, как в первый раз. Если церия около 0,15 *г*, объем раствора от прибавления иодата калия бывает слишком большим, поэтому лучше осаждать более концентрированным раствором. В этом случае рекомендуется растворять требуемое количество твердого иодата калия в возможно меньшем количестве горячей азотной кислоты (1:2) и осаждать им. Отстоявшийся осадок после полного охлаждения фильтруют через плотный фильтр, про-

мывают небольшим количеством промывной жидкости, вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, и медленно нагревают с 5—8 *г* щавелевой кислоты и 50 *мл* воды для разрушения иодистых соединений. Под конец кипятят, чтобы отогнать выделившийся йод, оставляют стоять в тепле, оксалат церия фильтруют, промывают, прокаливают и взвешивают в виде двуокиси. Ошибка определения церия по этому методу ±1%. Метод нашел пока ограниченное применение из-за большого числа затруднительных операций [1, 150, 179, 180].

Отделение церия в виде иодата от остальных р. з. элементов может производиться при окислении растворов цероннтрата перманганатом калия. В этом случае раствор, содержащий 0,3 *г* цероннтрата в 50 *мл* воды, смешивают с 20 *мл* 10%-ного раствора иодноватой кислоты и 15 *мл* концентрированной азотной кислоты. Окисляют 10 *мл* 0,1 *N* раствора $KMnO_4$ и нагревают на водяной бане до образования хорошо осаждающегося осадка, состоящего из йодата Ce^{4+} и Mn^{4+}. Его отфильтровывают и промывают, как указано при описании предыдущей вариации отделения с помощью иодата [181]. Метод едва ли заслуживает внимания, так как осадок двуокиси марганца вероятнее всего адсорбирует большое количество р. з. элементов.

В последние десять лет опубликовано несколько работ, в которых предлагается отделять церий (4) от остальных р. з. элементов гомогенным осаждением иодата церия (4) [294—299].

При содержании в растворе 25—100 *мг* двуокиси церия раствор разбавляют до 300 *мл* и прибавляют 8—9 *мл* азотной кислоты (1,42). Для полного перевода церия (4) в церий (3) прибавляют несколько капель перекиси водорода, избыток которой разрушают кипячением, раствор охлаждают до 40—60°, добавляют 3 *г* иодата аммония или калия (раствор должен быть прозрачным) и 1 *г* персульфата аммония. Все содержимое перемешивают в течение 1—2 мин., нагревают до 70—80° и через 1,5—2 часа добавляют еще 2 *г* персульфата аммония и оставляют на водяной бане в течение 2—3 часов. Далее охлаждают, осадок основного иодата церия отфильтровывают и промывают 1—2%-ным раствором иодноватой кислоты.

Вместо персульфата аммония для окисления можно применять бромат калия в 3 *N* азотнокислых растворах [294, 295, 298].

Иодатный метод можно применять для отделения церия (3) от церия (4) в сернокислой среде при pH 3,5 [299].

Определение церия и тория йодатным методом [182]

К азотнокислому раствору нитрата церия и тория прибавляют несколько капель 3%-ной перекиси водорода для восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} и затем вводят необходимое количество раствора, содержащего 100 *г* иодата калия и 33 *мл* азотной кислоты (1,4) в 1 *л*. Осадок двойного иодата тория и калия отфильтровывают через тигель Шотта и промывают раствором 5 *г* иодата калия и 33 *мл* азот-

ной кислоты (1,4) в 100 *мл*. Фильтрат и промывные воды собирают в отдельные стаканы, чтобы сохранить концентрацию йодата калия и свободной азотной кислоты, что необходимо для дальнейшего определения церия. В заключение промывают осадок йодата тория раствором 8 *г* йодата калия и 50 *мл* азотной кислоты (1,4) в литре, спиртом и эфиром.

Осадок иодата растворяют затем подкисленным раствором тиосульфата. К фильтрату, содержащему церий, добавляют немного кристаллического бромата калия для окисления церия до четырехвалентного. Выделившийся желтый осадок двойных иодатов церия и тория с калием отфильтровывают, промывают указанным выше раствором, растворяют в подкисленном растворе иодистого калия и титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата.

Удалось установить, что осадки иодатов церия и тория имеют постоянный состав $2Ce(JO_3)_3.KJO_3.8H_2O$ и $4Th(JO_3)_4.KJO_3.18H_2O$, поэтому при расчете содержания церия и тория исходят из того, что одна часть церия отвечает 28 эквивалентам иода и одна часть тория —25,5 эквивалентам иода. Метод дает хорошие результаты. При большом содержании тория и малом содержании церия вполне достаточно однократное осаждение тория, при обратном же соотношении иодат тория следует переосаждать дважды и даже трижды [21, 183].

Осаждение в виде перйодата [278]. Около 10 *мл* раствора, содержащего не более 0,5 *г* окиси церия в виде церисоли, смешивают с 120 *мл* разбавленной азотной кислоты (1:5) и на холоду с 70 *мл* насыщенного перйодатом калия раствора той же кислоты. Смесь нагревают в течение 10—15 мин. на кипящей водяной бане и оставляют стоять. После охлаждения фильтруют через тигель Шотта № 4 и промывают азотной кислотой (1:10). Осадок переносят обратно в тот же стакан, растворяют в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты, разбавляют раствор так, чтобы концентрация была приблизительно 2*N*, и снова осаждают раствором периодата. Осадок отфильтровывают и промывают сначала 200 *мл* разбавленной азотной кислоты (1:10) и в заключение 100 *мл* ледяной воды. Затем осадок сушат в течение 3—4 час. при 100—110° и взвешивают в виде $CeHJO_6.H_2O$.

Р. з. элементы и торий из фильтрата и промывных вод могут быть выделены в виде оксалатов.

По мнению Александрова и Тихоновой [292], количественное осаждение перйодата церия (4) насыщенным раствором перйодата калия имеет место при pH 4. Осаждение можно проводить в 0,08—0,13 *N* азотной кислоте. Для полноты отделения лучше проводить переосаждение. В фильтрате р. з. элементы можно осаждать в виде оксалатов.

Перйодатный метод пригоден для определения малых количеств церия, если заканчивать определение растворением осадка перйодата церия в соляной кислоте и титровать раствором хлористого иода [293].

Осаждение в виде церифосфата. Метод основан на осаждении цери-иона фосфат-ионом в кислой среде в виде тяжелого хлопьевидного слабо-желтого осадка. В то время как церифосфат в 5 *N* азотной кислоте лишь немного растворим и в 2 *N* азотной кислоте почти нерастворим, трехвалентные р. з. элементы при этом остаются в растворе.

Нитраты р. з. элементов, в которых церий находится в четырехвалентном состоянии, смешивают с таким количеством концентрированной азотной кислоты, чтобы содержание ее в растворе было равно 5 %. Нагревают раствор до 80° и прибавляют при энергичном перемешивании по каплям раствор фосфата натрия. Осадок быстро оседает, его фильтруют и промывают 0,5% раствором азотной кислоты до полного удаления остальных р. з. элементов. Фильтрат испытывают на присутствие церия пробой с перекисью водорода и аммиаком.

Если в нитратах содержится еще церий, тогда прибавляют к нагретому до 80°С раствору дополнительное количество фосфата натрия и окисляют перманганатом калия, энергично перемешивая, до возникновения остающегося бледно-розового окрашивания. Пробуют раствором фосфата на полноту осаждения, осадок фильтруют и промывают 0,5% раствором азотной кислоты.

Оба осадка церифосфата переносят с фильтра в сосуд, где производилось осаждение, и разлагают едким натром. Церигидроокись фильтруют, хорошо промывают, растворяют в разбавленной азотной кислоте и церий осаждают в виде оксалата.

Раствор нитратов при осаждении должен иметь концентрацию 5%. Разделение четырехвалентного церия от трехвалентных р. з. элементов очень резкое однако в фильтрате все же остается 0,02% церия. Если присутствуют цирконий, гафний и торий, то они количественно сопровождают церий [184].

Совместное определение церия и лантана

Метод основан на потенциометрическом осаждении суммы церия и лантана раствором ферроцианида калия (см. стр. 538) и на титровании тем же раствором цери-соединений (см. стр. 561).

Содержание лантана получают по разности расходуемого объема 0,1*N* раствора ферроцианида калия при потенциометрическом осаждении и меньшего объема того же раствора употребленного церисульфата.

Поэтому для расчета при анализе целесообразно брать аликвотные части раствора для обоих титрований. На титрование как при осаждении суммы церия и лантана, так и при восстановлении церисоединений на один моль их расходуется один моль ферроцианида калия. Титрование может производиться с биметаллической парой: Pt — Ni [102].

Попытка определить оба эти элемента наряду с торием не удалась, так как конечный пункт указывается для всех трех элементов [160, 185], а первый соответствует содержанию церия [160].

Отделение церия от других элементов

Обычно для отделения церия от других элементов могут быть использованы общие способы, описанные на стр. 511—525.

Отделение от стронция

Отделение церия от стронция основано на действии дымящей азотной кислоты на нитраты этих элементов. В то время как нитрат

стронция нерастворим в дымящей азотной кислоте, цери-нитрат остается в растворе.

Раствор нитратов испаряют досуха, сухой остаток растворяют в 10 *мл* воды и при механическом перемешивании по каплям прибавляют 26 *мл* 100%-ной азотной кислоты. Оставляют на полчаса, фильтруют через тигель Гуча, переводят осадок в тигель и промывают 10 раз приблизительно по 1 *мл* 80%-ной азотной кислоты. Осадок сушат в течение 2—3 час. при температуре 130—140° и взвешивают в виде безводного нитрата. Церий определяется в фильтрате по одному из способов осаждения.

Результаты очень хорошие при употреблении 100%-ной азотной кислоты. В присутствии бария и кальция первый оказывается в осадке, второй же распределяется между осадком и раствором [186].

Отделение от свинца [3]

Свинец может быть отделен от церия количественно осаждением в виде сульфида свинца сероводородом из минеральнокислых растворов. Кроме того, церий можно осаждать в присутствии большого количества свинца перборатом в виде перцериацетата. Двойное осаждение при малом содержании церия приводит к количественному получению чистой двуокиси (см. стр. 581).

Отделение хрома, ванадия и вольфрама

Отделение основано на осаждении церия из слабоуксуснокислого раствора перекисью водорода в виде перцериацетата, после того как гидроокись хрома, ванадиевая кислота добавкой винной кислоты переведены в комплексные соединения (см. стр. 581).

Отделение от циркония

Метод основан на осаждении арсенатом натрия циркония в азотнокислом растворе при восстановлении церисоединений перекисью водорода до церосоединений. При этом цирконий осаждается в виде арсената количественно, тогда как церий остается в растворе. Метод может быть использован тогда, когда нельзя провести осаждения церия в виде оксалата.

Раствор нитратов подкисляют азотной кислотой (1:3), смешивают с 10 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода, нагревают до кипения и осаждают незначительным избытком концентрированного раствора арсената натрия (20 *г* арсената натрия в 100 *мл* воды). Позволяют отстояться на водяной бане, фильтруют, промывают сперва водой, содержащей азотную кислоту, а затем горячей водой до освобождения от щелочных металлов. Осадок арсената циркония слизистый трудно фильтруется и промывается. Поэтому лучше перед фильтрованием к раствору прибавить мацерированной фильтровальной бумаги, а затем фильтровать и промывать. В фильтрате осаждают церий аммиаком, осадок фильтруют, промывают, и, растворив в разбавленной азотной кислоте, переосаждают вторично аммиаком [187, 188].

Отделение от тория

Все способы отделения тория от суммы р. з. элементов (см. стр. 516) могут быть использованы для отделения тория от церия.

Кроме того, при одновременном присутствии Th^{4+} и Ce^{3+} первый может быть осажден в виде $[Th(C_9H_6ON)_4.C_9H_7ON]$ в присутствии уксусной кислоты. После промывания этого желто-красного осадка горячей водой церо-ион может быть осажден в фильтрате после добавления 10 *мл* концентрированного раствора тартрата натрия. Раствор нагревают до 60° и нейтрализуют аммиаком до ясного запаха. После этого прибавляют 3%-ного спиртового раствора о-оксихинолина по каплям до полного осаждения, осадок фильтруют и поступают, как указано на стр. 537, 538 [120].

Определение содержания церия в технических продуктах, рудах и минералах

Определение в газокалильных сетках [3]

Калильные сетки теперь не производятся, поэтому метод определения в них церия имеет лишь историческое значение. Калильные сетки содержат наряду с основным количеством двуокиси тория около 1% двуокиси церия.

Около 6 *г* тонкопорошкообразной средней пробы смешивают медленно с концентрированной серной кислотой, остаток растворяют в 250 *мл* воды и основные количества кислоты после охлаждения нейтрализуют аммиаком. Разбавляют раствор в мерной колбе до 500 *мл* и отбирают 100 *мл* раствора для анализа. Этот раствор окисляют персульфатом аммония и титруют 0,1 *N* раствором перекиси водорода.

Аналогично анализируется на содержание церия нитрат тория.

При малом содержании церия навеску анализируемого вещества увеличивают до 10 *г*, разбавляют раствор до 500 *мл* и берут 200 *мл* для анализа.

Определение в пропиточных растворах [3] нитратов при производстве Ауэровских колпачков имеет исторический интерес. Эти растворы содержат наряду с другими элементами в основном торий и церий.

Для количественного определения церия 5 *мл* раствора разбавляют в 150 *мл* воды, подкисляют серной кислотой, окисляют персульфатом и титруют раствором перекиси водорода. В большинстве случаев в растворах определяется сумма окислов, для этого около 3 *мл* раствора испаряют и остаток прокаливают до постоянного веса.

Определение в пирофорных сплавах церия с железом [189]

Около 0,5—1 *г* сплава помещают в стакан, смачивают небольшим количеством воды и растворяют в соляной кислоте, насыщенной бромом. После удаления избытка брома выпариванием с соляной кислотой, испарением досуха и нагреванием в сушильном шкафу при 130°С выделяют кремневую кислоту. Чтобы не потерять сурьмы, которая начинает в виде $SbCl_3$ сублимироваться при 100°, прибавляют 0,5 *г* хлористого калия, связывающего ее в нелетучее комплексное соединение. Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, разбавляют горячей водой, кремневую кислоту отфильтровывают и хорошо промытый осадок прокаливают. В фильтрат от кремневой кислоты прибавляют 3—5 *г* винной кислоты и вливают раствор при хорошем перемешивании в 50 *мл* концентрированного раствора аммиака. К прозрачному раствору, нагретому до 60°, при энергичном перемешивании по каплям при-

бавляют 15—30 *мл* раствора сернистого аммония и нагревают в продолжении 1,5—2 час. на водяной бане. Осадок, состоящий из сульфида меди, свинца, железа, цинка, марганца и кадмия, переносят на фильтр с синей лентой и промывают 15 раз водой, содержащей винную кислоту, аммиак и сернистый аммоний. Полностью выделенные сульфиды анализируют обычным порядком.

Фильтрат оставляют еще на 1—2 часа на водяной бане, чтобы убедиться в полноте осаждения сульфидов. Если они отсутствуют, церий из фильтрата может быть выделен после разрушения винной кислоты. С этой целью к сконцентрированному раствору прибавляют 2 *г* хлората калия и 10 *мл* концентрированной азотной кислоты, нагревают в течение часа на песчаной бане и испаряют досуха. Остаток выщелачивают 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и 2 *г* бертолетовой соли, нагревают в течение часа на песчаной бане, испаряют досуха, остаток еще раз извлекают 10 *мл* концентрированной азотной кислоты, прибавляют 1 *г* бертолетовой соли и нагревают дополнительно на песчаной бане в течение 15—30 мин. Таким путем винная кислота разлагается полностью. Разрушение винной кислоты может быть произведено нагреванием подкисленного раствора с персульфатом аммония [87] или к раствору прибавляют 20 *мл* концентрированной серной кислоты и 20 *мл* азотной кислоты и нагревают в течение нескольких часов до осветления раствора [190]. После разрушения винной кислоты в растворе осаждают церий щавелевой кислотой, как описано на стр. 506.

Определение церия в железных сплавах [342]

В колбе на 700 *мл* растворяют 2 *г* сплава в 30 *мл* царской водки, выпаривают два раза с 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. К остатку прибавляют 20 *мл* той же кислоты, переносят раствор в делительную воронку, ополаскивают колбу 10 *мл* соляной кислоты (1,19) и 5 *мл* дистиллированной воды. Затем туда же прибавляют 10 *мл* этилового эфира и энергично встряхивают. После добавления 10 *мл* этилового эфира и 5 *мл* соляной кислоты встряхивают неоднократно снова. Когда жидкость в воронке расслоится, спускают нижний слой в коническую колбу на 500 *мл*, в которую предварительно налито 100 *мл* дистиллированной воды.

Удалив эфир из раствора кипячением, упаривают до малого объема, прибавляют концентрированной серной кислоты и опять выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Далее поступают так же, как при определении в никелевых сплавах (см. стр. 592). Чтобы повысить точность определения церия перед осаждением оксалатов, в раствор вводят небольшое количество нитрата лантана.

Определение в стали может быть выполнено по одному из следующих вариантов [251].

Первый вариант. 2 *г* стали растворяют в царской водке, удаляют вольфрамовую и кремневую кислоты выпариванием с со-

ляной кислотой, удаляют железо экстракцией эфиром, окисляют хром обработкой дымящей азотной кислотой (1, 58) и бертолетовой солью и осаждают гидроокиси марганца и р. з. элементов аммиаком. Осадок гидроокисей промывают, растворяют в соляной кислоте, добавляют лимонной кислоты, подщелачивают аммиаком и железо с марганцем осаждают сероводородом. В фильтрате от сульфидов, подкислив его нагреванием, осаждают р. з. элементы фторидом аммония (2 *г*), нейтрализуют аммиаком и подкисляют 2 каплями концентрированной соляной кислоты, осадок промывают водой и прокаливают при 800°.

Второй вариант. 2 *г* стали растворяют в царской водке и выпаривают с концентрированной серной кислотой (10 *мл*), хром и марганец окисляют персульфатом в присутствии азотнокислого серебра, осаждают аммиаком, осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте, удаляют основное количество железа эфирной экстракцией, прибавляют лимонную кислоту и продолжают, как при первом варианте, с момента осаждения фторидом аммония.

Определение в быстрорежущих сталях

Около 2 *г* стали растворяют при нагревании в полулитровом стакане в 60 *мл* соляной кислоты (1:1). Удаляют избыток соляной кислоты нагреванием и прибавляют из капельницы концентрированной азотной кислоты столько, сколько нужно для окисления железа и вольфрама. В горячий раствор прибавляют одновременно 60 *мл* 25%-ного раствора винной кислоты и 30—35 *мл* 10%-ного солянокислого раствора хлористого олова. Затем осаждают незначительным избытком концентрированного раствора едкого натра и переносят в мерную колбу на 500 *мл*. В охлажденный раствор прибавляют 10 *мл* спирта и доливают до метки, энергично взбалтывают и фильтруют для ускорения фильтрования через две воронки. Осадок содержит Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2} в виде гидроокисей и тантал в виде металла, фильтрат состоит из виннокислых комплексов церия, хрома, молибдена, вольфрама и ванадия. Фильтрат доводят до 250 *мл* в стакане на 500 *мл* и смешивают с соляной кислотой до кислой реакции. Раствор нагревают до кипения, удаляют пламя и осаждают 2 *г* фторида аммония. Отстоявшуюся жидкость нейтрализуют аммиаком, подкисляют 1—2 каплями соляной кислоты и оставляют на час в спокойном состоянии. Затем фильтруют через фильтр с синей лентой и промывают до полного отмытия от щелочей горячей водой, содержащей 3 *г* фторида аммония. Осадок озоляют в платиновом тигле, прокаливают и двуокись церия взвешивают.

Получаются очень точные результаты. Ошибка в пределах точности взвешивания —0,2 *мг* [175].

Для определения в высокохромистой стали навеску 2—3 *г* растворяют в 100 *мл* 6 *N* серной кислоты в 600 *мл* стакане и при кипении испаряют до 70 *мл* объема. Затем содержимое стакана

охлаждают, прибавляют при взбалтывании 12,5 *г* перекиси натрия, разбавляют водой до 100 *мл* и снова упаривают до 70 *мл*. К упаренному раствору прибавляют 40 *мл* воды и осадок отфильтровывают через беззольный фильтр. Не промывая осадка, растворяют его на фильтре в 300 *мл* горячей 4,5 *N* серной кислоты порциями по 5 *мл*. Разбавляют затем фильтрат до 300 *мл*, прибавляют 50 *мл* 5%-ного раствора оксалата аммония и аммиака до побурения раствора и, наконец, 1 *г* оксалата аммония. Осадок оксалатов р. з. элементов отфильтровывают и промывают 40 раз раствором, содержащим 50 *мл* 5%-ного раствора оксалата аммония и 1 *г* щавелевой кислоты в 500 *мл* воды, его сжигают и взвешивают [286].

Полученный осадок безусловно не свободен от железа, поэтому определение является полуколичественным.

Определение в сталях потенциометрически

Навеску 0,5—1,0 *г* стали растворяют в смеси, содержащей 30 *мл* соляной кислоты (1,19) и 10 *мл* азотной кислоты (1,4). Затем прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1,84) и выпаривают до выделения ее паров. Растворив образовавшиеся соли в воде, нейтрализуют большую часть кислоты аммиаком и слабокислый раствор подвергают электролизу с ртутным катодом в течение 3 час. Оставшийся хром окисляют персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра, как обычно. После этого в кипящий раствор прибавляют аммиак до неисчезающего запаха для осаждения церия и титана. Кипятят одну минуту, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей несколько капель аммиака, и растворяют в горячей серной кислоте (1:4), помещая раствор в ту же колбу, в которой производилось осаждение. Жидкость разбавляют водой до 150 *мл* и для окисления церия прибавляют 1 *г* персульфата аммония и 20 *мл* 0,5%-ного раствора азотнокислого серебра. Нагревают до полного разложения избытка персульфата аммония и охлаждают. Титруют потенциометрически раствором соли Мора — 0,63 *г* соли Мора и 20 *мл* серной кислоты (1,84) в литре воды,— определяя сумму церия и марганца.

В другой такой же колбе готовят «марганцевую пробу» следующим образом: приливают 25 *мл* серной кислоты (1:4), прибавляют 1 *г* персульфата аммония, около 150 *мл* воды и 20 *мл* 0,5% раствора нитрата серебра. Кипятят до полного разложения персульфата аммония, охлаждают и прибавляют по каплям 0,01 *N* раствора перманганата калия до получения окраски такой же интенсивности, как и у анализируемого раствора. Объем раствора должен быть такой же, как у анализируемого раствора. После этого титруют только марганец.

Титр раствора соли Мора устанавливают по соли церия. Точность определения соответствует 0,01—0,02% абсолютного содержания церия [191].

Определение в чугуне. Навеску чугуна растворяют в 6*N* соляной кислоте, осадок отфильтровывают, промывают в 0,2 *N* соляной кислотой и фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 200 мл. Отбирают аликвотную часть с таким расчетом, чтобы в ней содержалось около 0,1 *г* пробы. К ней прибавляют 2 *мл* 50%-ного раствора лимонной кислоты и затем концентрированного раствора аммиака с 5—6 каплями избытка. В раствор вводят 4 *мл* раствора, содержащего 400 *г* цианистого калия и 5 *г* едкого натрия в литре, нагревают до кипения и прибавляют 15 капель свежеприготовленного раствора $Na_2S_2O_4$ (2,5 *г* в 25 *мл* разбавленного раствора аммиака). Затем прибавляют 3 капли 7 *N* серной кислоты, кипятят в течение 15 мин. и при кипении вводят лимонной кислоты, чтобы достичь кислотности по феналфталеину. Дальнейшее добавление 5 *мл* аммиака приводит к переходу всего железа в ферроцианид-ион.

Полученный раствор разбавляют до 50 *мл* и прибавляют 11 *мл* реагента, содержащего 6 *г* ортооксихинолина в 200 *мл* хлороформа в смеси с 200 *мл* метилового эфира. Взбалтывают жидкости и в слое хлороформа измеряют интенсивность окраски, по которой определяют содержание церия.

Если в чугуне присутствует большое количество марганца или сплав богат никелем, то сернокислый раствор цитратов прежде подвергают электролизу с ртутным катодом и анодом из платиновой жести. После электролиза раствор, свободный от железа, переносят в объемистую колбу и проводят все вышеописанные операции.

Удовлетворительные результаты по данному методу получаются при содержании церия 0,02—0,18% [291].

Определение в никелевых сплавах [342]

2 *г* сплава растворяют в 30—40 *мл* царской водки в колбе на 700 *мл*, выпаривают почти досуха, прибавляют серную кислоту (1,84) и вторично выпаривают до паров серной кислоты. Остаток растворяют в дистиллированной воде и окисляют хром персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра. Затем осаждают гидроокиси аммиаком, осадок отфильтровывают, промыванием горячей водой удаляют хроматы и растворяют его в соляной кислоте (1:4). Раствор снова выпаривают до кашицеобразного состояния и соли полностью растворяют в 20 *мл* дистиллированной воды.

Из раствора церий осаждают 10 *мл* горячего раствора оксалата аммония, который насыщен на холоду. Через 12 часов осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты и растворяют в насыщенном растворе цитрата калия прямо на фильтрате. Фильтрат собирают в колбу на 50 *мл*. К нему прибавляют 1 *мл* 0,1 *N* раствора едкого натрия и 5 капель 10%-ной перекиси водорода. Когда осадок полностью растворится и фильтр промыт, разбавляют раствор в колбе 10%-ным раствором цитрата калия до метки, хорошо перемешивают и через 10 мин. фотометриру-

ют. Построенная таким же путем калибровочная кривая дает возможность найти содержание церия в сплаве.

Определение в сплавах свинца

Определение церия наряду со свинцом затрудняется тем, что окисление цересоединений в церисоединения в присутствии значительного количества свинца сильно тормозится, при осаждении же свинца в виде сульфата часть церия оказывается в осадке. Предлагаемый ниже метод основан на осаждении церия в виде перцериацетата, причем свинец в этом случае количественно отделяется от церия, оставаясь в фильтрате.

Около 10 *г* сплава растворяют в 50 *мл* разбавленной соляной кислоты (1:1), разбавляют 50 *мл* воды, прибавляют аммиака до слабощелочной реакции и нейтрализуют по лакмусу уксусной кислотой. Затем прибавляют еще 2—3 капли кислоты, нагревают до 90° и осаждают 2 *г* пербората натрия. Несколько минут дают постоять и фильтруют. Фильтрование и охлаждение должно производиться как можно быстрее, так как перцериацетат легко разлагается при кипячении с отдачей кислорода и переходит в раствор. Осадок переносят на фильтр, промывают горячей водой, переносят в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в азотной кислоте (1, 2). Полученный раствор нейтрализуют аммиаком и повторяют осаждение, как указано выше. Собранный на фильтре перцериацетат растворяют в 50 *мл* серной кислоты (1:3) и промывают 150 *мл* горячей воды. Фильтрат окисляют 2 *г* бромата натрия и кипятят в течение 5 минут. Фильтруют через асбестовый фильтр, промывают 2%-ной серной кислотой и прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного раствора дисульфанбляу—как индикатор, восстанавливают цери-ион титрованным 0,1 *N* раствором соли Мора и обратно оттитровывают ее избыток 0,01 *N* раствором перманганата калия. Добавка индикатора делает очень острым конец титрования. Результаты удовлетворительны даже при содержании 0,01% церия. Ошибка постоянна и независимо от содержания церия составляет 0,3 *мг* [192].

Определение в сплавах с медью

Около 10 *г* сплава растворяют в царской водке, удаляют кипячением окись азота и после добавки 1 *мл* 10%-ного раствора хлорного железа осаждают аммиаком. Кипятят, оставляют на 30 мин. в спокойном состоянии, гидроокиси фильтруют и промывают водой, содержащей небольшое количество аммиака. Осадок переносят обратно в прежний стакан, растворяют в слабой соляной кислоте и разбавляют водой до 200 *мл*. Затем пропускают в течение 20 мин. сероводород и отфильтровывают сульфиды меди и сурьмы. Фильтрат испаряют до 10 *мл* и окисляют, прибавляя по каплям перекись водорода. Осевшую серу отфильтровывают, нейт-

рализуют аммиаком до слабощелочной реакции и прибавляют 5 *г* щавелевой кислоты. После короткого кипячения осаждается оксалат церия, который оставляют в спокойном состоянии на 12 час., фильтруют, промывают и прокаливают до двуокиси церия [175, 193].

Определение в сплавах с магнием [255]. Навеску сплава, содержащую по 10—100 *мг* тория и суммы р. з. элементов, растворяют в концентрированной соляной кислоте и разбавляют водой до 50 *мл*, кипятят и при необходимости фильтруют. Для восстановления в фильтрате четырехвалентного церия прибавляют бисульфита натрия и 10 *г* хлорида аммония. Кипятят, вливают 100 *мл* 2%-ного раствора бензойной кислоты, фильтруют и фильтрат используют для определения суммы р. з. элементов. Осадок состоит в основном из бензоата тория, его либо очищают, либо прокаливают до двуокиси. Для отделения р. з. элементов от магния и цинка раствор испаряют до 150 *мл*, доводят его pH до 8,5 и прибавляют себацината аммония (50 *г* себациновой кислоты в 400 *мл* концентрированного раствора аммиака и 300 *мл* воды). Оставляют на 15 мин. в спокойном состоянии и затем фильтруют, промывают 0,3 *N* раствором аммиака, сжигают и взвешивают. Для достоверности золу растворяют в 1,5 *мл* концентрированной азотной кислоты и 1 *мл* пергидроля, прозрачный раствор разбавляют до 75 *мл* и прибавляют 25 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Осадок отфильтровывают, сжигают и взвешивают окислы р. з. элементов.

Определение в магниевых сплавах, по Володарской [303].

Первый вариант. Навеску сплава в 1 *г* при содержании церия в сплаве 0,5—5% растворяют в 25 *мл* азотной кислоты (1:1) при нагревании до полного растворения и удаления окислов азота. Прибавляют 15 *мл* раствора хлористого аммония и охлажденный раствор вливают в смесь 60 *мл* раствора аммиака и 25 *мл* раствора феррицианида калия (9,42 *г* высушенного при 100° феррицианида калия в литре раствора). При анализе сплава, содержащего марганец, к этой смеси прибавляют еще 30 *мл* 25%-ного раствора цитрата аммония.

Избыток прибавленного феррицианида определяют потенциометрически титрованием раствора сульфата кобальта (8 *г* $CoSO_4$ в литре воды). Перед определением устанавливается соотношение растворов феррицианида и сульфата кобальта. Для этого 25 *мл* раствора феррицианида смешивают с 50 *мл* раствора аммиака и смесь титруют раствором сульфата кобальта.

Содержание церия рассчитывают по выражению

$$\% \text{ Ce} = \frac{(a - b \cdot K)T}{C} \cdot 100,$$

где a и b—соответственно расход раствора феррицианида калия и сульфата кобальта, K — соотношение объемов раствора феррициа-

нида калия и сульфата кобальта, T — титр феррицианида по церию и C — навеска.

При наличии в растворе марганца, выражение принимает вид

$$\%Ce = \frac{[(a - b \cdot K) - c]}{C} \cdot 100\ T,$$

где c—расход раствора феррицианида на окисление марганца.

Второй вариант. Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 200 *мл* соляной кислоты (1:1). При содержании в сплаве меди растворение проводят в серной кислоте (1:5) и отфильтровывают осадок металлической меди. Полученный раствор (солянокислый или сернокислый) доводят в мерной колбе на 100 *мл* водой до метки и отбирают 10 *мл* в другую мерную колбу на 100 *мл*. Туда же прибавляют 20 *мл* раствора лимоннокислого калия, аммиака до посинения лакмусовой бумаги и 4 капли раствора перекиси водорода, содержимое колбы перемешивают и доливают водой до метки. Затем переносят 25 *мл* испытуемого раствора в цилиндр на 50 *мл* и колориметрируют. Шкала для сравнения готовится растворением хлорида церия с расчетом, чтобы получить раствор, содержащий 1 *г/л* церия. Так как шкала церия недостаточно устойчива, готовят шкалу из двухромовокислого калия, 0,1 N раствор которого прибавляют в колориметрические цилиндры, содержащие по 25 *мл* воды, до одинаковой окраски соответствующего раствора хлорида церия—шкалы.

Определение в магниевомарганцевых сплавах, по Володарской [303]. При содержании церия в сплаве ниже 1% навеску в 2 *г*, или выше 1%—1 *г*, помещают в коническую колбу на 300 *мл*, растворяют в серной кислоте (1:5) (на каждые 1 *г* сплава 15 *мл*) и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают, прибавляют 180 *мл* воды, 30 *мл* 25%-ного раствора персульфата аммония и кипятят в течение 5—7 мин. Раствор вместе с выпавшим осадком двуокиси марганца охлаждают до 40—50° и фильтруют, прибавив бумажной массы, через два фильтра. Фильтр с осадком промывают несколько раз водой, в фильтр вливают 5 *мл* серной кислоты и 5 *мл* раствора персульфата аммония и промывают водой. Затем осторожным вращением колбы удаляют пузырьки кислорода и после охлаждения, прибавив одну каплю индикатора (1,6 *г* ортофенантралина и 0,7 *г* железного купороса в 100 *мл* воды), титруют 0,02 N раствором сульфата железа до розового окрашивания.

Расчет содержания церия в процентах может быть выполнен по формуле

$$\%Ce = \frac{a \cdot T}{b} \cdot 100,$$

где a—количество *мл* раствора сульфата железа, израсходованного на титрование: T — титр раствора сульфата железа по церию и b — навеска сплава.

Вместо лимонной кислоты можно прибавлять трилона *Б*, который ускоряет мешающее влияние марганца и других катионов. Даже 50-кратный избыток марганца по отношению к церию не влияет на определение, однако мешают катионы олова, никеля, кобальта, меди, титана, ванадия, молибдена и железа, большинство которых можно удалить электролизом на ртутном катоде. Интенсивность окраски зависит от концентрации всех прибавляемых реактивов, она максимальна при концентрации трилона *Б* более 0,02 *М*, аммиака 0,5 *М* и перекиси водорода 0,003 *М*. Максимум светопоглощения приходится на 400 *мμ*, поэтому при фотометрировании должен использоваться фиолетовый светофильтр. Определение может производиться до содержания церия 5 *мг* в 100 *мл*. Окраска устойчива в течение 90 часов [304].

Определение в мишметалле, по Володарской [303]. Навеску сплава 0,1 *г* растворяют в 15 *мл* серной кислоты (1:5), нагревают до полного растворения, охлаждают и прибавляют 100 *мл* воды, 30 *мл* свежеприготовленного раствора персульфата аммония, снова нагревают до кипения, кипятят в течение нескольких минут и заканчивают определение, как в магниево-марганцевых сплавах.

Определение в урановых соединениях [256]. При определении большая часть урана удаляется экстрагированием азотнокислого уранила эфиром. Р. з. элементы осаждаются в виде фторидов и очищаются в виде гидроокисей. Окончательное определение осуществляется спектрографически.

Определение небольших количеств церия в уране

Определение очень малых количеств церия (до 0,01%) производится по измерению светопоглощения при 300 *мμ*. Так как при этом замеряется по существу суммарное светопоглощение церия и марганца, то поправку на марганец вводят измерением светопоглощения при 525 *мμ*.

Уранат растворяют в азотной кислоте с таким расчетом, чтобы раствор был 1 *N* по отношению к азотной кислоте и содержал бы урана 100 *мг/мл*.

К аликвотной части этого раствора (10 *мл*) прибавляют 2 *г* роданида аммония и экстрагируют 3—4 порциями насыщенного водой этилацетата. Водный слой, содержащий церий, выпаривают досуха, растворяют в 1 *мл* концентрированной азотной кислоты, прибавляют несколько капель брома, выпаривают и растворяют остаток в 10 *мл* 1 *N* серной кислоты. Чтобы окислить церий и марганец, к раствору прибавляют 3—4 капли 1%-ного раствора нитрата серебра и 1 *мл* 10%-ного персульфата аммония, нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают, фильтруют через стеклянный фильтр и разбавляют 1 *N* серной кислотой до 20 *мл*.

К другой аликвотной части раствора (10 *мл*) прибавляют 5 капель 2%-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают до 60° и, разбавив до 20 *мл*, охлаждают.

У первого раствора измеряют светопоглощение при 360 и 525 *мμ* и у второго — при 360 *мμ* в кварцевых кюветах.

Церий может быть определен этим методом от содержания 1 γ *мл*. Перед определением строится калибровочная кривая, исходя из 0,01 *N* раствора двойного цериаммоний сульфата [330].

Определение в церий-хром-урановых сплавах, [306]. Навеску сплава растворяют в стакане на 400 *мл* в разбавленной соляной или азотной кислоте. Когда растворение прекратится, раствор переносят в мерную колбу, разбавляют до метки и отбирают две аликвотные части в стакан на 600 *мл* и коническую колбу на 500 *мл*. В стакане производят определение церия, в колбе — хрома.

Определение церия. К раствору в стакане на 600 *мл* прибавляют 5—10 *мл* концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Затем содержимое стакана разбавляют до 250 *мл*, прибавляют 0,05 *г* азотнокислого серебра, 2 *г* персульфата калия, кипятят и охлаждают. К охлажденному раствору приливают с избытком титрованного раствора сульфата железа (2), 1 *мл* 0,001 *М* раствора ферроина и избыток ферросульфата оттитровывают раствором церисульфата.

Так как двухвалентное железо при определении по этой прописи пойдет на восстановление не только цери-иона, но и на восстановление хромат-иона, для введения поправки одновременно с церием во второй пробе (аликвотной части) определяют хром. Для этого к раствору второй аликвотной части в конической колбе, содержащей 2—50 *мл* хрома, приливают 10 *мл* 72%-ной хлорной кислоты и испаряют до появления ее паров. В горло конической колбы вводят пришлифованную насадку с обратным холодильником и кипятят 3—5 мин. Затем раствор быстро охлаждают и разбавляют до 100—150 *мл*, прибавляют бикарбоната натрия и кипятят 10—15 мин. до прекращения реакции на хлор с йод-крахмальной бумажкой. После охлаждения раствора приливают 5 *мл* концентрированной серной кислоты, с избытком титрованный раствор ферросульфата, 1 *мл* 0,001 *М* раствора ферроина и оттитровывают избыток ферро-иона титрованным раствором церисульфата.

Вычитая количество сульфата железа (2), пошедшее на восстановление во второй пробе, из количества сульфата железа (2), пошедшего на восстановление в первой пробе, получают количество ферросульфата, израсходованного на восстановление цери-иона. Исходя из этого, рассчитывают содержание церия в сплаве.

Определение в висмутовых сплавах. Навеску образца растворяют в разбавленной азотной кислоте, удаляют избыток кислоты испарением, разбавляют водой, добавляют для восстановления церия (3) в церий (4) 3—4 *мл* насыщенного раствора сернистого газа, кипятят для удаления прибавленного избытка,

охлаждают и доводят до определенного объема водой. К аликвотной части раствора, содержащего 200—300 *мг* висмута, добавляют 100 *мл* 11%-ного раствора пирофосфата натрия, нейтрализуют разбавленной азотной кислотой до pH 5,5—7 и фотометрически титруют 0,005 *М* раствором перманганата калия. Ошибка определения 0,03% (абс.) [287].

Определение в ториево-цериевых сплавах. Навеску сплава растворяют в хлорной кислоте и нерастворимый остаток сплавляют с бисульфатом калия, сплав обрабатывают хлорной кислотой и соединяют растворы. Полученный раствор выпаривают до паров хлорной кислоты, охлаждают, разбавляют водой, окисляют церий персульфатом аммония (см. стр. 551) (1 *г* персульфата на 70 *мг* церия) и титруют 0,02 *N* раствором соли Мора с ферроином в качестве индикатора в 0,7 *N* растворе серной кислоты [288].

Определение в цирконие во-цериевых сплавах. Навеску стружки сплава растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1:1) с добавлением нескольких капель концентрированной плавиковой кислоты и 10 *мл* серной кислоты (1:1). Полученный раствор упаривают до появления белых паров серной кислоты, охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до 100 *мл*. Аликвотную часть раствора, содержащую 10—70 *мг* церия, разбавляют дистиллированной водой до 100 *мл*, прибавляют около 2,5 *мл* концентрированной серной кислоты, 2 *мл* 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра и 1 *г* твердого персульфата аммония. Все содержимое кипятят в течение 10 мин., охлаждают и титруют 0,02 *N* раствором соли Мора в присутствии ферроина в качестве индикатора [289].

Определение в фармацевтических препаратах. Предварительно разрушают органические соединения, удаляют мышьяк и выделяют церий в виде оксалата. Затем окисляют церий (3) до церия (4) персульфатом в кислой среде в присутствии иона серебра, и цери-ион титруют раствором гидрохинона с ферроином в качестве индикатора. Если осадок оксалатов взвесить, можно определить общее содержание лантанидов, и титрованием после окисления — истинное содержание церия [290].

Определение в сырье стекольных заводов

Около 4 *г* окислов р. з. элементов в объемистой фарфоровой чашке обливают 50 *мл* концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют небольшими порциями 10%-ного раствора йодистого калия. Для окислов с низким содержанием церия достаточно 15—20 *мл*, при высоком содержании церия — около 40—50 *мл*. Содержимое фарфоровой чашки продолжительное время кипятят при постоянном перемешивании, проба почти полностью переходит в раствор и остается лишь небольшой остаток, который состоит из песка и в большинстве случаев не превышает 0,1%. Раствор титруют в мерную колбу на 500 *мл* и тщательно промывают. Остаток озоляют в платиновом тигле, взвешивают,

испаряют с плавиковой и серной кислотами, прокаливают и еще раз взвешивают. Разность дает вес двуокиси кремния.

Остаток от кремневой кислоты сплавляют с бисульфатом калия, растворяют в воде и присоединяют к основному количеству фильтрата в мерной колбе. Содержимое мерной колбы нейтрализуют аммиаком до образования осадка, прибавляют 50 *мл* соляной кислоты (1,2) и доливают до метки водой. После хорошего перемешивания вливают 100 *мл* этого раствора в 70 *мл* насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты, разбавляют горячей водой до 300 *мл* и, часто перемешивая, нагревают на водяной бане. Оставляют в течение 12 час. в спокойном состоянии, осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным горячим раствором щавелевой кислоты. Фильтр сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают в течение 50 мин. при температуре 1100° и затем по 15 мин. до постоянного веса. В фильтрате от оксалатов определяют железо и кальций. Содержание церия определяют из 25 *мл*, которые отбираются из мерной колбы. Этот раствор помещают в фарфоровую чашку, в которой разлагают йодистый водород несколькими каплями раствора перекиси водорода и испаряют досуха. Остаток испаряют с серной кислотой, нагревают до появления тяжелых белых паров и охлаждают. Затем обмывают стенки водой и удаляют избыток кислоты испарением досуха. Остаток растворяют в воде, окисляют персульфатом аммония (см. стр. 551) и титруют перекисью водорода (см. стр. 555).

Для определения содержания церия в глазурях навеску в 1—2 *г* разлагают содой, извлекают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В остатке после растворения в разбавленной соляной кислоте определяют р. з. элементы, как указано выше [194].

Анализ фторида церия, идущего для изготовления угольных электродов [248]. Навеску исследуемого образца обрабатывают хлорной кислотой, разбавляют до определенного объема и в трех аликвотных пробах определяют сумму р. з. элементов и тория, содержание церия и содержание фосфорного ангидрида.

Первую аликвотную часть обрабатывают едким натрием, образующийся осадок отфильтровывают и растворяют в разбавленной азотной кислоте. Оксалаты р. з. элементов и тория из раствора осаждают обычным способом (см. стр. 506), осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму окислов р. з. элементов и двуокиси тория.

Смесь взвешенных окислов растворяют в смеси азотной кислоты с перекисью водорода или в соляной кислоте, отделяют торий уротропином (см. стр. 519), прокаливают и взвешивают осадок в виде двуокиси тория. В фильтрате от осаждения щелочью может быть определено содержание серы в виде $BaSO_4$.

Вторую аликвотную часть подкисляют серной кислотой до 1:20 по кислотности и окисляют Ce^{+3} до Ce^{+4} персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра. Прибавляют титрованного

раствора соли Мора, избыток которой оттитровывают перманганатом калия (см. стр. 557).

В третьей аликвотной части определяют фосфор осаждением в виде гетерополифосфоромолибдата аммония с последующим алкалиметрическим титрованием.

Определение фтора производится из отдельной навески сплавлением с перекисью натрия. Сплав выщелачивают водой, удаляют фильтрованием твердый остаток, нейтрализуют разбавленной азотной кислотой и обрабатывают в присутствии небольшого количества соляной кислоты смесью нитрата свинца и ацетата натрия. Осадок PbClF растворяют в разбавленной азотной кислоте, прибавляют определенный объем титрованного нитрата серебра, осадок хлорида серебра отфильтровывают и его избыток определяют в фильтрате титрованием роданистым аммонием.

Определение в церите и монаците

Навеску 0,5 *г* церита или монацита сплавляют с пиросульфатом калия. Полученный сплав растворяют в 350 *мл* горячей воды, подкисленной 5 *мл* концентрированной серной кислоты, и оставляют на ночь.

Раствор титруют и осаждают р. з. элементы 100 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Наличие марганца не позволяет использовать эти оксалаты для объемного определения церия, так как в этом случае получаются высокие значения. Поэтому оксалаты превращают в сульфаты следующим способом. Оксалаты промывают горячей водой и кипячением с едким натром превращают в гидроокиси. Последние отфильтровывают и растворяют на фильтре в разбавленной серной кислоте. Затем добавляют серной кислоты, чтобы ее в растворе было около 20 *г*. Добавив 2 *г* сульфата аммония, окисляют 1 *г* висмутата натрия. Содержание церисульфата в растворе определяется по одному из перечисленных способов определения [195].

Определение в монацитовом песке

Навеску около 5 *г* тонкорастертого в порошок монацитового песка испаряют почти досуха на песчаной бане с 25 *мл* концентрированной серной кислоты. Разбавляют водой и фильтруют в мерную колбу на 500 *мл*. Остаток промывают, пока колба не будет заполнена до метки. Тогда содержимое ее хорошо перемешивают взбалтыванием и, отобрав 50 *мл*, вливают их в 50 *мл* раствора щавелевой кислоты, насыщенного на холоду. После 12 час. стояния отфильтровывают и промывают осадок холодным 1%-ным раствором серной кислоты, который содержит немного щавелевой кислоты.

Оксалаты растворяют в 100 *мл* кипящей 5%-ной серной кислоты, кипятят при добавке 2 *г* персульфата аммония, разбавляют водой

и после прибавки 1 *мл* 1%-ного раствора нитрата серебра и 2 *г* персульфата аммония кипятят в течение 10 мин. Сначала бесцветный, раствор быстро приобретает желто-бурую окраску. Раствор охлаждают, прибавляют 2 капли ферроина и титруют 0,05 *N* раствором ферросульфата до красной окраски или потенциометрически. 1 *мл* 0,05 *N* раствора сульфата железа (2) соответствует 7,006 *мг* церия [196].

Определение в лопарите

По Золотавину и Пономаревой [349], определение церия в лопарите может быть выполнено следующим образом.

Около 0,2 *г* лопарита помещают в коническую колбу на 250 *мл*, прибавляют 0,5 *г* фторида аммония, 10 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают на песчаной бане в течение 2 часов. После охлаждения осторожно вливают 5 *мл* воды и снова нагревают до густых паров серной кислоты. Охлажденное льдом содержимое колбы растворяют в 80 *мл* ледяной воды и взбалтывают в течение часа, охлаждая льдом. Прилив 20 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревают до кипения, смешивают с 2 *г* сульфата аммония и 2 *г* висмутата натрия и снова нагревают до кипения. Затем осадок отфильтровывают через пористый тигель № 4, промывают 150 *мл* 2%-ного раствора серной кислоты и доводят раствор в мерной колбе до 500 *мл*. От этого количества отбирают 50 *мл* раствора, переносят в электролизер и титруют амперометрически 0,05 *N* раствором сульфат ванадила при $E = +0{,}6$ *в* (н. к. э.) и при скорости вращения платинового электрода $\sim$ 750 *об/мин*.

Нормальность раствора сульфата ванадила устанавливают амперомическим титрованием по стандартному образцу лопарита.

Метод позволяет сократить время анализа лопарита до 4—5 часов.

Определение углерода и фосфора в металлическом церии и его сплавах

В металлическом церии и его сплавах общий углерод определяется по известковому способу сжиганием с хромовым ангидридом (в колбе Корлейса). Определение (связанного) углерода, который находится в виде карбида, основано на том, что карбид церия и остальных р. з. элементов разлагается водой с выделением ацетилена, метана и этана. Навеску около 10 *г* металлического церия или его сплавов встряхивают с 25 *мл* воды и смешивают с 100 *мл* 30%-ного раствора хлорной меди. При этом происходит растворение металла. После окончания разложения прибавляют 75—100 *мл* раствора хлористого железа—(125 *г* $FeCl_2$ в 150 *мл* воды и 100 *мл* концентрированной соляной кислоты), нагревают, фильтруют, промывают и сжигают с хромовым ангидридом в колбе Корлейса.

Для определения фосфора растворяют 10 *г* металлического церия или сплава церия в азотной кислоте, нейтрализуют и осажда-

ют р. з. элементы в виде оксалатов. Фильтрат испаряют, разлагают щавелевую кислоту концентрированной азотной кислотой и осаждают фосфор раствором молибденовой смеси [197].

ПРАЗЕОДИМ

Формы определения. Виды взвешивания

Взвешивание в виде Pr_6O_{11} производится, если осадок, состоящий из гидроокиси или оксалата, озоляется и прокаливается до постоянного веса на пламени газовой горелки. Постоянным весом следует считать вес, колебание которого равно 1 *мг*. Ошибка в этом случае составляет 0,75%.

Взвешивание в виде Pr_2O_3 следует производить с особой осторожностью, так как она на холоду из воздуха поглощает кислород и частично переходит в высшую окись. Обычно в виде окиси празеодим взвешивают тогда, когда он находится в смеси с другими р. з. элементами. В этом случае осадок, собранный на фильтрате, озоляют по возможности при низкой температуре в платиновом тигле и охлаждают. Тигель закрывают крышкой с отверстием, присоединяют трубку к источнику с водородом, вытесняют воздух и восстанавливают при 900° до приобретения смесью окисей светлой окраски. Охлаждают тигель в токе водорода и быстро взвешивают.

Взвешивание в виде сульфата приводит к удовлетворительным результатам при быстром взвешивании в бюксе. Порядок подготовки к взвешиванию описан на стр. 439 [9].

Осаждение в виде оксалата

Весовое определение описано на стр. 506.

Объемное определение. Прямое титрование оксалата празеодима перманганатом калия затруднено из-за интенсивной окраски растворов. По этой причине обычно титруют избыток щавелевой кислоты в аликвотной части фильтрата. В этом случае определение усложняется соосаждением оксалатов аммония и щелочных металлов с оксалатом празеодима [198]. Поэтому осаждение проводят из сильнокислых растворов [12].

Сильноазотнокислый раствор (на каждые 0,1 *г* окиси прибавляют 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и разбавляют до 100 *мл*) осаждают при 60—70° избытком титрованного раствора щавелевой кислоты. Нейтрализуют аммиаком по каплям кислоту в течение нескольких часов и после часа в спокойном состоянии фильтруют. Осадок на фильтре промывают и непрореагировавшую щавелевую кислоту титруют обычным путем титрованным раствором перманганата калия.

Осаждение в виде высшего окисла. К раствору смеси сульфатов (5 *мл*), содержащему главным образом празеодим

наряду с лантаном и неодимом, добавляют 1 *мл* 0,1 *N* раствора едкого натрия. Образующийся осадок гидроокисей переносят в никелевый тигель, добавляют 1 *г* хлората калия и нагревают до ~400°. Вначале бурно выделяются пузырьки газа. Когда выделение их прекратится, добавляют 0,1 *г* хлората калия, нагревают до полного прекращения выделения пузырьков и все содержимое тигля охлаждают. Черный или темно-коричневый осадок в виде мелкозернистого порошка отделяют, промывают ледяным раствором едкого калия, 0,1%-ным раствором уксусной кислоты и в заключение раствором аммиака (1:1). Отмытый осадок переводят в раствор и, осадив из раствора гидроокись или оксалат, определяют празеодим обычным весовым путем [239].

Объемные методы определения

Наличие у празеодима высшей окиси, проявляющей окислительные свойства при растворении в кислотах, позволяет использовать ее для массового объемного определения наряду с другими р. з. элементами. Навеску смеси окислов растворяют в колбе с атмосферой углекислого газа в сернокислом растворе соли Мора и титруют избыток ферро-иона титрованным раствором перманганата калия [199].

Выполнение операции аналогично определению церия, описанному на стр. 562. Однако точность этого метода сомнительна, тем более, что содержание кислорода в высшем окисле празеодима зависит от состава смеси [200].

Иодометрическое определение празеодима. Навеску окислов р. з. элементов заливают сернокислым раствором иодистого калия и титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата, титр которого устанавливают по окислам с известным содержанием празеодима [348].

Определение по Амброжий и Гольцеву [355]. Если в анализируемом веществе содержится много церия, то сумму окислов растворяют в азотной кислоте (уд. в. 1,4) при нагревании и к упаренному азотнокислому раствору прибавляют избыток нитрата аммония. Смесь выпаривают при 60° до начала кристаллизации гексанитратоцериата аммония и после охлаждения отфильтровывают кристаллы этой соли. Фильтрат повторно выпаривают на водяной бане досуха в фарфоровой чашке, сухой остаток переносят в платиновый тигель, который затем ставят в холодную муфельную печь, температуру которой постепенно повышают до 700° и поддерживают эту температуру в течение 2 час. Из полученных окислов берут навеску 20 *мг* и помещают ее в коническую колбочку для титрования. Затем туда же вносят при помешивании водного раствора сульфата марганца (50 *мг/мл*) и 12 *мл* раствора серной кислоты (1:3). Образующийся семивалентный марганец титруют 0,1 *N* раствором щавелевой кислоты из бюретки.

Построив калибровочную кривую соотношения количества празеодима от расхода щавелевой кислоты, можно определять по

данной прописи абсолютные количества окиси празеодима в смеси р. з. элементов.

Методы количественного отделения празеодима от других р. з. элементов до настоящего времени не известны. Предложение об использовании с этой целью препаративных способов не приводит к надежным результатам.

НЕОДИМ

Формы определения

Неодим взвешивают в виде окиси после прокаливания при 800—900°С [230]. Окись довольно быстро притягивает влагу и поглощает CO_2, поэтому взвешивание следует производить быстро с предохранением от влаги и углекислого газа. Чистая окись имеет светло-синюю или сине-красную окраску.

Осаждение в виде оксалата из разбавленных кипящих растворов при действии щавелевой кислоты не сопровождается соосаждением оксалатов аммония и щелочных металлов. Это позволяет производить определение оксалата неодима как непосредственным титрованием перманганатом калия, так и по избытку титрованного раствора щавелевой кислоты (см. стр. 507).

Методы количественного отделения неодима от других р. з. элементов, исключая церий, до настоящего времени не известны. Использование методов препаративного характера не приводит к положительным результатам.

САМАРИЙ

Формы определения

Взвешивают самарий в виде окиси, полученной прокаливанием гидроокиси или оксалата при 800—900°С [230—232]. Окись светло-желтая.

Осаждение в виде гидроокиси производится аналогично осаждению суммы гидроокисей р. з. элементов (см. стр. 504).

Осаждение в виде оксалата производится аналогично осаждению оксалатов суммы р. з. элементов (см. стр. 506).

Метод косвенного определения самария и иттрия [237] основан на осаждении смеси их в виде оксинатов, которые после взвешивания превращаются в окислы. В результате получают отношение $(Ox)_3Ln/Ln_2O_3$ и $\triangle/Ln_2O_3$, где $(Ox)_3Ln$ — сумма оксинатов самария и иттрия; Ln_2O_3 — смесь окислов самария и иттрия и, наконец, $\triangle$ соответствует $(OX)_3Ln - Ln_2O_3$. График, построенный по этим данным, может быть использован для установления содержания самария и иттрия в смеси.

Методика количественного выделения оксинатов сводится к следующим операциям. К уксуснокислому раствору самария и иттрия (50 *мл*) прибавляют 1 *г* ацетата натрия и осаждают разбавленным раствором аммиака. Осадок гидроокисей растворяют в не-

большом избытке уксусной кислоты, раствор на водяной бане нагревают до 50—70° и приливают по каплям 2%-ного раствора оксина в 95%-ном этиловом спирте. Осадок оксина отфильтровывают, промывают спиртовым раствором, сушат при 110—120° (но не выше 130° [233, 234]), взвешивают, прокаливают при 800—900° [234] и полученные окислы снова взвешивают.

Фотометрическое определение самария может быть осуществлено в растворе хлоридов по полосе поглощения с максимумом 4016 Å на фотометре Пульфриха с монохроматическим источником света (линия ртути 4047 Å). Так как спектр поглощения довольно слаб, минимум открываемого Sm_2O_3 соответствует 1%. Абсолютная погрешность при небольшом содержании самария соответствует $\pm 1\%$ и при увеличении содержания возрастает до 2,5%. Определению мешают большие количества эрбия и европия, и даже следы железа; последнее необходимо удалять эфирной экстракцией в виде роданида. Празеодим и неодим не мешают [238].

Отделение от других р. з. элементов

Отделение самария от других р. з. элементов, довольно близкое к количественному, стало возможно только после открытия способности трехвалентных его соединений восстанавливаться в двухвалентные. Неустойчивость водных растворов двухвалентных соединений самария исключает их применение.

Попытки использования спиртовых растворов хлорида самария при его количественном определении не дали желательных результатов, так как одновременно с самарием восстановители взаимодействуют с европием и образующиеся осадки загрязнены европием и гадолинием [201].

ЕВРОПИЙ

Формы определения

Европий взвешивается в виде окиси, которая получается прокаливанием гидроокиси или оксалата при 800—900°С [232]. Она белая с очень слабо-красноватым оттенком.

Осаждается европий в виде гидроокиси согласно прописи стр. 504 или оксалата, как описано на стр. 506.

Иодометрическое определение

Иодометрическому определению обычно предшествует концентрирование европия. Концентрат растворяют в соляной кислоте, испаряют досуха, извлекают водой и переводят в мерную колбу. После добавки соляной кислоты с таким расчетом, чтобы раствор был 0,1 *N*, доливают до метки и соответствующую аликвотную часть (около 0,2 *г* смеси окислов р. з. элементов) берут для иодометрического определения.

Этот раствор хлоридов восстанавливается чистым амальгамированным цинком в редукторе Джонса. Редуктор заполняют 150 *г*

чистого амальгамированного цинка с величиной зерна в 1—1,5 *мм*. В нем поддерживается инертная атмосфера—азотом, водородом или углекислотой. Перед каждым титрованием редуктор заливают несколькими *мл* 0,05 *N* соляной кислоты, хорошо встряхивают и жидкость сливают. Затем промывают, наполняя каждый раз таким количеством кислоты, чтобы слой цинка был полностью покрыт. После удаления жидкости редуктор готов для анализа.

В колбу для титрования емкостью в 400 *мл* вливают 20—25 *мл* 0,04 *N* раствора иода и закрывают колбу резиновой пробкой с тремя трубками. Одна трубка служит для присоединения к редуктору, две другие—для подвода и удаления углекислого газа. Когда из колбы вытеснен воздух, через редуктор пропускают медленно восстанавливаемый раствор, чтобы он находился в соприкосновении с цинком в течение 5—6 минут. Промывают 150 *мл* 0,05 *N* соляной кислоты. Весь процесс восстановления и промывки продолжается 20 мин. Выжидают некоторое время и избыток иода титруют обратно 0,04 *N* раствором тиосульфата натрия [205, 206]. Расчет 1 Eu соответствует 1 J. Ошибка определения около 1%.

Ориентировочное исследование суммы р. з. элементов из монацитового песка на содержание европия может быть сделано иодометрически без обогащения. Сперва разделяют легкие и тяжелые р. з. элементы посредством двойного сульфата натрия, удаляют из легких р. з. элементов железо, фосфорную кислоту и серную кислоту и получают концентрированный раствор хлоридов, содержащий 0,11 *г* окислов в 6 *мл* раствора. Полученный раствор в количестве 50 *мл* берут для восстановления и титрования [206].

Перманганатометрическое определение

Осадок сульфата двухвалентного европия, полученного электролизом, переносят в тигель Шотта, хорошо промывают разбавленной соляной кислотой, которую удаляют метиловым спиртом. Сушат при 75° и отвешивают 0,1 *г* для анализа в коническую колбу. К навеске вливают 30 *мл* 3 *N* серной кислоты и 0,04 *N* раствора перманганата калия до розовой окраски с небольшим избытком (0,6—0,8 *мл*). Труднорастворимый сульфат растворяется и избыток перманганата калия определяют титрованным раствором сульфата железа.

Расчет: 1 Eu соответствует 1 Fe.

Сульфат европия достаточно устойчив, фильтрование, промывание и сушка могут производиться без опасения [206].

Хроматометрическое определение

Для контроля при получении чистых соединений европия может быть использовано окисление двухвалентного европия двухромовокислым калием [227].

Навеску окислов р. з. элементов, содержащих 0,1—0,4 *мг-экв.* европия, при полном отсутствии других катионов растворяют в со-

ляной кислоте и разбавляют до 20 *мл* водой. Полученный раствор пропускают через редуктор Джонса, который заполнен амальгамированным цинком и промыт 150 *мл* 0,05 *N* соляной кислоты. В коническую колбу на 500 *мл* вливают 200 *мл* 0,002 *N* раствора хлорного железа. Колбу присоединяют к редуктору резиновой пробкой с тремя отверстиями: через одно проходит стеклянная трубка редуктора, через другое—подводящая углекислоту трубка, в третье вставляется отводящая трубка. Сначала из колбы вытесняют воздух пропусканием углекислоты в течение 7 мин. и затем через редуктор пропускают анализируемый раствор, и для промывания—150 *мл* 0,05 *N* соляной кислоты в течение 10 мин. Колбу отсоединяют, добавляют 4 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты, 3 капли 0,3%-ного раствора 4-дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,04 *N* раствором двухромовокислого калия.

Полярографическое определение

Высота волны и величина потенциала полуволны Eu^{3+}/Eu^{2+} используется для качественного и количественного определения. Потенциал превращения равен 0,77 *в* (см. рис. 116). В качестве эталона при определении концентрации европия используется цинк в форме хлористого цинка. Так как в большинстве случаев европий определяется в малых концентрациях, из электролита следует удалять растворенный кислород воздуха пропусканием водорода. Тяжелые металлы должны быть удалены осаждением сероводородом. Р. з. элементы осаждают в виде оксалатов или гидроокисей и переводят в хлориды (лучше всего) или другие соли. Добавлять соль для электропроводности обычно не требуется, так как в препаратах европия концентрация других р. з. элементов бывает вполне достаточна. Если же добавка соли необходима, то лучше всего могут служить хлориды щелочных металлов. Безупречные результаты получаются при концентрации европия от 1.10^{-2} до 5.10^{-3} молей [207].

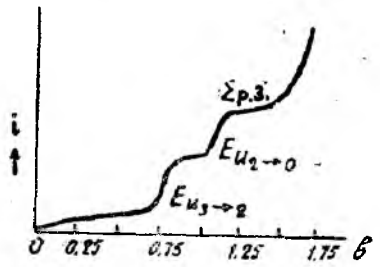


Рис. 116. Полярографическая волна европия

Отделение от других р. з. элементов

Выделение европия из смеси р. з. элементов основано на образовании устойчивых двухвалентных соединений.

Электролитическое выделение

Первый вариант. В качестве электролиза служит 2,5-литровая бутыль с отрезанным дном, горло которой заткнуто пробкой [202]. Ее закрепляют в штатив, заполняют на несколько сантиметров

высоты ртутью и раствором хлоридов р. з. элементов. Ртуть соединяют с помощью изолированного платинового контакта с отрицательным полюсом. Таким образом она служит катодом. В двухлитровую трехгорловую склянку Вульфа заливают 1 *N* серную кислоту. Оба сосуда соединяют заполненным 1 *N* серной кислотой сифоном. Через второе горло вводят платиновый анод, третье горло служит для отвода образующихся на аноде газов.

Находящийся над ртутью раствор хлоридов р. з. элементов должен содержать 160 *г* окисей в литре раствора. Раствор подкисляют серной кислотой, устанавливают мешалку и проводят электролиз при плотности тока 0,01 *а/см*^{2} и напряжении 80 *в*. После 2—3 дней электролиза довольно крупные кристаллы быстро отстаиваются, ртуть удаляют, осадок быстро отфильтровывают, немного промывают и окисляют концентрированной азотной кислотой.

В полученном растворе концентрата европия наряду с другими р. з. элементами содержатся также тяжелые металлы, поэтому его разбавляют, осаждают сероводородом, избыток которого удаляют кипячением и, окислив железо до трехвалентного, осаждают щавелевой кислотой. Осадку оксалатов позволяют отстояться в течение 8—12 часов, промывают, прокаливают и, переведя в раствор, определяют европий иодометрически (стр. 605) [203]. При анализе следует учитывать растворимость $EuSO_4$, которая равна 0,7833 *г/л*.

Второй вариант. Достаточно просто и быстро осуществляется следующий способ работы.

В двухлитровый охлаждаемый стакан вливают 1 *см* высотой слой ртути, которая присоединяется к отрицательному полюсу источника тока посредством изолированного от раствора контакта из платины или никеля. Анод—угольная палочка—вставляется в середину глиняной ячейки, наполненной 1 *N* серной кислотой. Электролит содержит 120—180 *г* окиси в литре в виде хлоридов и подкисляется 1 *N* серной кислотой. Электролиз проводится при плотности тока 0,05—0,1 *а/см*^{2} и 72 *в*. После 1 часа электролиза на протяжении всего процесса прибавляют хлорид стронция в десятикратном количестве от определяемого европия. При электролизе образуется осадок сульфата стронция, который включает в свою решетку $EuSO_4$ и стабилизирует его.

После 8 час. электролиза сульфат стронция отфильтровывают и немного промывают. Электролиз повторяют. Сульфат стронция сплавляют с содой или кипятят с раствором соды, карбонат отфильтровывают и хорошо промывают. Осадок карбонатов растворяют в азотной кислоте и осаждают р. з. элементы в виде гидроокисей аммиаком в присутствии аммонийных солей. Их отфильтровывают и промывают горячей водой, растворяют в азотной кислсте и, соединив растворы, осаждают щавелевой кислотой. Осадок оксалатов фильтруют, промывают, прокаливают и, переведя окиси в раствор, определяют содержание европия иодометрически [204].

ГАДОЛИНИЙ

Гадолиний взвешивают в виде окиси Gd_2O_3, которая получается при прокаливании оксалата или гидроокиси при 800—900°С [231] и имеет белый цвет.

Способы количественного отделения от других р. з. элементов не известны.

ТЕРБИЙ

Тербий взвешивают в виде высшего окисла Tb_4O_7 окиси или безводного сульфата (см. стр. 439).

Взвешивание в виде Tb_4O_7 ограничивается определенными условиями прокаливания, так как выше 350° она начинает отдавать кислород и при 700° диссоциация на Tb_2O_3 и кислород становится полной [208].

Фильтр с осадком гидроокиси или оксалата помещают в платиновый тигель, осторожно сушат и озоляют. Затем прокаливают в течение нескольких минут при светло-красном калении и регулируют пламя горелки так, чтобы платиновый тигель нагревался до 300—350°С. Выдерживают при этой температуре в течение 15 мин. и охлаждают в эксикаторе. Ошибка составляет ±0,15% [3].

Взвешивание в виде Tb_2O_3 производится после прокаливания в атмосфере водорода. Тигель, содержащий окись тербия, покрывается крышкой с отверстием и подводящей трубкой, через которую тигель вводят в водород, нагревают до красного каления и белую окись охлаждают в токе водорода.

Способы количественного отделения от других р. з. элементов не известны.

ДИСПРОЗИЙ, ГОЛЬМИЙ, ЭРБИЙ, ТУЛИЙ

Эти элементы взвешивают в виде окислов: Dy_2O_3 — белая, Ho_2O_3—желтая, Er_2O_3—слабо розово-красная и Tu_2O_3—белая с зеленоватым оттенком. Они получаются при прокаливании гидроокисей или оксалатов при 800—900°С [232].

Методов химического количественного отделения их от других р. з. элементов не известно.

ИТТЕРБИЙ

Иттербий взвешивают в виде белой окиси Yb_2O_3 после прокаливания гидроокиси или оксалата при 900°С.

Объемные способы

Для объемного определения иттербия используется его способность к восстановлению при электролизе на ртутном катоде. Восстановленный до двухвалентного иттербий окисляют железо-амми-

ачными квасцами и образующийся ферро-ион титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия.

Исследуемые окислы, свободные от тяжелых металлов, переводят в сульфаты нагреванием с серной кислотой до удаления ее избытка и растворяют в воде. Навеску берут с таким расчетом, чтобы в 50 *мл* раствора содержалось 0,05—0,2 *г* окиси иттербия.

В виде электролизера употребляют 100—150 *мл* сосуд, на дно которого заливается чистая ртуть в качестве катода. Небольшую глиняную ячейку заполняют 1 *N* серной кислотой и помещают в нее анод—угольную палочку. Электролитом служит 5%-ный раствор серной кислоты. Электролиз проводят при плотности тока 0,1 *а/см*^{2}, хорошо охлаждая. Восстановление заканчивается в течение часа и лишь для растворов с большим содержанием иттербия время проведения электролиза удлиняется. После окончания восстановления глиняную ячейку быстро убирают, прибавляют 10 *мл* 5%-ного раствора железо-аммиачных квасцов, споласкивают небольшим количеством воды и перемешивают стеклянной палочкой. Все оставляют на 5 мин. и образующийся ферро-ион титруют 0,1 *N* раствором перманганата калия [209].

Расчет: 1 Yb соответствует 1 Fe.

Для точного определения содержания иттербия метод непригоден, для целей же наблюдения за очисткой иттербия при фракционировании содержащих иттербий смесей р. з. элементов—вполне удовлетворителен. Ошибка определения появляется за счет малого времени существования двухвалентного иттербия в растворе, за счет восстановительного действия растворенного в катодной жидкости водорода на ферро-ион и за счет перехода иттербия в анодную ячейку.

Методов количественного отделения иттербия от других р. з. элементов не известно.

КАССИОПЕЙ

Кассиопей взвешивают в виде белой окиси Cp_2O_3.

Из растворов кассиопей осаждается количественно в виде гидроокиси или оксалата (см. стр. 504 и 506).

Методов количественного отделения кассиопея от других р. з. элементов не известно.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ И ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СМЕСИ С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛА

Характер минералов, их состав и содержание в них р. з. элементов настолько разнообразно, что нельзя указать общих правил их разложения, пригодных во всех случаях. Но общий обзор наиболее применимых способов может быть дан, и аналитик в резуль-

тате работы или уже накопленного опыта может оценивать их. Необходимо отметить, что в каждом отдельном случае анализа минералов необходимо производить качественное исследование, на основании которого составляется представление о приблизительном содержании составных частей и может быть более удачно выбран метод разложения анализируемого минерала.

Обычно существующие р. з. минералы имеют относительно простой состав, однако содержание в минерале наряду с р. з. элементами ниобия, тантала и титана приводит к усложнению состава минерала, и затруднения аналитика в этих случаях очень велики.

К легко разлагаемым минералам относятся силикаты, которые легко разлагаются соляной кислотой, и фосфаты р. з. элементов. Ниобаты, танталаты и титанаты при разложении зачастую не переходят полностью в раствор. Очень важно, чтобы проба была черезвычайно тонко растерта. Даже в этом случае указанные минералы при однократном разложении не переходят в раствор и для полного разложения операцию необходимо повторять. Разложение минералов, не содержащих кремния, может быть успешно осуществлено обработкой плавиковой кислотой или сплавлением с кислыми фторидами щелочных металлов.

Уранередкоземельные минералы: уранинит, бреггирит, клевеит, нивенит, урановая смоляная руда и торианит довольно легко разлагаются азотной кислотой, причем одновременно с разложением четырехвалетный уран окисляется до шестивалентного.

Многие минералы разлагаются при обработке серной кислотой, причем иногда (в случае монацита, ксенотима и церита) требуется продолжительная обработка при 200° или выше. Эти же минералы сплавляются с пиросульфатом натрия или калия. Более предпочтительно употребление пиросульфата натрия. Сплавление с карбонатами щелочных металлов или со щелочами применяется тогда, когда нужно отделить анионсоставляющие элементы минерала, особенно если при кислотной обработке происходит их потеря (бор, фтор) или в случае определения фосфора и кремния.

При определении суммы р. з. элементов обычно берется 1 *г* исходного вещества. При количественном разделении суммы р. з. элементов на подгруппы необходима уже навеска в 5—10 *г*.

При анализе колумбитов и танталитов, когда разделяются как тантал и ниобий, так и р. з. элементы на подгруппы, должна разлагаться навеска в 20—30 *г* исходного минерала. При разделении смеси р. з. элементов, исключая легкоотделяющийся церий, исследователям приходилось пользоваться навесками до 800 *г*. При обычных технических анализах чаще всего употребляли навески до 50 *г*, которые разлагали, раствор разложенного минерала переносили в мерную колбу и аликвотную часть использовали для отдельного определения того или иного элемента [3,70].

Ниже приводится перечень наиболее часто применяемых методов разложения минералов и горных пород.

Разложение концентрированной серной кислотой

Разложение концентрированной серной кислотой производится при нагревании до 200—240°. Более часто серная кислота употребляется для разложения монацита по следующей методике. Навеску монацита в платиновой или фарфоровой чашке смешивают с трехкратным по весу количеством серной кислоты. Растирать монацит в тонкий порошок не следует, так как разложение зернистого материала протекает более легко. После приблизительно 4 час. нагревания при 200° минерал превращается в беловато-серую кашицу. Полнота разложения исследуется небольшой пробой на часовом стекле. Подцепив на стеклянную палочку небольшое количество кашицы, наносят ее на часовое стекло и смачивают одной каплей воды. Если при рассмотрении в лупу не находят желтых частиц монацита, считают разложение полным. Когда разложение закончено, массу охлаждают и медленно вносят при энергичном перемешивании в 400—750 *мл* ледяной воды. Продолжая перемешивание и охлаждение, жидкость оставляют на некоторое время в спокойном состоянии и фильтруют в мерную колбу на 1 *л*. Остаток сульфатов еще раз экстрагируют в стеклянном стакане, фильтруют и переносят на фильтр, который высушивают, озоляют и остаток еще раз разлагают 10 *мл* концентрированной серной кислоты в течение 1,5 часов. Разложенную вторично массу растворяют, как прежде, и соединяют после фильтрования раствор с основным количеством раствора. Если при смешивании растворов образуется муть, она должна быть удалена вторичным фильтрованием.

Разложение протекает быстро и полно в колбе Кьельдаля кипящей серной кислотой [71, 257].

При разложении фосфатов очень важно, чтобы в конце разложения был избыток свободной серной кислоты.

Разложение бисульфатом

Так как сульфаты калия и р. з. элементов труднее растворимы, чем двойные натрий-сульфаты, разложение бисульфатом натрия более предпочтительно. С этой целью продажная соль обезвоживается осторожным нагреванием и сплавлением и после охлаждения превращается в порошок.

Разложению бисульфатом чаще всего подвергают тантало-ниобиевые минералы р. з. элементов.

По возможности тонко растертый минерал смешивают с 5—6-кратным количеством плавленного бисульфата натрия и медленно нагревают в покрытом крышкой платиновом тигле. Во время разложения, которое заканчивается в 30—40 мин., перемешивают платиновым шпателем и возмещают после частичного охлаждения испаряющуюся серную кислоту добавкой 1 *мл* концентрированной серной кислоты. Обычно разложение ведут на слабом пламени газовой горелки и лишь в конце разложения нагревают до красного

каления. Охлажденный сплав осторожно вносят в холодную воду, переносят количественно в большую круглодонную колбу, доливают водой до 2 *л* и кипятят в течение 24 час. с обратным холодильником. В результате гидролиза осаждаются ниобий, тантал и титан, кроме того, SiO_2, WO_3, SnO_2, $PbSO_4$, Sb_2O_3. Осадок фильтруют и промывают горячей водой до прекращения образования осадка при прибавлении аммиака в промывные воды. Полученный таким образом фильтрат содержит Th, Zr, Fe, Al, Ca, Mg и р. з. элементы. От кальция и магния отделяют осаждением аммиаком в присутствии хлористого аммония, фильтруют и промывают горячей водой. Осадок растворяют в возможно малом количестве кислоты и выделяют р. з. элементы (см. стр. 506) после удаления сероводородом металлов сероводородной группы и окисления железа до трехвалентного.

Отделение ниобия, тантала и титана гидролизом не всегда приводит к желаемым результатам. Зачастую осадок адсорбирует большое количество находящихся в растворе ионов. Конец гидролиза может быть определен пробой: к небольшой части раствора прибавляют 3%-ной перекиси водорода, и отсутствие окраски указывает на полноту гидролиза, отсутствие в растворе титана.

Разложение сплавлением с карбонатами щелочных металлов

Разложение р. з. минералов содой или углекислым калий-натрием [72] производится с целью определения анионобразующих элементов минерала: фосфорной кислоты, кремневой кислоты.

Разложение концентрированной соляной кислотой

Разложение концентрированной соляной кислотой применяется главным образом для силикатных минералов. Операцию проводят в течение нескольких часов при нагревании на водяной или песчаной бане. Раствор выпаривают досуха, сухой остаток дважды смачивают концентрированной соляной кислотой и испаряют досуха. Наконец, снова смачивают концентрированной соляной кислотой, разбавляют горячей водой, кремневую кислоту отфильтровывают и в фильтрате тяжелые металлы осаждают сероводородом. Избыток сероводорода удаляют кипячением, окисляют железо до трехвалентного и отделяют трехвалентные элементы от кальция и магния осаждением аммиаком [3].

Разложение плавиковой кислотой

Минералы, содержащие ниобий и тантал, легко разлагаются плавиковой кислотой уже на холоду, но для полного разложения приходится все же прибегать к длительному нагреванию. Разложение плавиковой кислотой удобно тем, что одновременно достигается отделение легкорастворимых фторидов ниобия и тантала от основной нерастворимой составной части.

Навеску минерала, растертого в очень тонкий порошок, в платиновой чашке смачивают водой и осторожно смешивают с 10 *мл* плавиковой кислоты. Реакция, протекающая сначала бурно, при дальнейшем прибавлении кислоты продолжается спокойно. Когда влито все количество кислоты, медленно нагревают и время от времени пополняют испаряющуюся плавиковую кислоту. После того как частички неразложившегося материала не будут ощущаться, содержимое чашки испаряют и сухой остаток обрабатывают водой. Затем фильтруют через платиновую или каучуковую воронку и промывают осадок водой, подкисленной плавиковой кислотой. При этом в растворе находятся в виде фторидов Nb, Ta, Ti, Zr, W, Sn, Fe и U (6), нерастворимыми остаются Th, U (4), Ca и р. з. элементы. Осадок смывают в платиновую чашку, фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку в чашке. Осадок обрабатывают серной кислотой, избыток которой удаляют испарением, растворяют в кипящей воде, отделяют тяжелые металлы сероводородом и после удаления избытка сероводорода и окисления двухвалентного железа до трехвалентного отделяют гидроокиси р. з. элементов от кальция осаждением аммиаком в присутствии хлористого аммония. Гидроокиси растворяют в достаточном количестве кислоты и выделяют р. з. элементы.

Разложение хлорированием однохлористой серой

Метод может быть использован для разложения минералов, содержащих ниобий, тантал и титан, с целью количественного определения р. з. элементов [73].

Для разложения пробу минерала, растертую в тонкий порошок, помещают в фарфоровую лодочку, которую вставляют в тугоплавкую трубку для сжигания. Один конец этой трубки оттянут, загнут и вставлен в коническую колбу с разбавленной азотной кислотой. Другой конец после введения лодочки закрывается пробкой с вставленной в нее газоподводящей трубкой, соединенной с колбой Вюрца. В колбу Вюрца заливается однохлористая сера и колба закрывается пробкой с трубкой, доходящей до дна колбы, посредством которой через слой однохлористой серы пропускается транспортирующий газ—хлор или азот.

Испарение однохлористой серы производится за счет подогрева колбы Вюрца маленьким пламенем газовой горелки. Трубка для сжигания в месте нахождения лодочки нагревается приблизительно до 300° и в конце хлорирования температура повышается до темно-красного каления. Хлорирование продолжают в течение 2—2,5 час. и охлаждают содержимое трубки в токе сухого хлористого водорода. Фарфоровую лодочку осторожно вынимают, остаток растворяют в воде, тяжелые металлы удаляют сероводородом и после отделения от кальция и магния аммиаком выделяют р. з. элементы общеизвестными методами.

ВЫДЕЛЕНИЕ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРА ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛА

Из раствора, полученного при разложении анализируемого вещества, осаждают оксалаты при нагревании избытком горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты и оставляют на 12 часов. Осадок оксалатов отфильтровывают, промывают водой, содержащей щавелевую кислоту, и переносят в чашку. Осадок, содержащий значительное количество фосфорной кислоты, растворяют в концентрированной соляной кислоте и после добавки твердой щавелевой кислоты нагревают на водяной бане. Затем сильно разбавляют, оставляют на некоторое время в спокойном состоянии и фильтруют. Промытый осадок прокаливают и растворяют в концентрированной азотной кислоте (при добавке небольшого количества дымящей). Раствор нитрата освобождают испарением от избытка кислоты и разбавляют водой. Полученный раствор может быть использован для выделения р. з. элементов в виде оксалатов или гидроокисей. В последнем случае полное удаление фосфорной кислоты особенно важно.

Полное освобождение окислов р. з. элементов от фосфорной кислоты может быть выполнено следующим образом. Раствор, полученный после разложения анализируемого вещества, по каплям вносят в насыщенный холодный раствор щавелевой кислоты при энергичном перемешивании. Оставляют на ночь, и далее поступают, как в вышеуказанной прописи. Так как фильтрат после осаждения щавелевой кислотой содержит еще р. з. элементы, его нейтрализуют аммиаком, подкисляют 1,5 *мл* концентрированной соляной кислоты на каждые 100 *мл* раствора, причем остаток р. з. элементов осаждается в виде оксалатофосфатов. Небольшой осадок оксалатофосфатов собирают на фильтре, промывают и озоляют. Сухой остаток смачивают водой, растворяют в концентрированной соляной кислоте, разбавляют, фильтруют и смешивают с избытком щавелевой кислоты. Осадок оксалатов после многочасового стояния отфильтровывают, промывают и присоединяют к основной массе. Таким образом р. з. элементы и торий отделяются от всех сопутствующих элементов. Р. з. элементы зачастую выделяют из раствора анализируемого минерала или горной породы аммиаком в присутствии хлористого аммония. Осадок отфильтровывают, переосаждают, растворяют в азотной кислоте и при концентрации 0,2—0,3 *N* азотной кислоты осаждают щавелевой кислотой. Для этого раствор доводят до 60—100 *мл*, нагревают до 700—800° и прибавляют 40—50 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Результаты определения суммы р. з. элементов в сильной степени зависят от количества железа, алюминия и урана. В этом случае рекомендуется прибавление большого избытка щавелевой кислоты, однако и этим приемом не удается достигнуть полноты осаждения или отсутствия, например, железа в осадке оксалатов [2].

При значительном содержании железа наряду с р. з. элемента-

ми рекомендуется поступать следующим образом. Раствор, содержащий элементы, образующие полуторные окислы, щелочно-земельные металлы, магний и ряд других элементов, нагревают до кипения и осаждают гидроокиси, прибавляя аммиак до появления запаха и избытка в 2—5 *мл* его 10%-ного раствора. Содержимое нагревают на водяной бане до свертывания осадка, горячим фильтруют и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, нейтрализованного аммиаком до слабого запаха. Затем осадок смывают в платиновую чашку, фильтр сжигают и золу присоединяют к главной массе осадка. Осадок в платиновой чашке обрабатывают плавиковой кислотой и выпаривают почти досуха. Фториды р. з. элементов с примесью фторида алюминия обрабатывают водой, содержащей небольшое количество плавиковой кислоты, после отстаивания фильтруют через бумажный фильтр, вложенный в покрытую парафином стеклянную воронку, и промывают водой, подкисленной плавиковой кислотой.

Осадок фторидов смывают в платиновую чашку, фильтр озоляют, золу присоединяют к главной массе фторидов и разлагают их выпариванием с серной кислотой до выделения ее паров. Выпаривание с серной кислотой лучше повторить, чтобы добиться полного удаления фтора.

Далее выливают остаток в ледяную воду, подкисляют соляной кислотой и к полученному таким образом раствору прибавляют (для уменьшения влияния на полноту осаждения) [66] аммиак до осаждения гидроокисей, приливают 40—50 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты и кипятят до растворения гидроокисей. Оксалатам р. з. элементов дают осесть, фильтруют, промывают водой, содержащей щавелевую кислоту, и, переведя оксалаты в раствор, переосаждают из азотнокислого раствора, поступая при этом как обычно [1, 2, 74].

Разделение р. з. элементов на подгруппы

Деление р. з. элементов на подгруппы, основанное на различной растворимости двойных сульфатов щелочных металлов и р. з. элементов в концентрированных растворах щелочных сульфатов, предложено в начальный период изучения свойств смесей р. з. элементов [75].

Теоретически этим методом можно разделить все р. з. элементы на три группы: легкие, средние и тяжелые. При анализах чаще всего разделяют на две группы: легкие и тяжелые р. з. элементы. Разделение можно вести сернокислым калием или натрием. При осаждении сульфатом калия скандий остается при легких р. з. элементах, при осаждении сульфатом натрия—попадает в тяжелые р. з. элементы. Иттрий и в том, и в другом случае остается с тяжелыми р. з. элементами.

Разделение производится следующим образом. Раствор хлоридов или нитратов выпаривают на водяной бане досуха и остаток

растворяют в минимальном количестве воды, подкисленной соответствующей кислотой. Если раствор содержит сульфаты, его выпаривают досуха и нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. Остаток растворяют в ледяной воде. К раствору прибавляют 200 *мл* насыщенного на холоду раствора сульфата калия или натрия и еще 5 *г* твердой порошкообразной соли. Смесь сильно перемешивают и оставляют на ночь. Кристаллический осадок сульфатов легких р. з. элементов и калия или натрия фильтруют и промывают насыщенным раствором сульфата калия или натрия. Осадок смывают горячей водой в тот же стакан и обрабатывают горячим раствором едкого натрия или раствором аммиака, чтобы перевести двойные соли в гидраты окисей. Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной или азотной кислоте. При большом содержании р. з. элементов раствор выпаривают досуха, растворяют в небольшом количестве воды и разделение повторяют.

Соединенные фильтраты при нагревании осаждают аммиаком или едким натром, осадок отмывают от сульфатов, растворяют в азотной кислоте и тяжелые р. з. элементы осаждают щавелевой кислотой при условиях, указанных на стр. 506.

Легкие р. з. элементы окончательно выделяются подобным же образом. Двойные сульфаты можно растворить в 400 *мл* воды и употребить для количественного определения церия [1,76].

Разделение может быть осуществлено и следующим образом.

Раствор хлоридов р. з. элементов, свободных от других элементов, испаряют досуха на водяной бане и растворяют сухой остаток в воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. Нагревают до 50—60°С и насыщают растертым в порошок сульфатом натрия. Оставляют на ночь и кристаллический осадок легких р. з. элементов фильтруют и промывают насыщенным раствором сульфата натрия. Из фильтрата осаждают аммиаком гидроокиси, их промывают, растворяют в азотной кислоте и осаждают при нагревании из 0,3 *N* азотнокислого раствора 50—80 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Оксалаты отфильтровывают, промывают, прокаливают и окислы тяжелых р. з. элементов взвешивают.

Легкие р. з. элементы получают по разности [77].

Метод разделения нельзя считать точным, так как часть легких р. з. элементов остается при тяжелых и, наоборот, часть тяжелых остается при легких р. з. элементах (см. стр. 204).

Количественное определение следов р. з. элементов в метеоритах и минералах

Навеска каменного метеорита или силикатного минерала берется весом в 100—160 *г*, для железного метеорита 500—650 *г*. Каменные метеориты или силикатные минералы разлагаются трехкратным испарением с плавиковой кислотой, после чего остаток переводят в сульфаты выпариванием с серной кислотой. Охлажденную и освобожденную от кремневой кислоты смесь сульфатов за-

ливают водой и для полного растворения оставляют на два дня, время от времени перемешивая. Затем фильтруют, хорошо промывают горячей водой и остаток, состоящий из сульфата кальция, переводят кипячением с концентрированным раствором соды в карбонат. Его отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком. Фильтрат от карбоната кальция также подкисляют соляной кислотой и осаждают аммиаком. Образующиеся при осаждении аммиаком гидроокиси в обоих случаях фильтруют, хорошо промывают и соединяют. Они содержат часть р. з. элементов.

Сернокислый фильтрат переосаждают 2—3 раза аммиаком в присутствии хлористого аммония, все полученные гидроокиси растворяют в соляной кислоте и из солянокислого раствора большую часть железа после окисления экстрагируют эфиром и осаждают избытком 0,1%-ного раствора едкого натрия. Бериллий и алюминий при этом растворяются, одновременно другие элементы образуют осадок гидроокисей. Этот осадок растворяют в серной кислоте, хром окисляют перекисью натрия в хромат и осаждение 0,1%-ным раствором едкого натрия повторяют. Осадок, освобожденный в основном от алюминия и хрома, растворяют в соляной кислоте и еще раз осаждают аммиаком. Полученные таким образом гидроокиси растворяют в соляной кислоте и удаляют тяжелые металлы сероводородом. Фильтрат от тяжелых металлов сероводородной группы испаряют, окисляют и соединяют с раствором гидроокисей, полученных из остатка сульфата кальция. Несмотря на то, что в растворе содержатся малые количества вещества, р. з. элементы еще сильно загрязнены. Поэтому операцию повторяют, и лишь тогда раствор содержит основную массу р. з. элементов наряду с железом, титаном и марганцем. Титан удаляется испарением с плавиковой кислотой досуха. Дальнейшая обработка заключается в обычном весовом определении в виде оксалатов.

Этим способом количественно могут быть выделены р. з. элементы при 10000-кратном разбавлении [3, 78].

Определение малых количеств р. з. элементов в силикатных горных породах

Может быть осуществлено по двум следующим методам [79].

а) Сплавляют 2 *г* породы с содой и селитрой, сплав выщелачивают водой, водную вытяжку фильтруют, остаток промывают слабым раствором соды и растворяют затем в слабой серной кислоте. Раствор обрабатывают едкой щелочью, отфильтрованный осадок смывают в платиновую чашку и выпаривают почти досуха. Прибавляют немного воды и 2—3 капли плавиковой кислоты. Немного загрязненные фториды р. з. элементов фильтруют, выпаривают с серной кислотой досуха, растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком, снова растворяют в соляной кислоте, выпаривают досуха и нагревают остаток с несколькими каплями раствора щавелевой кислоты.

б) Навеску 2 *г* породы разлагают плавиковой кислотой. Раствор разбавляют водой, подкисленной плавиковой кислотой. Осадок фторидов смывают в платиновую чашку, фильтр сжигают, золу присоединяют к фторидам и разлагают их выпариванием с серной кислотой до выделения ее паров. Остаток выливают в холодную воду, подкисляют соляной кислотой и выделяют гидроокиси аммиаком. Осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в воде, подкисленной каплей соляной кислоты, прибавляют немного ацетата аммония и затем щавелевой кислоты.

Таким путем можно определить 0,03% р. з. элементов из навески 2 *г*.

Определение р. з. элементов в костях животных

Зола в количестве 6 *кг* растворяется в кислоте, и р. з. элементы для отделения от основных количеств фосфат-иона осаждаются вместе с кальцием в виде оксалатов при pH 1,6 прибавлением насыщенного раствора щавелевой кислоты и пропусканием в раствор газообразного аммиака до перехода тимол-бляу в желтый цвет. Оксалаты отфильтровывают, промывают и прокаливают при 900—1000° до окислов. Окислы повторно растворяют в соляной кислоте и гидроокиси осаждают вновь аммиаком pH 7,5, чтобы выделить фосфаты кальция, железа и р. з. элементов. Операцию повторяют до получения оксалатов кальция и р. з. элементов, почти свободных от фосфора, оксалаты снова переводят в раствор, после добавления солей железа двукратно осаждают гидроокиси аммиаком при pH 11. Остаток гидроокисей в заключение использовался для окончательного выделения оксалатов р. з. элементов на небольшом количестве носителя—оксалата кальция. Содержание отдельных р. з. элементов в полученных в заключение оксалатах может быть установлено рентгеноспектральными методами [80].

Анализ левигита

По Замятченскому [81], навеску в 1 *г* обжигают при темно-красном калении до постоянного веса и обрабатывают водой для извлечения полученных при обжиге сульфатов. После промывания до удаления следов сульфат-иона фильтрат выпаривают досуха, сушат при 110°С и взвешивают. Таким образом определяется сумма щелочных металлов. Остаток после удаления сульфатов обрабатывают 10%-ной азотной кислотой при нагревании на кипящей водяной бане в течение 9—10 час., фильтруют и после промывания не разложившийся в азотной кислоте остаток кипятят с 10%-ным раствором соды для извлечения кремневой кислоты.

Азотнокислый раствор осаждают аммиаком для отделения полуторных окислов. Осадок тщательно промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают сумму Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 и TR_2O_3.

В другой порции раствора осадок от аммиака растворяют в 2%-ной азотной кислоте и осаждают р. з. элементы из раствора избытком щавелевой кислоты. Оксалаты отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Определение кальция, магния, щелочных металлов и бария производят обычным путем.

ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ Р. З. МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Фосфаты (монацит и ксенотим) [1]

Тонко измельченную навеску (0,5—1,0 *г*) нагревают с серной кислотой до почти полного удаления последней, так как только при этом условии достигается количественный переход фосфатов в сульфаты. Затем прибавляют дополнительно такое количество серной кислоты, чтобы после нагревания содержимое в холодном состоянии могло быть вылито. Полученную массу в холодном состоянии вливают в ледяную воду и остаток смывают той же водой. Точно таким же образом можно перевести пробу в раствор сплавлением с кислым сернокислым калием или натрием.

Нерастворимый осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Кремневую кислоту удаляют выпариванием с плавиковой кислотой, причем остаток фторидов переводят нагреванием с серной кислотой в сульфаты и последние сильным прокаливанием—в окислы. Потеря в весе дает количество кремневой кислоты. Остаток от кремневой кислоты сплавляют с бисульфатом калия или длительно нагревают с серной кислотой. Если полученный с бисульфатом или растворенный в серной кислоте остаток в ледяной воде растворяется не полностью, то нерастворимую часть, которая является танталовой или ниобиевой кислотой, отфильтровывают, промывают и присоединяют к фильтрату от кремневой кислоты. Соединенные фильтраты насыщают на холоду сероводородом, причем осаждаются сульфиды металлов сероводородной группы, которые захватывают титановую кислоту. Сульфидам позволяют осесть, отфильтровывают, и фильтрат, освобожденный от сероводорода кипячением, после окисления железа до трехвалентного нейтрализуют аммиаком. Создают кислотность 0,3 *N* по отношению к азотной кислоте и, нагрев раствор до 80°, осаждают сумму р. з. элементов и тория 50 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Оставляют в течение нескольких часов на водяной бане и позволяют полностью охладиться в течение ночи. Осадок выпавших оксалатов отфильтровывают, промывают водой, подкисленной щавелевой кислотой, прокаливают и взвешивают сумму окислов р. з. элементов и тория. Разделение р. з. элементов и тория указано на стр. 516, разделение на подгруппы — на стр. 616 и определение церия — на стр. 551.

Фильтрат от осадка суммы р. з. элементов и тория выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевой кислоты, разбавля-

ют водой и осаждают аммиаком фосфаты полуторных окислов и кальция. Осадок прокаливают, дважды сплавляют с содой, выщелачивают водой и промывают слабым раствором соды.

В водную вытяжку переходит фосфорная кислота и алюминий. Раствор подкисляют азотной кислотой, прибавляют небольшой избыток аммиака, образующийся остаток отфильтровывают, переосаждают для очистки от солей щелочных металлов, прокаливают в виде $AlPO_4$.

Остаток от водной вытяжки растворяют в соляной кислоте, отделяют аммиаком железо и титан от кальция и определяют их обычными методами.

Фосфорная кислота определяется из отдельной навески сплавлением с содой. Сплав выщелачивают водой и повторяют операцию два или три раза. Водную вытяжку подкисляют азотной кислотой, в случае наличия кремнезема отделяют его выпариванием с плавиковой кислотой, осаждают фосфорную кислоту молибденовокислым аммонием и переосаждают магнезиальной смесью, взвешивая $Mg_2P_2O_7$ [1,76].

Разложение монацита можно проводить сплавлением с кислым фторидом калия с последующей обработкой сплава водой и кипячением с серной кислотой [254].

Торий и лантаниды в монаците могут быть определены также следующим образом. Навеску монацита, измельченную до 120 *меш*, обрабатывают 40 *мл* 70%-ной хлорной кислоты при кипячении с обратным холодильником, охлаждают, прибавляют к смеси 80 *мл* воды и 20 *мл* концентрированной соляной кислоты, 4 *г* солянокислого гидразина, нагревают до кипения, оставляют на кипящей водяной бане в течение часа. Затем охлаждают, фильтруют, остаток промывают 120 *мл* разбавленной соляной кислоты (1:3) и разбавляют до 500 *мл*.

К аликвотной части в 50 *мл* прибавляют концентрированного раствора аммиака по крезоловому красному до pH 1,8 и 4 *мл* концентрированной азотной кислоты, разбавляют до 100 *мл* и при кипячении вводят 5 *г* оксалата аммония. Осадок отфильтровывают, промывают раствором 30 *г* оксалата аммония в 1 *л* 0,48 *N* азотной кислоты, обрабатывают 20 *мл* концентрированной азотной и 5 *мл* хлорной кислот и выпаривают до паров хлорной кислоты. Разбавляют 90 *мл* воды, вторично осаждают и обрабатывают осадок.

Раствор солей тория и р. з. элементов разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 2 *г* бензойной кислоты и нагревают до кипения. Затем нейтрализуют аммиаком до перехода окраски крезолового красного в желтую, фильтруют и в фильтрате определяют лантаниды. Осадок бензоата тория промывают кипящим раствором бензойной кислоты (10 *г* в литре кипящей воды, доведенной концентрированной соляной кислотой до перехода окраски крезолового красного в желтую), прокаливают и взвешивают в виде двуокиси. В фильтрате, соединенном с промывными водами, осаждают гидроокиси р. з. элемен-

тов, отфильтровывают их, промывают раствором бензоата аммония и прокаливают при 1000° [253].

Анализ малых количеств монацита

Обычно небольшую навеску монацита разлагают в течение 20—30 мин. смесью концентрированных серной и азотной кислот. После удаления кремневой кислоты определяют фосфорную кислоту в виде гетерополифосфоромолибденовокислого аммония и избыток молибдена удаляют пропусканием сероводорода. Железо, алюминий, торий и р. з. элементы отделяют от урана, кальция и магния аммиаком в присутствии гидроксиламинхлорида. В фильтрате от аммиака и гидроксиламинхлорида уран определяют с помощью о-оксихинолина, кальций в виде пикрата и магний с помощью о-оксихинолина. Осадок гидроокисей растворяют в горячей азотной кислоте (1:5) и выделяют торий и р. з. элементы в виде оксалатов. Фильтрат испаряют досуха и нагреванием до 200° разлагают щавелевую кислоту. Затем в остатке разделяют железо и алюминий. Для разделения тория и р. з. элементов оксалаты превращают в нитраты и торий многократно переосаждают в виде гидропероксида тория с азотнокислым аммонием и перекисью водорода [82].

Силикаты (церит, ортит)

Навеску в 0,5—1,0 *г* разлагают соляной или серной кислотой, выпаривают досуха, отделяют кремневую кислоту, взвешивают ее и выпаривают с плавиковой и серной кислотами. Остаток сплавляют с бисульфатом калия и присоединяют к фильтрату от кремневой кислоты. Р. з. элементы, уран, торий, полуторные окислы и другие элементы отделяют аммиаком от кальция и магния. Осадок промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония, нейтрализованным аммиаком до слабого запаха. Если осадок проходит через фильтр и фильтрат — мутный, то полезно прибавить несколько капель 3%-ной перекиси водорода, так как при этом происходит быстрое свертывание осадка. Для проверки фильтрат сгущают и при выделении добавочного осадка гидроокиси алюминия его отфильтровывают, переосаждают и присоединяют к основному количеству.

В фильтрате после осаждения аммиаком гидроокисей полуторных окислов кальций и магний определяют обычными методами.

Осадок от аммиака растворяют в азотной кислоте, избыток кислоты удаляют выпариванием и при концентрации кислоты 0,3 *N* и температуре 80° осаждают р. з. элементы и торий постепенным прибавлением при перемешивании 50 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты. Объем раствора перед осаждением не должен превышать 100 *мл*. Его оставляют на ночь в теплом месте, и осадок оксалатов отфильтровывают и промывают водой, подкисленной щавелевой кислотой.

Фильтрат оставляют и, если при дальнейшем стоянии выделяется осадок, его присоединяют к основному (для того, чтобы убедиться в полноте осаждения в присутствии значительных количеств железа, полезно оставлять фильтрат на сутки).

Щавелевокислый фильтрат выпаривают с азотной кислотой, сухой остаток снова обрабатывают азотной кислотой и выпаривание повторяют, чтобы полностью разрушить щавелевую кислоту, так как она препятствует полному осаждению железа и алюминия. Далее продолжают анализ обычным порядком [1].

Фторокарбонаты (паризит, бастнезит) и фторсодержащие силикаты

Навеску в 0,5 — 1*г* разлагают в платиновой чашке с соляной кислотой и фильтруют. Фильтрат выпаривают с серной кислотой до появления густых паров. Растворяют остаток в холодной воде, подкисленной соляной кислотой. При наличии значительных количеств кальция осаждение аммиаком лучше повторять несколько раз, так как сернокислый кальций вследствие плохой растворимости заметно увлекается осадком от аммиака. В остальном путь анализа аналогичен анализу силикатов.

Определение кремнезема во фторсодержащих силикатах удобнее производить по методу, предложенному Тищенко и Райнес [212], согласно которому обрабатывают навеску кипящим раствором хлорной и соляной кислоты, насыщенных борной кислотой. Нерастворимый остаток после обработки кислотами сплавляют с содой или, если порода разлагается соляной кислотой и кремнезем не содержит большого количества примесей, прокаливают его, взвешивают и проверяют с плавиковой и серной кислотами [1].

Титанаты (ловчоррит и ринколит), ниоботанталаты и титанониобаты (лопарит, фергюсонит, эвксенит, самарскит, бломстрандин и другие)

Навеску 0,5—1 *г* в платиновой чашке смачивают водой и постепенно приливают 10—15 *мл* плавиковой кислоты. Разложение для большинства минералов протекает легко и быстро на холоду, лишь в отдельных случаях (фергюсонит) необходимо подогревание, чтобы вызвать начало реакции.

При этом следует иметь в виду, что фтористый титан летуч и поэтому могут иметь место его потери. Раствор разбавляют водой и фильтруют через платиновую, эбонитовую или стеклянную парафинированную воронку. Осадок слизистый и забивает фильтр, раствор фильтруется медленно. Для ускорения фильтрования рекомендуется содержимое чашки выпаривать досуха, смочить несколькими *мл* плавиковой кислоты, разбавить водой, некоторое время выдержать на водяной бане, охладить и затем фильтровать. В этом

случае осадок фильтруется хорошо, но всегда загрязнен титаном, марганцем и железом, поэтому следует все же предпочесть медленное фильтрование выпариванию досуха. Полученный фильтрат I выпаривают с серной кислотой до густых паров, отгоняют большую часть серной кислоты, разбавляют водой до 400 *мл*, прибавляют немного сернокислого натрия и кипятят в течение 30 мин. Осадок состоит из ниобия, тантала и почти всего титана. Его отфильтровывают и получают фильтрат II.

Осадок фторидов металлов, содержащий р. з. элементы, торий, свинец, четырехвалентный уран и щелочноземельные металлы, смывают в ту же чашку, где производилось разложение, фильтр сжигают в платиновой спирали и золу присоединяют к остальной массе. Содержимое чашки выпаривают с серной кислотой до белых паров, разбавляют водой и отфильтровывают сульфат свинца, который растворяют в ацетате аммония или соляной кислоте и осаждают сероводородом; фильтрат после удаления сероводорода кипячением присоединяют к общему раствору. Свинец переводят в сернокислый и определяют по одному из способов определения свинца. В растворе от свинца р. з. элементы и уран дважды переосаждают аммиаком, не содержащим углекислоты, фильтруют и в фильтре определяют кальций и стронций. Осадок гидроокисей от аммиака растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха и снова обрабатывают плавиковой кислотой. В некоторых случаях необходимо дважды переосаждать аммиаком, чтобы полностью отделить кальций. Осадок вторичных фторидов отфильтровывают и фильтрат, содержащий уран, присоединяют к фильтрату II. Если обнаружена неполнота разложения минерала и отмывание осадка первоначальных фторидов от растворимых солей, то правильнее этот фильтрат присоединить к фильтрату I.

Отделение урана может быть проведено и иначе [213]. Первый осадок фторидов металлов выпаривают с азотной кислотой до окисления урана и затем опять обрабатывают плавиковой кислотой, фильтруют и тем самым отделяют уран. Далее выпариванием с серной кислотой отделяют свинец и в фильтрате от свинца р. з. элементы осаждают аммиаком. В растворе остаются щелочноземельные металлы. Несмотря на то, что последний вариант прост, для некоторых минералов (фергюсонит) он не дает положительных результатов.

Вторичный осадок фторидов смывают в ту же чашку, где производилось разложение, фильтр сжигают, золу присоединяют к остальной массе и выпаривают с серной кислотой до ее паров. Раствор сильно разбавляют и осаждают оксалаты щавелевой кислотой. При осаждении щавелевой кислотой раствор должен быть слабокислым или почти нейтральным. Кроме того, очень важно также, чтобы раствор был свободен от аммонийных солей или содержал их минимальное количество: аммонийные соли влияют на габитус осадка, в их присутствии осадок мелкий, долго не осаждается и проходит через плотный фильтр, без аммонийных солей

он крупнозернистый, прекрасно оседает на дно и хорошо фильтруется [83].

Фильтрат, соединенный с раствором, содержащим уран при вторичном осаждении фторидов, дважды осаждают аммиаком в присутствии хлористого аммония полуторные окислы и уран с остатком титана. В фильтрате от аммиака определяют марганец, кальций и магний.

Осадок гидроокисей от аммиака растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком и углекислым аммонием, нагревают для разрушения бикарбоната железа, фильтруют и переосаждают. В результате этих операций в осадке содержится железо, алюминий и титан, в растворе—уран. Раствор, содержащий уран, сгущают для удаления большей части карбоната аммония, и основная часть урана выпадает. Раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят до полного удаления углекислоты и осаждают уран аммиаком или в виде фосфата. Осадок алюминия, железа и титана растворяют в соляной кислоте, прибавляют винной кислоты и отделяют железо в виде сернистого железа. Разделение алюминия и титана в фильтрате проводят по одному из двух методов.

а) При небольшом содержании алюминия и титана раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют избыток уксуснокислого и хлористого аммония и осаждают при кипячении свежеприготовленным 2%-ным раствором таннина. Осадок прокаливают, сплавляют с содой, выщелачивают водой и промывают слабым раствором соды, сплавление повторяют, если осадка много.

б) Виннокислый раствор выпаривают с серной кислотой и разрушают винную кислоту азотной кислотой. Титан и алюминий из раствора осаждают аммиаком и разделяют, как указано при а).

Осадок тантала, ниобия и титана прокаливают, взвешивают, сплавляют с кислым сернокислым калием, сплав растворяют в концентрированном растворе оксалата аммония и отделяют ниобий и тантал от титана щавелевосалициловым методом. При малом содержании титана удобно определять его колориметрически [1].

Лопаритовые концентраты успешно могут быть проанализированы по следующему ускоренному методу. Навеску 0,5 *г* концентрата, растертого в тонкий порошок, в платиновой чашке обливают 10—15 *мл* плавиковой кислоты и оставляют на 20—30 мин., помешивая платиновым шпателем. Затем охлаждают, приливают 10 *мл* серной кислоты (1,84) и выпаривают до паров серного ангидрида. Охлаждают, добавляют 2—3 *мл* воды и снова выпаривают до густых паров. Смывают в стакан 100 *мл* 20%-ной серной кислоты и нагревают до полного растворения сульфатов. Прибавляют 5 *г* нитрата аммония и осаждают аммиаком. Гидроокиси отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей нитрат аммония и аммиак. Осадок гидроокисей растворяют в той же кислоте и переосаждают. Аммиачные фильтраты соединяют и сохраняют для определения кальция в виде оксалата.

Отфильтрованные и промытые гидроокиси переносят вместе с

фильтратом в стакан, обрабатывают 150 *мл* горячего 4%-ного раствора щавелевой кислоты с 3 *мл* соляной кислоты (1:1), нагревают до кипения и оставляют на 12 час. Осадок оксалатов отфильтровывают, тщательно промывают 0,5%-ной щавелевой кислотой сначала декантацией (5—6 раз), переносят осадок на фильтр и промывают еще 10—15 раз. Осадок оксалатов сушат, сжигают, прокаливают и взвешивают.

Щавелевокислый фильтрат и промывные воды упаривают на водяной бане до 250 *мл*, приливают 25 *мл* серной кислоты (1,8), охлаждают до 10° и осаждают ниобий и тантал 100—200 *мл* 6%-ного раствора купферона, прибавляя последний небольшими порциями при сильном перемешивании в течение 20—30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают вначале холодной 1%-ной серной кислотой, потом водой. Фильтрат идет для определения алюминия. Фильтр с осадком отжимают и оставляют сохнуть при комнатной температуре в течение 12—18 час., затем переносят во взвешенный фарфоровый тигель и, осторожно нагревая сверху пламенем горелки, сжигают и прокаливают в муфельной печи при 900—1000° до постоянного веса. Осадок состоит из суммы окислов тантала, ниобия, титана и железа.

Для определения суммы пятиокисей ниобия и тантала осадок переносят в 5—10 *мл* плавиковой и 3 *мл* серной кислоты (1,8). Выпаривают до полного удаления фтора и смывают содержимое чашки в стакан 100 *мл* 1%-ного водного раствора таннина, кипятят и оставляют на 4—5 час. Осадок отфильтровывают, промывают 0,5%-ным раствором таннина в 1%-ной серной кислоте.

Фильтр с осадком помещают в платиновую чашку, сушат, сжигают и повторяют обработку таннином. Отфильтрованный и промытый осадок ниобия и тантала сушат, сжигают и прокаливают до постоянного веса. Они обычно содержат еще незначительное количество двуокиси титана, которую определяют колориметрически. Для этого осадок пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с 1—2 *г* пиросульфата калия, сплав растворяют в 10 *мл* 4%-ного раствора оксалата аммония и 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Раствор переносят в мерную колбу на 100 *мл*, смывают и доливают до метки раствором оксалата аммония. В зависимости от концентрации отбирают пипеткой 5—20 *мл* и переносят в градуированный цилиндр на 50 *мл* для колориметрирования, прибавляют 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода, доливают до метки 5%-ным раствором серной кислоты и перемешивают. В другой цилиндр прибавляют аналогичные количества реактивов и 5%-ной серной кислоты, оставив несколько *мл* пустого пространства до метки и титруют из микробюретки стандартным раствором сульфата титана (1 *мл* содержит 0,1 *мг* TiO_2) до одинаковой окраски с испытуемым раствором. Количество двуокиси титана вычитают из смеси пятиокисей и получают сумму пятиокисей тантала и ниобия. Определив содержание железа из отдельной навески по Циммерман-Рейгардту, рассчитывают содержание титана по разности [84].

Определение алюминия производится в фильтрате после осаждения купфероном. Его нейтрализуют аммиаком по бумажке конго, приливают 15—20 *мл* раствора 5%-ного оксихинолина в 2 *N* уксусной кислоте, затем прибавляют еще 15—20 *мл* аммиака (1:1) и хорошо перемешивают. Оставляют на 3—4 часа, фильтруют, промывают холодной водой, сушат, сжигают и сплавляют с 2—3 *г* пиросульфата калия. Сплав выщелачивают 5%-ной соляной кислотой, прибавляют 2 *г* нитрата аммония и осаждают аммиаком. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, промывают, сушат, сжигают и прокаливают до постоянного веса.

Содержание железа, тантала, кремния и щелочных металлов определяется из отдельных навесок.

Схема анализа самарскита

Навеску в 1 *г* обрабатывают пятью отдельными порциями плавиковой кислоты. Остаток *А* содержит р. з. элементы, торий, уран (4), Ca и Mg, раствор *В* содержит Nb, Ta, Ti, U(6) и Mn. Остаток *А* испаряют с серной кислотой и обрабатывают смесью соляной кислоты и перекиси водорода до растворения всех сульфатов р. з. элементов. Разрушают перекись водорода кипячением, нейтрализуют аммиаком и насыщают сероводородом. В результате получается осадок *С*, который отфильтровывают, и фильтрат *Д*. Предположительно осадок *С* может содержать сульфиды свинца и олова, его обрабатывают многосернистым аммонием и свинец определяют в виде сульфата, а олово в виде двуокиси. В фильтрате *Д* окисляют сероводород обработкой бромом и осаждают р. з. элементы, торий и уран аммиаком. В фильтрате от них кальций и магний определяют обычным порядком. Осадок от аммиака растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и осаждают р. з. элементы и торий при кипячении щавелевой кислоты. Осадок оксалатов *Е* прокаливают и сохраняют. Разрушают щавелевую кислоту в фильтрате от осадка *Е* нагреванием с азотной кислотой. Осаждают уран аммиаком, озоляют и взвешивают после прокаливания в виде UO_2 или U_3O_8. Осадок *Е* сплавляют с содой, сплав растворяют в азотной кислоте, нейтрализуют аммиаком до слабо кислой реакции и осаждают торий m-нитробензойной кислотой и взвешивают в виде двуокиси. В фильтрате от тория р. з. элементы осаждают аммиаком, осадок фильтруют и прокаливают. Сплавляют с содой, сплав растворяют в соляной кислоте, если нужно, операцию повторяют, испаряют с солянокислый раствор с серной кислотой и окисляют церий церисульфатом аммония. Прибавляют кислого титрованного раствора перекиси водорода, избыток ее титруют перманганатом. Рассчитывают процент Ce_2O_3 и определяют Y_2O_3 и Er_2O_3 по разности. Фильтрат *В* смешивают с серной кислотой, железо (3) восстанавливают током сернистого газа и, прибавив ацетата аммония, кипятят до получения осадка гидроокиси циркония и ниобиевой и танталовой кислот, который фильтруют и прокаливают. В фильтрате

определяют сумму железа и марганца и железо, а марганец — по разности. Растворяют осадок ниобия, тантала и циркония в плавиковой кислоте, прибавляют немного хлористого калия и осадок гептафторотанталата калия отфильтровывают. Его испаряют с серной кислотой, осаждают аммиаком, сжигают и взвешивают в виде Ta_2O_5. Фильтрат от гептафторотанталата калия также испаряют с серной кислотой и определяют титан колориметрически с перекисью водорода. Далее определяют цирконий и, наконец, ниобий по разности [1, 85].

Определение в апатитах и фосфоритах

По Борнеман-Старынкевич [86], навеску в 3—5 *г* растворяют в азотной кислоте, отфильтровывают нерастворимый остаток, нейтрализуют избыток кислоты аммиаком и при концентрации азотной кислоты 0,3 *N* осаждают р. з. элементы с частью кальция щавелевой кислотой. Этим достигается отделение от большей части фосфорной кислоты. Осадок оставляют на ночь в тепле, фильтруют, промывают водой, подкисленной щавелевой кислотой, прокаливают, растворяют в азотной кислоте и дважды осаждают аммиаком. Для окончательной очистки растворяют в азотной кислоте и еще раз осаждают щавелевой кислотой. Полученный осадок оксалатов промывают, прокаливают и взвешивают.

Определение малых количеств в фосфоритах

Навеску анализируемого вещества, содержащую менее 0,1 *г* окислов р. з. элементов, растворяют в 25 *мл* азотной кислоты (1,15) и добавляют к полученному раствору 60 *мл* воды и 40 *мл* 34%-ного раствора азотнокислого аммония. Смесь нагревают до 80° и приливают к ней молибденового реактива (50 *г* сульфата аммония, 150 *г* молибдата аммония и 450 *г* концентрированной азотной кислоты в литре раствора) до появления желтого осадка, оставляют в спокойном состоянии 30 мин., разбавляют до 500 *мл*., фильтруют и в 250 *мл* фильтрата осаждают гидроокиси р. з. элементов аммиаком. Осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают аммиачной водой, растворяют в разбавленной соляной кислоте (2:1) и раствор хлоридов выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1—2 *мл* концентрированной соляной кислоты, раствор разбавляют до 500 *мл*, нагревают до кипения и прибавляют 50 *мл* горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты. Все содержимое оставляют на водяной бане в течение 30 мин. и через 12 часов отфильтровывают, промывают 2—3 порциями (по 15 *мл*) раствора щавелевой кислоты, подкисленной соляной кислотой, растворяют в нескольких *мл* концентрированной соляной кислоты, вливают этот раствор в 100 *мл* горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты и 70 *мл* горячей воды. Смесь кипятят, оставляют в течение 30 мин. на водяной бане

и через 12 часов фильтруют, осадок промывают и прокаливают при 600° до постоянного веса. Он содержит р. з. элементы и торий.

Для поправки на избыточный кислород окислы растворяют в соляной кислоте и определяют его иодометрическим методом [246].

По комбинированному спектральному и химическому анализу малых количеств р. з. элементов и тория в фосфатах навеску в 2 *г* прокаливают в платиновой чашке и после охлаждения остаток растворяют в 10 *мл* азотной кислоты (1:1), 3 *мл* хлорной кислоты, смешанной с 5 *мл* плавиковой кислоты, и выпаривают сначала на водяной бане, затем на электроплитке до обильных белых паров. Содержимое чашки переносят в стакан с 20 *мл* соляной кислоты, прибавляют несколько капель 30%-ной перекиси водорода и нагревают. Нерастворенный остаток отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают соляной кислотой (1:1) и выбрасывают. Фильтрат помещают в делительную воронку, смывая стакан соляной кислотой (1:1).

Водный слой после двухкратной экстракции (по 20 *мл*) этиловым эфиром выпаривают до 20 *мл* прибавляют несколько капель 30%-ной перекиси водорода для связывания титана, разбавляют до 400 *мл*, приливают раствор 2 *г* оксалата аммония и раствором аммиака доводят его pH до 3. Осадок оксалатов после 1 часа отстаивания отфильтровывают и промывают 0,1%-ным раствором оксалата аммония. Фильтрат с осадком осторожно обугливают и прокаливают в муфельной печи при 900—1000°.

После охлаждения окислы растворяют в смеси азотной кислоты и перекиси водорода и повторяют операцию осаждения оксалатов, которые прокаливают до окислов и снова переводят точно также в раствор. Раствор переносят в стакан, при необходимости нагревают до 50 *мл*, прибавляют 10 *мл* раствора нитрата алюминия (0,005 *г/мл* окиси алюминия), несколько капель фенолфталеина и раствора аммиака до появления окраски. Затем прибавляют 2 *мл* аммиака, нагревают на водяной бане до коагуляции, добавляют бумажной массы, фильтруют и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония. Переносят во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при 1000°.

Далее осадок исследуют спектральным анализом [247].

Определение в глиноземистых породах

По Книпович и Бояршиновой [8], навеску в 2—3 *г* обрабатывают в платиновой чашке плавиковой кислотой, избыток кислоты удаляют выпариванием, разбавляют водой и фильтруют с помощью стеклянной воронки, покрытой сплавом воска с асфальтом. Осадок фторидов р. з. элементов и кальция, загрязненный железом и алюминием, смывают обратно в ту же чашку и удаляют фтористый водород выпариванием с серной кислотой до прекращения его паров. Фильтр с незначительным количеством приставшего к нему осадка смачивают несколькими каплями концентрированной сер-

ной кислоты, осторожно озоляют и присоединяют к основному количеству. Остаток после удаления избытка серной кислоты растворяют в воде. К раствору (полное растворение солей не обязательно) прибавляют концентрированного раствора (можно кусками) едкого калия или натрия до сильно щелочной реакции. Раствор с осадком нагревают на водяной бане до полного отстаивания, фильтруют и слегка промывают слабым раствором щелочи, осадок растворяют в соляной кислоте и отделяют р. з. элементы от кальция аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония на холоду, так как он заметно растворим в горячих растворах аммонийных солей.

Осадок растворяют на фильтре в азотной кислоте, прибавив перекиси водорода, разбавляют водой и осаждают р. з. элементы щавелевой кислотой.

В циртолите и цирконе (циркониевых минералах).

По Книпович и Бояршиновой [8], циртолит разлагается смесью плавиковой и серной кислот, осадок растворяют в соляной кислоте, раствор нейтрализуют аммиаком и отделяют р. з. элементы щавелевой кислотой и щавелевокислым аммонием (см. стр. 506).

Минерал может быть разложен плавиковой кислотой, осадок фторидов переведен в сульфаты, раствор обработан аммиаком и осадок гидроокисей растворен в азотной кислоте. Затем избыток кислоты удаляют выпариванием и р. з. элементы осаждают щавелевой кислотой.

Циркон может быть разложен сплавлением с едким калием и перекисью натрия и р. з. элементы выделены щавелевой кислотой и щавелевокислым аммонием без отделения циркония.

Разложение циркона может быть произведено сплавлением с кислым фторидом калия, сплав выщелочен водой и р. з. элементы выделены из осадка, как при циртолите.

Определение в морских осадках

Определение р. з. элементов в морских осадках, по Остроумову, Астанину и Шохор [249], может быть выполнено в виде оксалатов при использовании иона кальция в качестве соосадителя [250].

Определение р. з. элементов в граните, по Кузнецову [360].

Навеску в 1 *г* тонко измельченного гранита в платиновой чашке смачивают водой, 1—2 *мл* серной кислоты (1:1), 10 *мл* плавиковой кислоты и нагревают на водяной бане. Обработку плавиковой кислотой повторяют 2—3 раза. Избыток серной кислоты удаляют нагреванием на песчаной бане, к сухому остатку прибавляют 5—6 *мл* 6 *N* соляной кислоты, закрывают стеклом и нагревают до кипения, прибавляют 25 *мл* воды и снова доводят до кипения. Содержимое чашки переносят в стакан на 200 *мл*, споласкивают чашку 70 *мл* горячей воды, прибавляют 10 *мг* нитрата тория (полученного

экстракцией метилэтилкетоном из азотнокислого раствора, содержащего 75 *г* нитрата аммония и 2 *мл* конц. азотной кислоты в 50 *мл* воды) и нагревают до кипения. К кипящему раствору прибавляют 25 *мл* горячего раствора щавелевой кислоты и оставляют на ночь.

Осадок оксалата тория отфильтровывают через фильтр, смоченный промывным раствором (25 *г* щавелевой кислоты, 50 *мл* 6 *N* соляной кислоты в 1000 *мл* воды), промывают осадок на фильтре тем же раствором и вместе с фильтром переносят его в стакан на 100 *мл*. Прибавляют 5 *мл* хлорной кислоты и по 10 *мл* соляной и азотной кислот, накрывают часовым стеклом, нагревают на песчаной бане до появления паров хлорной кислоты и еще в течение 10—15 мин. Операция выпаривания обычно длится около 30—40 мин., объем раствора должен быть не более 2—3 *мл*, но не досуха. К остатку добавляют 25 *мл* воды, нагревают в течение 5—10 мин., охлаждают и смывают 170 *мл* воды в стакан на 250 *мл*. К 200 *мл* раствора прибавляют 10 капель 0,05%-ного водного раствора метилвиолета и доводят кислотность до 0,1 *N* с помощью раствора аммиака (1:1). Кислотность раствора контролируют по окраске метилвиолета в 0,1 *N* соляной кислоте, налитой в другой стакан. Затем нагревают 30 мин. на водяной бане, прибавляют 6 *мл* раствора лакового алого С и оставляют стоять в течение 2 час. на столе. Осадок отфильтровывают через фильтр, смоченный промывным раствором (1000 *мл* 0,1 *N* соляной кислоты и 3 *мл* 2%-ного водного раствора лакового алого С) и промывают несколько раз этим же промывным раствором.

В результате торий оказывается с осадком на фильтре, а р. з. элементы в фильтрате. К фильтрату добавляют 10 *мл* раствора таннина (10 *мг/мл*, хранение не более 3—4 дней) и при перемешивании по каплям 25 *мл* 1%-ного водного раствора метилвиолета. Черный осадок, который содержит цирконий, титан и около 1% р. з. элементов, отфильтровывают через фильтр, смоченный промывным раствором (1000 *мл* 0,1 *N* соляной кислоты с 3 *мл* 1%-ного водного раствора метилвиолета), первые порции фильтрата возвращают для повторного фильтрования. Осадок промывают тем же промывным раствором 3—4 раза.

Для окончательного соосаждения р. з. элементов к фильтрату прибавляют 5 *мл* 2%-ного раствора лакового алого С, 2—2,5 *мл* концентрированного раствора аммиака, 5 *мл* 25%-ного водного раствора уротропина и по каплям 25 *мл* 1%-ного раствора метилвиолета. Через $^1/_2$ часа осадок отфильтровывают через фильтр, смоченный промывным раствором (1000 *мл* воды с 3 *мл* 1%-ного раствора метилвиолета), которым осадок на фильтре промывают 3—4 раза. Затем осадок с фильтром подсушивают, переносят в тигель, смачивают несколькими каплями насыщенного раствора хлористого аммония, прибавляют несколько капель серной кислоты (1:1), обугливают и медленно озоляют в муфельной печи при 500°С. Остаток содержит 80—90% р. з. элементов от содержания их в исходном веществе.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Радиоактивационный метод

Радиоактивационный метод определения р. з. элементов основан на применении медленных нейтронов. Он может быть использован в виде двух вариантов — активационного и абсорбционного методов. Для осуществления обоих разновидностей метода, чтобы достичь наивысшей чувствительности, необходимы интенсивные нейтронные источники: ядерный реактор, циклотрон и прочие, а для абсорбционного метода — сложные технические приспособления (например, селекторы скорости с электронным вспомогательным оборудованием). Для р. з. элементов, которые обладают эффективными сечениями захвата, вполне достаточны простые средства — источники нейтронов типа радий-бериллиевого или полоний-бериллиевого источника. Преимуществом метода является то, что в ряде систем количественное определение может быть проведено без разрушения исследуемого образца.

Активационный метод

Принцип активационного метода. При числе атомов одного р. з. элемента N, которые составляют поверхностный слой, в течение времени t, достаточного для получения измеряемой активности за счет захвата нейтронов, производят облучение медленными нейтронами. В результате облучения образец приобретает активность, которая связана со многими переменными следующим выражением:

$$A_p = P_н \sigma_a N (1 - e^{-\lambda t}),$$

где A_p — число распадов в 1 сек., $P_н$ — поток нейтронов на 2 *см*^{2} в сек., σ_a — сечение активизации на атом в квадратных сантиметрах, t — время в сек. и $\lambda = \frac{0{,}693}{T}$ — постоянная распада (T—период полураспада) и N—число облучаемых атомов.

Определение европия в самарии [350]. Навеску окислов (0,1 *г*) отвешивают на плексигласовых тарелочках (d—20 *мм*) и при толщине слоя 30 *мг/см*^{2} облучают в течение 24 часов радий-бериллиевым (500 *мг* Ra) источником нейтронов. Определение вполне возможно даже при облучении радий-бериллиевым источником (25 *мг* Ra), заключенным в парафиновый блок, с потоком тепловых нейтронов ~ 100 на 1 *см*^{2}/*сек.* [352]. Облучение производится для короткоживущих изотопов до насыщения, для долгоживущих— в течение времени, равного периоду полураспада.

В результате облучения практически образуется смесь изотопов Sm^{153}, Sm^{155} и Eu^{152} с периодами полураспада 1,96 дня, 23,5 мин. и 9,2 часа, из которых Sm^{155} не имеет значения. Однако, учитывая некоторое влияние этого изотопа на результаты, измерения сле-

дует производить через 2 часа после окончания облучения. Затем помещают облученный препарат в свинцовый домик и измеряют β-активность с помощью установки типа Б с алюминиевым счетчиком Б-1 при поглощении β-активности Sm^{153} алюминиевой фольгой толщиной 213 *мг/см²* и, учитывая поглощение стенками счетчика, общая эффективная толщина алюминиевого поглотителя составит 260 *мг/см²*.

В качестве стандарта используют смеси чистых европия и самария, которые аналогично анализируемым пробам подвергают облучению в течение 24 часов и при одинаковых условиях измеряют их β-активность. В пределах 0—10% европия в самарии найденная активность пропорциональна содержанию европия. При больших содержаниях европия наблюдается небольшое отклонение от этой пропорциональности.

Следует подчеркнуть, что при выполнении определения необходимо стандартизировать все операции и использовать анализируемые образцы в виде одного и того же вида соединений.

Определение диспрозия в тяжелых р. з. элементах без гадолиния [350]. Определение основано на образовании Dy^{165} при коротком времени облучения, так как он обладает значительно большим сечением активации (~ 1014 барнов) по сравнению с другими соседними по ряду р. з. элементами (60—130 барна). Облучение пробы (0,1 *г*) и стандартных смесей диспрозия с иттрием проводят так же, как при определении европия в самарии, в течение 1 часа, затем измеряют активность проб и стандартов (для облучения возможно применение радий-бериллиевого источника с 25 *мг* и с потоком нейтронов —100 частиц н/*см².сек*. Установлено, что этим методом можно определить изменение концентрации диспрозия в 0,2%.

Определение диспрозия в окиси гольмия [351]. Образцы облучают потоком нейтронов 2.10^{12} частиц/*см²/сек*., в течение 20 сек.—5 мин. и активность пробы сравнивают с активностью эталона. В тех случаях, когда активность образцов и эталона большая, прибегают к разбавлению до содержания приблизительно 10^{-3} *г* окислов гольмия и диспрозия в 0,1 *г* смеси или раствора. Разбавление производят многократным растиранием в ступке окислов с сахарозой или растворением окислов в азотной кислоте с последующим разбавлением водой. При измерении активности раствора лучше использовать жидкостные счетчики или после выпаривания раствора в алюминиевой тарелочке — счетчик Гейгера-Мюллера.

Определение диспрозия в тяжелых р. з. элементах в присутствии гадолиния [350]. Метод основан на активации диспрозия нейтронами с энергией 1—10 *эв*, по отношению к которым диспрозий обладает большим сечением резонансного поглощения, т. е. на использовании надтепловых нейтронов. Однако активацией иттрия и гадолиния надтепловыми нейтронами пренебрегать нельзя, поэтому требуется вносить поправку, которая

может быть рассчитана на основе измерений после 24 часов, когда активность диспрозия полностью исчезает. Облучение надтепловыми нейтронами может быть осуществлено путем предварительного поглащения тепловых нейтронов, когда анализируемый образец помещен в специальную оболочку из окиси гадолиния толщиной 120 *мг/см*^{2}.

Абсорбционный метод

Принцип абсорбционного метода. Метод основан на определении ослабления нейтронного пучка при прохождении через слой исследуемого вещества. Если вещество состоит из атомов одного р. з. элемента и содержит n атомов на 1 *см*^{2} и J_0—интенсивность исходного параллельного пучка нейтронов, а J — интенсивность того же пучка нейтронов, прошедшего через слой исследуемого вещества, проницаемость параллельного пучка нейтронов может быть оценена по уравнению

$$\ln T = J/J_0 = e^{-\sigma n},$$

где σ — полное эффективное сечение и величина $\ln T$ будет пропорциональна количеству облучаемого вещества, которое находится в проникающем пучке нейтронов. Для смеси атомов разных р. з. элементов соответственно она будет

$$\ln T = \sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2 + \ldots\ldots$$

Когда сечение σ_1 атомов одного р. з. элемента значительно больше сечения атомов других р. з. элементов, составляющих данное вещество, и последние не могут оказать существенного влияния на определение первого, то величина $\ln T$ может быть принята за меру количества n_1. При наличии смеси из атомов двух р. з. элементов, которые заметно абсорбируют, но их сечения достаточно различаются, получается также линейная зависимость между $\ln T$ и процентным содержанием.

Определение самария в легких р. з. элементах при отсутствии европия. Метод основан на очень малом сечении всех легких р. з. элементов по сравнению с самарием. Поэтому при определении самария их можно причислить к инертным примесям.

Для выполнения определения прежде всего снимают калибровочную кривую проницаемости чистого самария, что осуществляется с помощью радий-бериллиевого источника в парафиновом блоке Ферми. На расстоянии $\sim$10 *см* от нейтронного источника в определенном месте на блоке устанавливают для облучения препарат с детектором над ним. В качестве детектора нейтронов используют диспрозий, 0,1 *г* окиси которого равномерно распределена на плексигласовой тарелочке и закреплена несколькими каплями разбавленного раствора цапонового лака. Окружающую поверхность парафина покрывают листовым кадмием и на препарат ставится кадмиевый цилиндр.

Отвешанные в тарелочках возрастающие количества окиси самария с детектором над ней облучают в описанном устройстве в течение 60 мин. Через 10 мин. после окончания облучения производят измерение и регистрируют число импульсов за 1 час. Эту активность за вычетом фона обозначают через J, тогда как J_0 определяют точно так же при количестве самария, равного нулю, и строят прямую зависимость J/J_0 от облученного количества (*мг*) самария. Само определение при навеске 0,1 *г* окислов проводят при том же режиме облучения и измерений, при каком снята калибровочная кривая. Чувствительность определения составляет 0,1% самария в неодиме.

Точно так же может быть определен гадолиний в тяжелых р. з. элементах с точностью до 5%, при толщине слоя 25 *мг/см*^{2}. Большая толщина слоя, чем 0,25 *мг/см*^{2}, приводит к очень сильному ослаблению нейтронного пучка и тем самым снижает точность определения.

Литература

1. Анализ минерального сырья, Под ред. Карпова, Книпович, Морачевского. 1936, Москва, 139—46; 1956, М., 720—744.
2. Серебренников, Уч. Зап. ТГУ., 1948, N8, 111—123.
3. Fresenius, Jander, Handbuch anal. Chemie, 1944, **3**, (2), Berlin; C. Z., 1945, I, 75.
4. Scheeller, Waterhouse, Analyst, 1935, **60**, 285.
5. Jantsch, Österr. Chemiker-Ztg., 1937, **40**, 77—80.
6. Dittrich, Ber., 1908, **41**, 4373—75; C. Z., 1909, I, 467.
7. Hauser, Z. anal. Chem., **47**, 677—80, Nov.; C. Z., 1908, II, 1564.
8. Книпович, Бояршинова, Мат. Всесоюзн. н.-иссл. геолог. ин-та, Геохимия. сб. 6, 1947, 3—16.
9. Sarvar, Brinton, J. Am. Chem. Soc., **49**, 943—58; C. Z., 1927, I, 2967.
10. Gibbs, Am. Chem. J., **15**, 546; Z. anorg. Chem., **6**, 78; C. Z., 1894, I, 108.
11. Brauner, Z. anorg. Chem., 1903, **34**, 113, 207; Chem. N., **71**, 283—85; C. Z., 1895, II, 283—84.
12. Brinton, Pagel, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1460—65; C. Z., 1923, IV, 975.
13. Stolba, J. 1882, 1286; C. Z., 1882, 826.
14. Browning. Am. J. Sci. Sill., (4) 8, 451—59; Z. anorg. allg. Chem., **22**, 297—307; C. Z., 1900, I, 65.
15. Meyer, Burger, Monatsh., 1930, **56**, 113—15; C. Z., 1930, II, 2285.
16. Jantsch, Gawalowski, Z. anal. Chem., 1936, 107, 389—95; C. Z., 1937, I, 3993.
17. Горный, Укр. хим. журнал, 1957, **23**, вып. 6, 792—798.
18. Whittemore, James, J. Am. Chem. Soc., **34**, 772—74, July; Chem. N., 106, 1—2; C. Z., 1912, II, 750.
19. Bonardi, James, J. Am. Chem. Soc., 1915, **37**, 2642.
20. Hillebrandt, Analyse der Silicat — und Carbonatgesteine, 1910, 141, 143, 146.
21. Шеллер, Поуэлл, Анализ мин. и руд, содержащих ред. элементы Ленинград, 1936, 155 и др.
22. Arnold, Chem. Ztg., 42, 470, 28/9; Z. anal. Chem., 53, 496—503, 26/5; C. Z., 1914, II, 1069—70.
23. Wöber, Z. landw. Vers.—Wesen. Oesterr., 1907, 20, 500—01; C. Z., 1918 I, 476; 1918, II, 920.
24. Meyers, J. Am. Chem. Soc., **26**, 1124—35; C. Z., 1904, II, 1338.
25. Алимарин, Фрид, Зав. лаб., 1939, 8, 496.

26. Рябчиков, Терентьева, Изв. А.Н., Отд. хим. наук, 1949, N1, 44—45.
27. Moser, Reif, Monatsh, 1929, **52**, 343—50; C. Z., 1930, I, 106—07.
28. Bjorn-Andersen, Z. anorg. allg. Chem., 1933, **210**, 93—99; C. Z., 1933, I, 1753.
29. Brukl, Monatsh., **52**, 253—59; C. Z., 1929, II, 2351—52.
30. Smith, James, J. Am. Chem. Soc., 1913, **35**, 563—66.
31. Axt, Ing. Chimiste (Bruxelles), 1939, **23**, (7), 142—45; C. Z., 1940, I, 99—100.
32. Lecoq de Boisbaudran, C. r., 1883, **97**, 1463.
33. Sunao Ato, Scient. Papers Inst. Physical. Chem. Res., **15**, 289—301, 1/6; C. Z., 1931, II, 1033.
34. Berg, Teitelbaum, Z. anorg. Chem., 1930, **189**, 101.
35. Smith, James, J. Am. Chem. Soc., **36**, 779—84, May; C. Z., 1914, II, 118.
36. Rice, Fogg, James, J. Am. Chem. Soc., **1926**, **48**, 898.
37. Simpson, Chandlee, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1938, **10**, 642.
38. Peters, Analysenmethoden zur Bestimmung und Trennung der Zirkonoxid, Doelter, Handb. d. Mineral. chemie, 1918, **3**, I.
39. Schoeller, The Anal. Chemistry of Tantal and Niobium, London, 1937.
40. Bentz, Z. anorg. Chem., 1902, 297—308; C. Z., 1902, I, 1132—33.
41. Hintz, Weber, Z. anal. Chem., **36**, 676; C. Z., 1896, I, 144.
42. Hauser, Wirth, Angew. Chem., 1909, **22**, 484.
43. Riss, Chem. Ztg., **47**, 765—66; C. Z., 1923, IV, 847.
44. Wyroubolf, Verneuil, Bull. Soc. chim., (3) **19**, 219—27; C. r., **126**, 340—43; C. Z., 1898, I, 529—30, 905.
45. Spenzer, Les Metaux des Terres Rares, Paris, 1922.
46. Koss, Chem. Ztg., **36**, 686—87, 18/6; C. Z., 1912, II, 455.
47. Rosenheim, Chem. Ztg., 1912, **36**, 812.
48. Levy, The rare earths, New York, 1915, 341.
49. Carney, Compbell, J. Am. Chem. Soc., 1914, **36**, 1134.
50. Meyer, Speter, Chem. Ztg., 1910, **34**, 306.
51. Meyer, Z. anorg. Chem., **71**, 65—69, 26/5; C. Z., 1911, II, 392.
52. Kaufmann, Chem. J. 1937, **B10**, 1648; C. Z., 1939, I, 194.
53. Smith, James, J. Am. Chem. Soc., **34**, 281—84; Chem. N., **105**, 109, 8/3, 1912; C. Z., 1912, I, 1589.
54. Glaser J Am. Chem. Soc. **18**, 782—93; Chem. Ztg., **20**, 612; C. Z., 1896, II, 803—04.
55. Jsmail, Harwood, Analyst, 1937, **62**, 185—91; C. Z., 1937, I, 4399.
56. Остроумов,, Зав. Лаб., 1947, **13**, в. 4, 404—410; Atanasin, Ber., 1927, **60**, 2507—09, C. Z., 1928, I, 893.
57. Drossbach, Angew. Chem., 1901, **14**, 655.
58. Metzger, J. Am. Chem. Soc., **24**, 901—17; C. Z., 1902, II, 1391—92.
59. Neish. J. Am. Chem. Soc., **26**, 780—93; C. Z., 1904, II, 848—49.
60. Kolb, Ahrle, Z. anorg. Chem., 1905, **18**, 92—93; C. Z., 1905, I, 770—71.
61. Dennis, Kortright, Z. anorg. Chem., 1894, **6**, 35.
62. Morgan, Cahen, Pharmacetical J., (4) **24**, 428—29, 6/4; C. Z., 1907, I, 1790.
63. Meyer, Z. anorg. Chem., 1904, **41**, 97.
64. Giles, Chem. N., 1905, **92**, I, 30.
65. Hauser, Z. anal. Chem., **47**, 677—80. Nov. C. Z., 1908, II, 1564.
66. Johnstone, The rare earths industry, 1915, 97.
67. Canneri, Fernandes, Gazz. chim. ital., 1924, **54**, 770—73; C. Z., 1925, I. 133.
68. Wunder, Schapiro, Ann. chim. anal. appl., **17**, 323—24, 15/9; **18**, 257—60, 15/7; C. Z., 1912, II, 1717; 1913, II, 813—14.
69. Agte, Becker-Rose, Heyne, Angew. Chem., 1925, 38, 1121.
70. Гиллебранд, Лендель, Практ. рук. по неорг. анал., Москва, 1937, 472.

71. Hennings, Angew. Chem., 1919, 33, II, 218.
72. Boudouard, Bull. soc. chim., (3) 19, 10; C. Z., 1898, I, 435; Chesneau, C. r., 1911, 153, 429; Wenger, Christin, Ann. chim. anal., 1922, (2) 4, 231; C. Z., 1922, IV, 1003.
73. Smith, Am. Chem. J., 1883, 5, 44, 73; Ber., 1883, 16, 1886; Hall, J. Am. chim. Soc., 1911, 26, 1243; Hess, Wells, Am. J. Sci., 1911, (4) 31, 438; Matignon, Baurion, C. r., 138, 631; C. Z., 1904, I, 1056; Hicks, J. Am. Chem. Soc., 33, 1492—96, Sept.; C. Z., 1911, II, 1378.
74. Thiubaut, Bull. Soc. franc. Mineral., 1933, 56, 68—75; C. Z., 1933, II, 747.
75. Gibbs, Sill. Am. J., (2) 37, 354; Chem. N., 10, 195 и 208; Z. f. Chem. 1865, 15; J. prakt. Chem., 94, 124; Z. anal. Chem., 3, 393—94; J., 1864, 702; Berlin, Sv., Vet. Akad. Handl., 1835, 209; Pogg. Ann., 43, 105; Berz., 16, 101.
76. Johnstone, Soc. Chem. Ind., 1914, 33, 55—59; C. Z., 1914, I, 915.
77. Meyer, Hauser, Die Analyse der selt. Erd. und Erdsäuren, Stutgardt, 1912, 238, 248.
78. Noddack, Z. anorg. allg. Chem., 1935, 225, 337—64; C. Z., 1936, I, 4411—12.
79. Гиллебранд, Химия силикатов, 1929, Ленинград, 182, и ссылка 1, стр. 138.
80. Lux, Z. anorg. allg. Chem., 1938, 240, 21—30; C. Z., 1939, II, 610.
81. Акад. наук СССР, Акад. И. В. Вернадскому, 1936, II, 720.
82. Hecht, Kroupu, Z. anal. Chem. 1935, 102, 81—99; C. Z., 1935, II, 3415.
83. Старынкевич-Борнеман, Матер. к геохимии Хибинск. тундр, 1935, 67—76.
84. Виноградова, Гуштюк, Зав. лаб., 1945, 11, 223—26.
85. Giroto, Rev. chim. ind., 1940, 9, N104, 10—12; C. A., 1940, 35, 3557[6].
86. Старынкевич-Борнеман, ДАН СССР, 1924, апр., 39.
87. Sterba-Bohm, Z. Elektrochem., 20, 289—95, 15/5; C. Z., 1914, II, 387.
88. Meyer, Z. anorg. Chem., 86, 257—90, 27/3; C. Z., 1914, I, 1872—75.
89. Meyer, Winter, Z. anorg. Chem., 67, 398—417, 28/7; C. Z., 1910, II, 717—18.
90. Meyer, Z. anorg. Chem., 1908, 60, 148.
91. Meyer, Goldenberg, Chem. N., 106, 13—15, 12/7; C. Z., 1912, II, 902—03.
92. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 1642.
93. Spencer, The metals of the rare earths, London, 1919.
94. P. Urbain, G. Urbain, C. r., 174, 1310—13, 22/5; C. Z., 1922, III, 696.
95. Backer, Klaassens, Z. anal. Chem., 1930, 81, 104—06; C. Z., 1930, II, 1887.
96. Biltz, Z. anorg. Chem., 71, 427—38, 103; C. Z., 1911, II, 840.
97. Kolthoff, Elsquist, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 1225—32; C. Z., 1931, II, 28.
98. Drushel, Am. J. Sci. Sill., (4) 24, 197—98; C. Z., 1907, II, 1446.
99. Krüss, Loose, Z. anorg. Chem., 4, 161; C. Z., 1893, II, 355.
100. Atanasin, Z. anal. Chem., 1938, 112, 5, 19—22; 1938, 113, 276; C. Z., 1938, I, 4085; II, 3125—26.
101. Pirtea, Z. anal. Chem., 1936, 107, 191—93.
102. Atanasin, Bulet. chim. pura aplicata, 1927, 30, 51—59; C. Z., 1928, II, 1239; Z. anal. Chem., 1927, 108, 329—33; C. Z., 1937, II, 4073.
103. Treadwell, Chervet, Helv. chim. Acta, 6, 550—59; C. Z., 1923, IV, 279.
104. Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1937, 7, (69), 328—32.
105. Kolthoff, Elmquist, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 1217—25; C. Z., 1931, II, 27—28.
106. Шведов, Павлова, Труды комис. по аналит. химии, АН СССР, 1958, 9, 144—147.

107. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 1946, **29**, 1338; C. A., 1947, **41**, N2, 350b.
108. Schwarzenbach, Biedermann, Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 331—40; C. A., 1948, **42**, N13, 4481 abed.
109. Schwarzenbach, Biedermann, Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 456—59; C. A., 1948, **42**, N13, 4481de.
110. Schwarzenbach, Biedermann, Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 459—65; C. A., 1948, **42**, N13, 4481f.
111. Beck, Anal. chim. Acta. 1947, **1**, 69—71; C. A., 1947, **41**, N15, 4736e.
112. James, Smith, J. Am. Chem. Soc., **34**, 1171—74; C. Z., 1912, **II**, 1698.
113. Neckers, Kremers, J. Am. chem. Soc., **50**, 950—54; C. Z., 1928, I, 3044.
114. Atanasin, Velenscu, Bull. Sect. Sci. Acad. roum., 1937, **19**, 37—46; C. Z., 1938, I, 945.
115. Atanasin, J. chim. Phys., 1926, **23**, 501.
116. Gibbs, Z. anal. Chem., 1894, **3**, 395; Chem. N., 1865, **12**, 208.
117. Cardon, Ray, Chem. N., **128**, 233—36; C. Z., 1924, I, 2803.
118. Lindeman, Hoistad, Z. anal. Chem., **70**, 433—43; C. Z., 1927, I, 3112.
119. Schröder, Schackmann, Z. anorg. Chem., 1934, **220**, 395.
120. Berg. Becker, Z. anal. Chem., 1940, **119**, 1—4; C. Z., 1940; I, 2684; C. A., 1940, **34**, 4012[6].
121. Winkler, J. prakt. Chem., **95**, 410; Z. f. Chem., 1865, 696; Z. anal. Chem., **4**, 417; J. 1865, 708.
122. Stolba, J., 1878, 1059.
123. Lenher, Meloche, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 66—70; C. Z., 1916, I, 721.
124. Brauner, Chem. N., 71, 283—85; C. Z., 1895, II, 283—84; Boehm, Z. angew. Chem., 1903, 1129; C. Z., 1904, I, 215; Roberts, Am. J. Sci. Aill., (4) **31**, 350—52; Z. anorg. Chem., 71, 305—08, 7/7; C. Z., 1911, II, 663; Autie, Bull. Soc. chim. France, (4) **41**, 1535—46, 1927; C. Z., 1928, I, 728; Schutzenberger, Baudauard, C. r., **124**, 481; C. Z., **1897**, I, 795.
125. Meyer, Schweitzer, Z. anal. Chem., **54**, 104—20, 28/5; C. Z., 1907, II, 741—42.
126. Weiss, Hieger, Z. anal. Chem., 1938, **113**, 305—25; C. Z., 1938, II, 3841.
127. Barbieri, Atti R. Accad. Lincei, Roma, (5) **25**, I, 37—43; C. Z., 1916, II, 3—4.
128. Browning, Palmer, Z. anorg. Chem., **59**, 71—73, 8/7; Am. J. Sci. Sill., (4) **26**, 83—84; C. Z., 1908, II, 905.
129. Biltz, Pieper, Z. anal. Chem., **134**, 13, 1924; Drossbach, Ber., 1902, **35**, 2830; Hintz, Weber, Z. anal. Chem., 1898, **37**, 103.
130. Furmann, J. Am. Chem. Soc., **50**, 755—64; C. Z., 1928, I, 2522.
131. Willard, Young, J. Am. Chem. Soc., 1928, **50**, 1380—83.
132. Damouer, Sainte-Claire Deville, C. r., **59**, 270; Bull. Soc. chim., (2) **2**, 339; Chem. N., **10**, 230; J., 1864, 703.
133. Metzger, J. Am. Chem. Soc., **24**, 901—17; C. Z., 1902, II, 1391—92.
134. Kin ichi Someya, Z. anorg. allg. Chem., 1927, **168**, 56—60; C. Z., 1928, I, 728.
135. Gibbs, Sill. Am. J., (2) **37**, 354; Chem. N., **10**, 195 и 208; Z. f. Chem, 1865, 15, J. prakt. Chem. 94, **124**; Z. anal. Chem., **3**, 393 и 394; J. 1864, 702.
136. Job, C. r., **128**, **101**; C. Z., 1899, I, **453**.
137. Job, C. r., **128**, 178; C. Z., 1899, I, 471.
138. Atanasin, Bulet. chim. pura aplicata, 1927, **30**, 61—67; C. Z., 1928, II, 1313.
139. Smith, Getz, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1938, **10**, 191—95; C. Z., 1938, II; 2157.
140. Walden, Hammet, Chapman, J. Am. Chem. Soc., 1933, **55**, 2653.
141. Willard, Young, J. Am. Chem. Soc., 1933, **55**, 3260—69.

142. Knorre, Z. angew. Chem., 1897, 685—88 и 717—25; C. Z., 1897, II, 1158; 1898, I, 142—44.
143. Waegner, Müller, Ber., **36**, 282; C. Z., 1903, I, 536.
144. Autie, Bull. Soc. Chim. France, 1927, (4) **41**, 1535—46; C. Z., 1928, I, 728.
145. Lessing, Z. anal. Chem., **71**, 161—70; C. Z., 1927, II, 853.
146. Щербаков, Зав. Лаб., 1937, **6**, 160—61.
147. Banerjee, J. Indian Chem. Soc., 1938, **15**, 475—78; C. Z., 1939, I. 395.
148. Uzel, Pribil, Coll. chim. Tchecoslavaqie, 1938, **10**, 330—39; C. Z., 1938, II. 4103.
149. Sarvar, Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 2902.
150. Charlot, Bull. Soc. chim. France, 1939, (5) **6**, 1126—27; C. Z., 1939, II, 3155.
151. Lang, Z. anal. Chem., 1934, **97**, 395—41; C. Z., 1934, II, 1959.
152. Swift, Gredory, J. Am. Chem., Soc., 1930, **52**, 901—06; C. Z., 1930, I, 3579.
153. Gleu, Z. anal. Chem., 1933, **95**, 305—10, 385—92; C. Z., 1934, I, 1358, и 1359.
154. Bunsen, Lieb. Ann., **86**, 265; Ann. chim., (3) **41**, 339; J., 1853, 626.
155. Martin, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2133—36; C. Z., 1927, II, 2213.
156. Sterba-Boehm, Matula, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 1925, **44**, 400—09, C. Z., 1926, I, 179.
157. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 1937, **59**, 1401; C. Z., 1937, II, 2402.
158. Spacu, Z. anal. Chem., 1936, **104**, 28—30; C. Z., 1936, I, 4724.
159. Atanasin, Z. anal. Chem., 1936, **105**, 422—23; C. Z., 1936, II, 2180—81.
160. Atanasin, Bulet. chim. pura aplicata, 1927, **30**, 51—59; C. Z., 1928, II, 1239.
161. Atanasin, Stefanescu, Ber., **61**, 1343—47; C. Z., 1928, II, 1238.
162. Furman, Evans, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1128—33, Apr.; C. Z., 1929, II, 1042.
163. Kin ichi Someya, Z. anorg. allg. Chem., **181**, 183—88, 28/6; **184**, 428, 21/11; C. Z., 1929, II, 1717; 1930, I, 2127.
164. Tomicek, Rec. trav. chim. Poys. Bas., 1925, **44**, 410—15; C. Z., 1926, I, 179.
165. Janssens, Naturwetenschappelijk Tijdschr., 1931, **13**, 257—70; C. Z., 1932, I, 977.
166. Fenwick, J. Am. Chem. Soc., 1925, **47**, 19.
167. Tomicek, Jasek, J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**, 2409—11; C. Z., 1936, I. 3547.
168. Lang, Zwerina, Z. anal. Chem., 1932, **91**, 5—12; C. Z., 1933, I, 1172.
169. Furman, Wallece, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1449—53, May; C. Z., 1929, II, 1437.
170. Шемякин, Z. anorg allg. Chem. 1934, **217**, 272—76; C. Z., 1934, II, 642; Шемякин, Вашедченко, ЖОХ, 1935, **5**, (67), 667—74; Шемякин, Зав. Лаб., **3**, 1090—91, ЖОХ, 1934, **4**, (66), 248—52.
171. Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1937, 7, (69), 1553—56; Шемякин, ДАН СССР, 1937, **14**, 115—17; Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1939, **9 (71)**, 698—70; Шемякин, Волкова, Божко, ЖОХ, 1938, 8 (70), 452—55.
172. Рябчиков, Стрелкова, ЖАХ, 1948, **3**, 4, 226—31.
173. Bowles, Partridge, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1937, **9**, 124—27.
174. Prandtl, Losch., Z. anorg. allg. Chem., **122**, 159—66, 20/6; C. Z., 1922, IV, 690—91.
175. Swoboda, Horny, Z. anal. Chem., 1925/26, **67**, 189.
176. James, Pratt, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1326—30; Chem. N., **104**, 61—62, 11/8; C. Z., 1911, II, 901.

177. James, J. Am. Chem. Soc., 1912, 34, 757.
178. Остроумов, ЖАХ, 1947, 2, вып. 2, 111—117.
179. Brinton, James, J. Am. Chem. Soc., 1919, **41**, 1080—85; C. Z., 1919, IV, 809.
180. Ysemura, Bull. Chem. Soc., Japan, 1939, **14**, 179—237; C. Z., 1939, II, 4198.
181. Barbieri, Atti R. Acad. d. Lincei, Roma, (5) **25**, I, 37—43; C. Z., 1916, II, 3—4.
182. Чернихов, Успенская, Зав. Лаб., 1940, **9**, 276—83.
183. Успенская, Чернихов, ДАН СССР, 1940, 28, 800—01.
184. Neckers, Kremers, J. Am. Chem. Soc., **50**, 955—58; C. Z., 1928, I, 3044.
185. Шемякин, Волкова, ЖОХ, 1937, 7, (19), 328—32.
186. Willard, Goodspeed, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1936, 8, 414—18; C. Z., 1937, I, 3838—39.
187. Dittrich, Pohl, Z. anorg. Chem., 1905, 43, 236; Z. anal. Chem., 1906, **45**, 55.
188. Coppieters, Ing. Chimiste, 1938, **22** (26), 233—61; C. Z., 1939, I, 2255.
189. Arnold, Z. anal. Chem., 53, 496—503, 26/5; C. Z., 1914, II, 1069—70.
190. Rothe, Chem. Ztg., 1909, 33, 679.
191. Малков, Пенькова, Королева, Зав. Лаб., 1948, **14**, 349—50.
192. Evans, Analyst, 1933, 58, 454.
193. Pache, Chem. Zig., 1938, **62**, 102; C. Z., 1938, II, 4055.
194. Bishop, J. Am. Ceramic Soc., 1945, 28, 308—10.
195. Metzger, Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., **32**, 642—44, May; C. Z., 1910, II, 42.
196. Axt. J. Soc. Chem. Ind., 1941, **60**, 229—30; C. Z., 1943, I, 66.
197. Arnold, Z. anal. Chem., 1914, **53**, 678—82; C. Z., **1915**, I, 219.
198. Baxter, Driffen, J. Am. Chem. Soc., **1906**, 28, 1684.
199. Scheele, Z. anorg. Chem., **1901**, **149**, 535.
200. Prandtl, Huttner, Z. anorg. Chem., **1925**, **149**, 235.
201. Brukl, Angew. Chem., **1939**, **52**, 151—54; C. Z., 1939, II, 49.
202. Yntema, J. Am. Chem. Soc., 1930, **52**, 2782.
203. Kapfenberger, Z. anal. Chem., **1936**, **105**, 199—205; C. Z., 1936, II, 1691.
204. Brukl, Angew. Chem., **1936**, **49**, 159—61; C. Z., 1936, I, 3101.
205. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**. 1756; C. Z., 1936, I, 4408.
206. Mc Coy, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 1577—80; C. Z., 1936, II, 3991—92.
207. Holleck, Z. anal. Chem., 1939, **116**, 161—66; C. Z., 1939, II, 481.
208. Noddack, Brukl, Angew. Chem., 1937, **50**, 362—65.
209. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem., 1932, **209**, 13.
210. Mc Cutcheon, J. Am. Chem. Soc., **29**, 1445—55; C. Z., 1907. II, 2074—75.
211. Canneri, Fernandes, Gazz. chim. ital., 1924, **54**, 770—73; C. Z., 1925, I, 133.
212. Тищенко, Райнес, J. Ind. and Eng. Chem., Anal. Edit., 1926, 1, 206.
213. Старик, Сегель, Труды лаборатории ЦНИГРИ за 1931 г., Ленинград, 1932 г.
214. Ducloux, Mikrochem., 2, 108—20; C. Z., 1924, 11, 2538.
215. Bamman, Heumüller. Ber., 1943, 75, 1514—17; C. Z., 1943, 1, 2013; C. A., 1944, 38, N7, 1446[5].
216. Бабко, Пилипенко, Колориметрический анализ, М.-Л., 1951 г. 259.
217. Fitch, Russell, Canad. Journ. Chem., 1951, **29**, 363—71; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. АН СССР, 1957, 148—55.
218. Fischer, Bock, Z. anorg. allg. Chem., 1942, **249**, 146—97; Скандий; сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 26—66.
219. Beck, Mikrochemie, 1939, 27, 47; Mikrochim. Acta, 1937, 2, 9.
220. Porkas, Bernays, Anal. Chem.; 1951, 23, 757—59, Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 206—11.

221. Fischer, Steinhauser, Hohmann, Z. anal. Chem., 1957, **133**, 57—72; Скандий, сб. переводов, Изд. ИЛ, М., 1958, 218—31.
222. Ormont, Z. anal. Chem., 1928, **75**, 209.
223. Eberle, Lerner, Anal. Chem., 1955, **27**, 1551—54.
224. Остроумов, ЖАХ, 1948, **3**, 153.
225. Fitch, Russell, Anal. Chem., 1951, **23**. N10, 1469—73; C. A., 1952, **46**, N1, 58i—59a.
226. Чупахина, Серебренников, Учен. Зап. Томского ун-та 1959, вып. **29**.
227. Foster, Kremers, Anal, Chem., 1953, **25**, N12, 1921—22; РЖХим. 1954, N12, 31106; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М.; 1957, 354—56.
228. Spacu, Spacu, Z. anal. chem., 1948, **128**, 229—31; C. A., 1948, **42**, N16, 5796a.
229. Peterson, Beerntsen, Anal. Chem., 1957. **29**, N2, **254**—57; РЖХим., N24, 77407.
230. Duval, Anal. Chim. Acta, 1947, **1**, 218—29; C. A., 1948, **42**, N22, 8698g; C. r., 1949, **229**, 51—53; C. A., 1949, **43**, N22, 8971g.
231. Duval, Anal. Chim. Acta, 1954, **10**, N4, 321—22; РЖХим.; 1955, N8, 14165; Dupuis, Duval, Anal. Chim. Acta, 1949, **3**, 438—39; C. A., 1950, **44** N22, 10580i.
232. Wendlandt, Anal. Chem., 1958, **30**, N1, 58—61.
233. Duval, C. r., 1948, **226**, 1276—78; C. A., 1948, **42**, N16, 5791d.
234. Wendlandt, Anal. Chim. Acta, 1956, **15**, N2, 109—113; РЖХим; 1957, N7, 23330.
235. Misumi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 1952, **73**, 931—33; C. A., 1953, **47**, N13, 6304a.
236. Misumi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 1953, **74**, N2. 67—70; N3. 453—56; РЖХим., 1956, N18, 58409.
237. Chahivara (Хавигара), J. Chem. Soc. Japan Indust. Chem. Sec., 1953, **56**, N8, 566—70; РЖХим., 1955, N16, 34240.
238. Rasin-Streden, Dauschen, Zemek, Microchim. acta, 1956, N1—3, 512—25; РЖХим., 1956, N22, 71968.
239. Misumi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **74**, N2, 202—05; РЖХим., 1958, N16, 39931.
240. Поляк, Шемякин, Труды Ком. по аналит. химии, 1956, **7** (10), 276—88.
241. Москалькова, Толмачев, Труды радиевого ин-та, 1956, **7**, Химия и геохимия, 141—43; РЖХим., 1957, N19, 63261.
242. Бурксер, Горный, Укр. хим. журн., 1957, **23**, вып. **6**, 823.
243. Sarma, Raghava, Rao, J. Scient and Industr. Res., 1955, **14**, N9, B450—B453; РЖХим., 1956, N24, 78436.
244. Rinehart, Anal, Chem., 1954, **26**, N11, 1820—22; РЖХим., 1955, N12 23940.
245. Holleck, Eckard, Hartinger, Z. anal. Che., 1955, **146**, N2, 103—107; Angew. Chem., 1953, **65**, 347; РЖХим., 1955, N11, 21447; C. A., 1953, **47**, N18, 9211i.
246. Erdey, Kalman, Almasy, Acta Chim. Acad. Aci. hung., 1955, **6**, N1—2, 173—82; РЖХим., 1956, N5, 13202.
247. Warig, Mela, Anal. Chem., 1953, **25**, N3, 432—35; РЖХим., 1954, N2, 13241.
248. Tada, Toshiba Rev., 1953, 8, N6, 437—444; РЖХим., 1955, N1, 635.
249. Остроумов, Астанина, Шохор, Труды ин-та онкологии АН СССР. 1956, **19**, 297—303; РЖХим., 1957, № 13, 44853.
250. Борнеман-Старынкевич, ДАН СССР, 1941, **30**, № 3, 227.
251. Krapp. Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 2, 103—105; РЖХим., 1957, № 8, 27162.

252. Carron, Skinner, Stevens, Anal. Chem., 1955, **27**, № 7, 1058-61; РЖХим., 1956, № 8, 22710.
253. Clinch, Simpson, Analyst, 1957, **82**, № 973, 258—69; РЖХим., 1958, № 1, 960.
254. Erichsen de Oliveira, C. A., 1952, **46**, № 2, 318f; Anais. assoc. quim. Brasil, 1950, **9**, 65—74.
255. Wengert, Walker, Loucks, Stenger, Anal. Chem., 1952, **24**, 1636—38; C. A., 1953, 47, 69b.
256. Short, Dutton, Anal. Chem. 1948, **20**, 1073—76; C. A., 1949, 43, №4, 1281.
257. Зайковский, Бюл. научно-техн. информ. Мин-во геол. и охраны недр СССР, 1957, № 7(12), 64—66; РЖХим., 1958, № 15, 50030.
258. Saxena, Seshadri, Proc., Indian Acad. Sci., 1958, **A47**, № 4, 238—43; РЖХим., 1958, № 23, 77252.
259. Datta, Z. anal. Chem., 1958, **159**, № 4, 241—49; РЖХим., 1958, № 11, 35876.
260. Sarna, Gupta, J. Scient and Industr. Res., 1955, **14**, № 2, B82—B84; РЖХим., 1956, № 9, 25367.
261. Eswaranarayana, Rao. J. Scient and Industr. Res., 1954, **13**, № 9, 657—59; РЖХим., 1959, № 12, 23943.
262. Venkataramaniah, Satyanaraynamurthy. Rao. Ind. Chem. Soc., 1950, 27, 81—86; C. A., 1951, **45**, № 5, 1909f.
263. Остроумов, ЖАХ, 1958, **13**, вып., 2, 201—205; РЖХим., 1958, № 22, 73617.
264. Nagle, Murthy, Current Sci., 1957, **26**, № 8, 248; РЖХим., 1958, № 8, 24713.
265. Iinuma, Ivanaga, РЖХим., 1958, № 9, 28384.
266. Arezzo, C. A., 1950, **44**, 4369b; Rev. Soc. brasil. quim., 1948, **17**, 61—65.
267. Genge, Salmon, РЖХим., 1958, № 11, 35881; Lab. Practice, 1957, 6, № 12, 695—96.
268. Brunisholz, Cahen, Helv. Chim. acta, 1956, **39**, N7, 2136—37; РЖХим., 1957, N12, 41451.
269. Fritz, Oliver, Pietrzyk, Anal, Chem., 1958, **30**, N6; 1111—14; РЖХим.; 1958, N22, 73682.
270. Kinnunen, Wenner, Stand, Chemist-Analyst, 1957, **46**, N4, 92—93; РЖХим., 1958, N23, 77190.
271. Reilley, Schmidt, Lawson, Anal. Chem., 1958, **30**, N5, 953—57; РЖХим., 1958, N23, 77191.
272. Тараян, Экимян, Научн. труды Ереванского ун-та, 1954, **44**, 87—94; РЖХим., 1955, N8, 14216.
273. Бабко, Волкова, Укр. хим. журн., 1954, **20**, N2, 211—15; РЖХим., 1955, N9, 16146.
274. Malat, Tenorova, Chem. Listy, 1957, **51**, N11, 2135—37; РЖХим., 1958, N17, 57137.
275. Тараян, Овсепян, Зав. лаб., 1952, N9, 1068—70.
276. Из иностр. литературы, Атом. энергия, 1958, **4**, вып. 4, 396.
277. Ezwaranarayana, Recueil trav. chim., 1953, **72**, N11, 1003—06; РЖХим., 1954, N22, 48538.
278. Venlataramaniah, Rao, Analyst, 1950, **75**, 553, C. A., 1951, **45**, N1, 62b.
279. Singh, Govindakutty-Menon, Current Sci (India), 1953, 22, 73—74; РЖХим., 1954, N6, 20363; C. A., 1953, **47**, N17, 8579h.
280. Leonard, Keily Hume, Anal. Chim. acta, 1957, **16**, N2, 185—188; РЖХим., 1957, N19, 63782.
281. Pan Kuan, Hseu Tong Ming, Bull. Chem. Soc. Japan., 1955, 28, N5, 309—12; РЖХим., 1956, N7, 19539.
282. Галлай, Типцова, Пашкова, ЖАХ, 1957, **12**, N4, 469—75; РЖХим., 1958, N3, 7532.
283. Joshi, Z. anal. Chem., 1957, **157**, N4, 264—66; РЖХим., 1958, N5, 14164.

284. Joshi, Z. anal. Chem., 1958, **159**, N4, 283; РЖХим., 1958, N14, 46388.
285. Sant, Recueil trav. chim., 1957, **76**, N7, 590—92; РЖХим., 1958, N5, 14165.
286. Johnson, Iron Age, **1952**, **169**, N3, 94—96; C. A., 1952, **46**, N6, 2444i.
287. Steel, England, Analyst, 1957, **82**, N977, 593—97; РЖХим., 1958, N5, 14166.
288. Milner, Sneddon, РЖХим., 1958, N5, 14219.
289. Milner, Sneddon, РЖХим., 1958, N11, 35935.
290. Krejzova, Simon, Zyka, РЖХим., 1958, N17, 57163; Ceskosl. farmac., 1957, **6**, N8, 438—440; Chem. Listy, 1957, **51**, N10, 1828—31.
291. Westwood Mayer, Analyst, 1948, **73**, 275—82; C. A., 1948, **42**, N17, 6265d.
292. Александров, Тихонова, Укр. хим. журн., 1956, **22**, N3, 379—82; РЖХим., 1956, N24, 78437.
293. Venugopalan, George, Naturwiss., 1956, **43**, N15, 349; РЖХим., 1957, N4, 12062.
294. Boldridge, Hume, National Nucl. Energy Ser., Div. IV, **9**, Radiochem. Studies: The Fission Products, Book **3**, 1951, 1693—1701; C. A., 1952, **46**, N14, 6544e.
295. Schuman, Natl. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **9**, Radiochem. Studies: The Fission Products, Book3, 1951, 1692.
296. Цай Шу-лянь, РЖХим., 1954, N10, 27545; Хуасюэ сюэбао, 1953, **19**, N4, 167—175.
297. Willard, T'sai Yu Sylvia, Anal. Chem., 1953, **25**, N11, 1754—56; РЖХим., 1954, N **14**, 34651.
298. Kimura, Natsume, Suzuki, РЖХим., 1958, N16, 53425; Japan Analyst, 1957, **6**, N11, 719—23.
299. Hara, Bull. Osaka Indstr., 1956, **7**, N1, 29—30; РЖХим., 1957, N10, 34699.
300. Deshmukh, Sant, Proc. Indian Acad. Sci., 1953, **A37**, N4, 504—507, РЖХим., 1954, N14, 34652.
301. Fujita, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, **78**, N12, 1757—64; РЖХим., 1959, N1, 911.
302. Deshmukh, Venugopalan, J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, N4, 299—300; РЖХим., 1957, N9, 30986.
303. Володарская, Зав. лаб., 1953, **19**, N10, 1158—61; РЖХим., 1955, N13, 26449.
304. Malinek, Klir, Chem. listy, 1956, **50**, N8, 1317 и 1320; РЖХим., 1957, N12, 41453.
305. Mohanty, Murty, Singh, J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, N2, 308—309; РЖХим., 1957, N12, 41452.
306. Banks, O' Laughlin, Anal. Chem., 1956, **28**, N8, 1338—40, РЖХим., 1957, N3, 8456.
307. Володарская, Зав. лаб., 1952, N7, 793—95.
308. Ощаповский, Укр. хим .журн., 1956, **22**, N3, 383—86; РЖХим., 1956, N23, 75274.
309. Besk, Magyar kemiai folyoirat, 1953, **59**; N10, 317—319; РЖХим., 1954, N22, 48516.
310. Koichi Emi, J. Soc. chim. Ind. Japan, 1941, **44**, 854—57; C. A., 1948, **42**, N18, 6699c.
311. Sant, Z. anal. Chem., 1957, **158**, N4, 252—54; РЖХим., 1958, N8, 24767.
312. Pribil и др., Collection Czechoslov. chem. Communs., 1951, **16**, 88—90; 554—60; C. A., 1952, **46**, N22, 11030h; 1953, **47**, N10, 4790i.
313. Полуэктов, Новикова, ЖАХ, 1948, **3**, 354—61; C. A., 1949, **43**, N22, 8950f.
314. Benz. Z. angew. Chem., 1902, **15**, 297—308.
315. Scott, Standard methods of Chemical Analysis, 1925, 1, 138.

316. Plank, Magyar Chem. Folyoirat, 1944, **50**, 141—46; C. A., 1949, **43**, N22, 8950b.
317. Бабко, Еременко, ЖАХ, 1958, **13**, вып. 2, 206—210.
318. Шахова, Гаврилова, ЖАХ, 1958, **13**, N2, 211—14; РЖХим., 1958, N24. 81307.
319. Conca, Merritt, Anal. Chem., 1956, **28**, N8, 1264—68; РЖХим., 1957. N1. 1223.
320. Sarma, J. Scient. and Industr. Res., 1955, **14**, N10, B538—B539; РЖХим., 1956, N15, 47283.
321. Sarma, J. Scient. and Industr. Res., 1956, **15**, N12, B696—B701; РЖХим., 1957, N15, 51588.
322. Кульберг, Mikrochemie, 1936, **21**, 35.
323. Szarvas, Popovicz, Acta Univ. Debrecen, 1954, **1**, 187—192; РЖХим., 1957, N7, 23417.
324. Добкина, Малютина, Зав. лаб., 1958, **24**, N4, 390—92; РЖХим., 1958. N23, 77243.
325. Карабельник, ЖАХ, 1956, **11**, вып. 4, 419—22; РЖХим., 1957, N4. 12063.
326. Gordon, Feibush, Anal. Chem., 1955, **27**, N7, 1050—51; РЖХим., 1956, N7, 19533.
327. Seizo, Misumi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 1953, **74**, 67—70; C. A., 1953, **47**, N16, 7937d.
328. Wendland, Science, 1956, **124**, N3224, 682—83; РЖХим., 1957, N10, 33549.
329. Antoniades, Chemist-Analyst, 1955, **44**, N2, 34; РЖХим., 1956, N18, 58408.
330. Hure, Saint-Schonberg, РЖХим., 1954, N9, 25759.
331. Goffart, Anal. Chim. acta, 1948, **2**, 140—45; C. A., 1948, **42**, N22. 8712b.
332. Tourky, Farah, Shamy, Analyst, 1948, **73**, 266—68; C. A., 1948, **42**, N17, 6264c.
333. Rigg, Analyst, 1954, **79**, 307—308; РЖХим., 1955, N3, 3940.
334. Patnaik, Singh, Chiranjeby, Current Sci., 1957, **26**, N10, 320—21; РЖХим., 1958, N11, 35901.
335. Lingane, Devis, Anal. Chem., 1956, **15**, N3, 201—206; РЖХим., 1957, N6, 19469.
336. Hofman-Beng, Wolff, Acta Chem. Scand., 1955, **9**, N7, 1230—31; РЖХим., 1956, N13, 39796.
337. Fronalus, Östman, РЖХим., 1956, N11, 31980.
338. Fronaeus, Östman, Acta Chem. Scand., 1956, **10**, N2, 320—26; РЖХим., 1957, N7, 22385.
339. Marple, Przybylowicz, Hume, Anal. Chem., 1956, **28**, N12, 1892—94; РЖХим., 1957, N16, 54693.
340. Jach, Pacovsky, Svach, Z. anal. Chem., 1957, **154**, N3, 185—87; РЖХим., 1957, N18, 60841.
341. Брумберг, Павел, Столяров, ЖАХ, 1950, **5**, 195—99; C. A., 1950, **44**, N21, 9856g.
342. Тихонова, Зав. лаб., 1953, **19**, N7, 779—81; РЖХим., 1955, N11, 21446.
343. Eberle, Lerner, Anal. Chem., 1955, **27**, N10, 1551—54; РЖХим., 1956, N19, 61829.
344. Chen kuang Lu, Williams, Chemist-Analyst, 1955, **44**, N4, 96; РЖХим., 1956, N16, 51061.
345. Takashima, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1958, **79**, N3, 243—46; 246—48; РЖХим., 1959, N1, 931.
346. Шемякин, Буданова, Гаврилова, Труды Ком. по аналит. химии, Изд. АН СССР, 1951, **3**, 246—51; C. A., 1953, **47**, N6, 2630c.
347. Кузнецов, ЖАХ, 1952, **7**, N4, 226—32; C. A., 1953, **47**, N4, 1534c.
348. Misumy, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, **77**, N5, 786—88; РЖХим., 1957, N5, 1578.

349. Золотавин, Пономарева, Редкоземельные элементы, Изд, ИЛ, М., 1958, 176—78.
350. Борн, Вайсс, Кобаладзе, Труды Ком. по аналит. химии, Изд. АН СССР, 1956, **7** (10), 104—118; РЖХим., 1957, N4, 12059.
351.. Phillips, Cornisch, РЖХим., 1955, N11, 18989; Atomic. Energy Res. Establ., 1953, N1276, 1—4.
352. Meinke, Anderson, Anal. Chem., 1954, **26**, N5, 907—909; РЖХим., 1955. N22, 52150.
353. Полуэктов, Лауэр, Ягнетинская, Редкоземельные элементы, изд. АН СССР, М.,, 1958, 199—207.
354. Maki, Analyst (Японский), 1957, **6**, N2, 779—82; РЖХим., 1958, N21, 70534.
355. Амброжий, Гольцев, Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технология, 1958, N3, 491—94.
356. Felep, Boltz, Anal. Chem., 1953, **25**, N6, 971—73; РЖХим., 1954, N4, 16795.
357. Greenhaus, Feibush, Gordon, Anal. Chem., 1957, **29**, N10, 1531—34; РЖХим. ,1958, N7, 21166.
358. Holleck, Liebold, Weidmann, Angew. chem., 1956, **68**, N16, 522—23; РЖХим., 1957, N8, 27163.
359. Позднякова, Алимарин, Фролкина, Вестник Моск. ун-та Серия матем., механ., астрон. физики и химии, 1958, N2, 183—186.
360. Кузнецов, Мясоедова, Труды комис. по аналит. химии, АН СССР, 1958, **9**, 76—97.
361. Морачевский, Новиков. Труды комис. по аналит. химии, АН СССР, 1958, **9**, 121—134.

ГЛАВА XII

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

АБСОРБЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Ранее неоднократно упоминалось, что некоторые трехвалентные ионы р. з. элементов окрашены: Pr^{3+} — зеленый, Nd^{3+} — розовый, Sm^{3+} — желтый, Dy^{3+} и Ho^{3+} — светло-желтые, Er^{3+} — розовый, Tu^{3+} — светло-зеленый и Eu^{3+} — светло-розовый. Это связано с сильно выраженной абсорбцией света.

При больших разбавлениях имеют ярко выраженные полосы абсорбционного спектра празеодим, неодим и эрбий. Европий, тербий, самарий, диспрозий, гольмий и тулий имеют полосы в видимой части абсорбционного спектра, которые можно наблюдать лишь при высокой концентрации раствора. Полосы абсорбционных спектров р. з. элементов имеют незначительную ширину и могут быть приняты за линии.

Наличие отдельных р. з. элементов в разбавленных растворах доказать не всегда возможно. Это относится к диспрозию, гольмию, тулию и другим р. з. элементам. Абсорбционные спектры этих р. з. элементов проявляются только тогда, когда достигнуто достаточное фракционное разделение смеси.

При исследовании абсорбционного спектра следует учитывать колебание положения и интенсивности абсорбционных полос под влиянием растворителя, аниона и других ионов. Основное влияние оказывает присутствие других р. з. элементов, даже не имеющих собственного абсорбционного спектра. Так, большое содержание лантана в празеодиме значительно изменяет абсорбционный спектр празеодима. Аналогичное явление наблюдается в смеси эрбия и иттербия, а также в смеси иттрия и эрбия.

При исследовании влияния р. з. элементов, имеющих абсорбционные спектры, на ультрафиолетовую часть абсорбционного спектра самария обнаружено, что абсорбционные полосы самария значительно сдвигаются, когда его содержание в растворе в три раза менее, чем содержание неодима и празеодима. Отсутствие каких-либо закономерностей в изменении абсорбционных полос в зависимости от концентрации других катионов и анионов и нарушение закона Бера затрудняет количественное спектрофотометрическое определение р. з. элементов.

Качественный абсорбционно-спектральный анализ р. з. элементов подробно разработан и достиг значительного успеха.

В качестве исходных растворов при качественном абсорбционно-спектральном анализе р. з. элементов наиболее часто употребляются растворы хлоридов, так как хлор-ион не имеет абсорбции даже в ультрафиолетовой части спектра. Обычно берется 50 *мм* слой нейтрального раствора хлорида. В качестве исходного может служить раствор, содержащий исследуемого вещества 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 и т. д. *г-атомов/л* вплоть до прекращения абсорбции. Полосы абсорбции в концентрированных растворах обычно проверяются многократным разбавлением при кратном изменении концентрации, как указано выше. Влияние концентрации на абсорбционный спектр хлорида празеодима ярко иллюстрируется рис.117.

Абсорбционные спектры всех р. з. элементов, кроме элемента 61, приводятся на рис. 118.

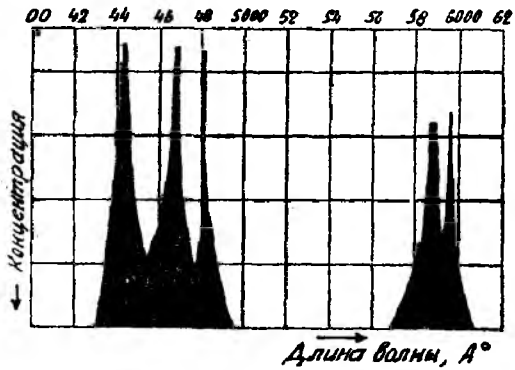


Рис. 117. Влияние концентрации на абсорбционный спектр хлорида празеодима.

Для каждого последующего снимка для каждого р. з. элемента раствор разбавлялся по отношению к предыдущему в два раза. Таким образом, сняты спектры абсорбции при 50 *мм* толщине слоя раствора нейтрального хлорида, содержащего соответствующего р. з. элемента 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32 и т. д. *г-атом* до прекращения абсорбции.

В качестве источника света служила при применении стеклянной оптики электролампа на 75 ватт, при употреблении кварцево-флюоритной оптики — водородная лампа (давление водорода 3—4 *мм*, переменный ток 2000 *в* и 0,5 *а*). Спектры абсорбции содержат линии и полосы от 2200 до 7000 Å.

Наиболее сильной абсорбцией из всех р. з. элементов в ультрафиолетовой области обладает трехвалентный церий, однако в видимой области абсорбция у него отсутствует и его растворы бес-

цветны. Абсорбция Ce^{3+} становится незаметной при 50 *мм* толщине слоя только тогда, когда раствор содержит церия менее чем 1/65000 *г-атомов/л*. У остальных р. з. элементов абсорбция исчезает при 1/16—1/256 *г-атомной* концентрации. По сравнению со всеми остальными р. з. элементами в видимой области наиболее интенсивной абсорбцией обладают Pr^{3+} и Nd^{3+}. Если получить таким образом снимки абсорбционных спектров смесей р. з. элементов при различных разбавлениях, то можно установить их принадлежность тому или иному р. з. элементу.

Этим методом легко распознаются при визуальном наблюдении празеодим, неодим, а также самарий, эрбий, гольмий и тулий. В этом легко можно убедиться, сопоставляя спектры празеодима и неодима на рис. 119.

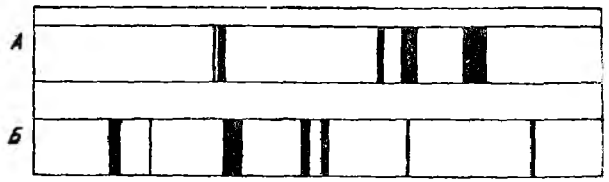


Рис. 119. Абсорбционный спектр празеодима (А) и неодима (Б)

Уже давно была сделана попытка применения спектрофотометрической техники для количественного определения р. з. элементов [1]. В более ранних работах с этой целью был использован метод сравнения изменения интенсивности отдельных полос абсорбции при разбавлении [2] и метод стандартов, основанный на сравнении ширины полос исследуемого раствора и стандартных растворов [3]. При употреблении спектрофотометра проводится определение содержания неодима в смеси с празеодимом и самарием, но определение последних этим методом не дало положительных результатов [4]. Рядом работ [5, 83—87] была доказана быстрота абсорбционноспектрального количественного определения и достаточная общая его точность.

С учетом всех ранее опубликованных работ в 1950 году [4] предложена следующая процедура спектрофотометрического количественного определения празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, эрбия, тулия и тербия. Для определения тербия может быть использован максимум светопоглощения при 219,8 *мμ*, молярный коэффициент экстинкции которого для $Tb(ClO_4)_3$ равен 320[81].

Свежепрокаленную пробу окислов (1—3 *г*) взбалтывают с водой и растворяют в соляной или хлорной кислоте, взятой с небольшим избытком. Избыток кислоты удаляют испарением досуха, растворяют остаток в воде и вторично испаряют. Конечный остаток снова растворяют в воде и образующийся раствор разбавляют до определенного объема (100 *мл*). Если наблюдается гидролиз, раствор подкисляют соответствующей кислотой.

Таблица 50

Некоторые спектрофотометрические данные [4].

Используемая соль	Длины волн, Å	Молекулярный абсорбционный коэффициент $k_м$	Абсорбционный коэффициент k	Толщина щели, *мм*	Определяемый минимум *2-металла* в 100 *мл* (кювета 1 *см*)	Мешающий ион	k мешающего иона
$PrCl_3$	4445	9,85	0,0700	0,025	0,143	Sm^{3+}	0,0012
$Pr(NO_3)_3$	4445	9,20	0,0654	0,025	0,156		
$NdCl_3$	5218	4,33	0,0300	0,013	0,333	Er^{3+}	0,00998
$Nd(ClO_4)_3$	5218	4,30	0,0298	0,013	0,336		—
$Nd(NO_3)_3$	5218	3,88	0,0269	0,013	0,372		—
$Nd(C_2H_3O_2)_3$	5230	3,80	0,0263	0,013	0,380		—
$SmCl_3$	4020	3,14	6,0210	0,044	0,480	Eu^{3+}	0,0006
$Sm(NO_3)_3$	4020	3,28	0,0218	0,044	0,458		—
$Sm(C_2H_3O_2)_3$	4025	3,68	0,0244	0,044	0,410		—
$EuCl_3$	3939	2,92	0,0192	0,029	0,520		—
$Eu(NO_3)_3$	3945	2,05	0,0135	0,053	0,743	Sm^{3+}	0,00101
$Eu(C_2H_3O_2)_3$	3947	1,92	0,0126	0,053	0,793		—
$GdCl_3$	2728	2,34	0,0149	0,205	0,670		—
$Gd(C_2H_3O_2)_3$	2729	3,28	0,0209	0,205	0,479		—
$Er(ClO_4)_3$	3792	4,00	0,0239	0,030	0,419		—
$TuCl_3$	6825	2,58	0,0152	0,018	0,695	Nd^{3+}	0,00240
$Tu(ClO_4)_3$	6825	2,49	0,0147	0,018	0,680		—
$YbCl_3$	9750	1,94	0,0111	0,026	0,901	Er^{3+}	0,00529
$Yb(NO_3)_3$	9750	1,91	0,0110	0,026	0,912		—
$Yb(ClO_4)_3$	9750	1,96	0,0113	0,026	0,885		—
$Yb(C_2H_3O_2)_3$	9720	1,99	0,0116	0,026	0,864		—

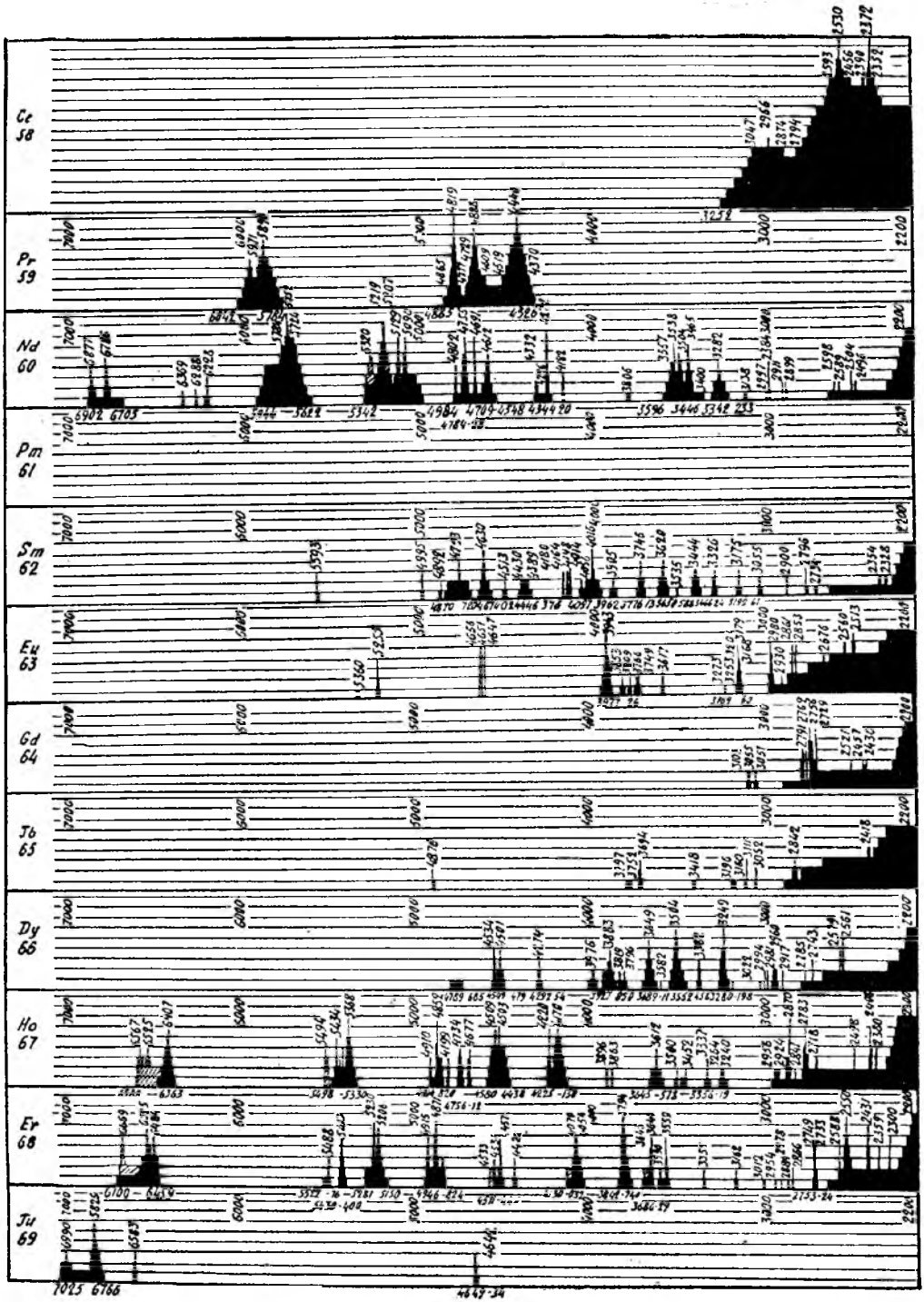


Рис. 118. Абсорбционные спектры хлоридов р. з. элементов.

Полученный таким образом раствор спектрофотометрируют на кварцевом спектрофотометре при температуре 25—30°С (в СССР может быть использован для этого спектрофотометр СФ-4, к которому можно присоединить автоматическую регистрацию спектров [82] при использовании кварцевых кювет, толщина слоя раствора в которых соответствует 1,000±0,005 *см*, с вариацией ширины щели от 0,01 до 2 *мм*, причем ширина полос в зависимости от применяемой длины волны света может колебаться в пределах 2—40 Å.

Перед каждым употреблением кварцевые кюветы необходимо споласкивать азотной кислотой.

Перед спектрофотометрированием каждый вновь используемый спектрофотометр должен быть проградуирован. Градуировка может быть выполнена по линии 5460,7 Å ртутной лампы, с помощью вольфрамовой лампы для областей выше 3200 Å и водородной разрядной лампы для областей малых длин волн.

При спектрофотометрировании рекомендуется делать минимум пять отсчетов на приборе и среднее из пяти отсчетов брать для расчета $\lg I_0/I$ (I_0 и I — соответственно интенсивности света, проходящего через индикаторный и измеряемый растворы).

Количество присутствующего в растворе р. з. элемента может быть расчитано по формуле Бера-Ламберта:

$$\text{количество } Me^{3+},\ г/л = \frac{\lg I_0/I}{K},$$

при толщине поглащающего слоя в кювете в 1 *см*. Величина K в данной формуле называется абсорбционным коэффициентом, а при выражении количества растворенного вещества в *мол/л* молекулярным абсорбционным коэффициентом ($Км$). Величины этих коэффициентов для растворов отдельных соединений р. з. элементов приводятся в табл. 50, где указывается также определяемый минимум р. з. элемента.

При наличии в растворе мешающих ионов р. з. элементов необходимо введение поправки, которая определяется расчетом величины I_0/I мешающего иона и вычитается из измеренной величины I_0/I. Практически эта поправка может быть определена путем умножения граммов мешающего иона в литре раствора на величину K мешающего иона, приведенную также в табл. 50.

При наличии мешающего иона в растворе расчет количества определяемого р. з. элемента производится по формуле:

$$\text{Количество } Me^{3+},\ г/л = \frac{\lg I_0/I - \text{количество } Me^{I},\ г/л \times K_{Me^I}}{K_{Me^I}},$$

где Me^{3+} — определяемый р. з. элемент и Me^{I} — мешающий р. з. элемент.

Растворы указанных в табл. 50 хлоридов р. з. элементов и перхлората эрбия подчиняются закону Бера с точностью около 1% и

лишь для $GdCl_3$ имеет место расхождение в 10%. Метод спектрофотометрического определения указанных элементов при тщательной градуировке спектрофотометра следует считать представляющим интерес, тем более, что наличие аниона соли (например, хлора) не оказывает влияния.

Количественное определение неодима и празеодима в минералах абсорбционноспектроскопическим методом предложено Боровиком и Буровой [6]. Ими была собрана установка, состоящая из спектроскопа прямого видения, набора плоских кюветок различной толщины, клинообразного сосуда и источника света — лампы накаливания 75 ватт.

Само определение производится следующим образом.

Плоскую кювету заполняют приготовленным раствором сульфата или нитрата неодима и празеодима и помещают перед щелью спектроскопа так, чтобы пучок света, прошедший через кювету с исследуемым раствором, был направлен на верхнюю половину щели. Полосу спектра этих растворов сравнивают с полосой спектра, которая образуется при прохождении света от того же источника через клинообразный сосуд со стандартным раствором.

Свет от общего источника посредством призмы направляют через клинообразный сосуд, который может перемещаться параллельно спектроскопу, и вторую отражательную призму на нижнюю часть щели спектроскопа. Таким путем получают как бы двухслойный спектр, верхняя половина (полоса) которого получается при прохождении света через клинообразный сосуд, нижняя (полоса)—при прохождении света через кювету с исследуемым раствором.

Перемещение клинообразного сосуда приводит к изменению яркости и тем самым позволяет определить разницу интенсивности определенной линии в сравниваемых полосах спектра. Клинообразный сосуд снабжен шкалой, отсчет на которой дает возможность определить положение, соответствующее линиям одинаковой интенсивности для двух концентраций стандартных растворов и для исследуемой пробы.

Концентрации стандартных растворов лучше всего подбирать таким образом, чтобы отсчет по шкале клинообразного сосуда оказался между двумя отсчетами для растворов стандартных концентраций. Искомая концентрация неодима и празеодима вычисляется простым интерполированием. В клинообразный сосуд наливают соответственно 2%-ный раствор нитрата неодима или празеодима. Длина клина 13 *см*, максимальная толщина 1 *см*. Для установки на одинаковую яркость лучше использовать линии 5270—5207 Å для неодима и 4879 Å для празеодима. Метод был использован указанными авторами для анализа окислов р. з. элементов из лопарита, лавчоррита и некоторых силикатов р. з. элементов. Погрешность полученных определений при благоприятных

условиях, по мнению авторов, может быть сведена до 2% измеряемой величины.

Имеется попытка определения неодима и празеодима в нейтральных растворах сульфатов или нитратов по ширине полос абсорбции, которая зависит от концентрации [7].

Приведем пропись определения празеодима, неодима и самария, которая принята в Гиредмете [94] для контроля за процессом разделения р. з. элементов. Определение производят на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4. Чувствительность определения в растворе составляет 0,007% для окиси празеодима и неодима и 0,03% для окиси самария при длине кювет 50 *мм*. Погрешность метода для празеодима и неодима 5% и для самария—6%.

Приготовление стандартных растворов

Серию стандартных растворов готовят растворением взятых на аналитических весах навесок окислов, прокаленных при 900°С в течение 2-х часов:

	Содержание Pr_2O_3, Nd_2O_3 и Sm_2O_3 (каждого), %	Навеска окисла (каждого), *мг*
Раствор 1	1	500
Раствор 2	0,5	250
Раствор 3	0,25	125
Раствор 4	0,124	62
Раствор 5	0,062	31
Раствор 6	0,030	15
Раствор 7	0,016	8
Раствор 8	0,0018	4

Эти навески окислов растворяют при нагревании в 10 *мл* азотной кислоты (1:10). Раствор упаривают почти досуха и к остатку приливают несколько *мл* дистиллированной воды. Раствор переводят в мерную колбу на 50 *мл* и доводят водой до метки.

Стандартные растворы сохраняют в стеклянной посуде с притертыми пробками.

Получение градуировочной кривой. В одну кювету длиной 50 *мл* наливают дистиллированную воду (эталон), в другую кювету той же длины наливают стандартный раствор и производят измерения на спектрофотометре СФ-4 с лампой накаливания и сурьмяно-цезиевым фотоэлементом. Шкалу длин волн на приборе устанавливают для самария последовательно на 395, 401 и 410 *мμ*, для празеодима на 444 *мμ* и для неодима на 578 *мμ* и замеряют показания оптической плотности стандартных растворов для каждой указанной длины волны.

Находят значение оптической плотности «фона» по выражению

$$\frac{D_{395} + D_{410}}{2} = D_{ф}$$

Это значение вычитают из показаний оптической плотности для длины волн 401 *мμ* (D_{401}) и получают оптическую плотность для самария:

$$D_{401} - D_{ф} = D_{Sm}$$

На основании измерений и вычислений для всех стандартных растворов получают набор значений D_{Sm}, по которым строят график в координатах $D_{Sm} - C\%$ (концентрация в процентах). Градуировочные графики для празеодима и неодима строят непосредственно по значениям D_{Pr} и D_{Nd}.

Проверка стандартных растворов производится 1—2 раза в неделю.

Операция определения. Выделенную тем или иным химическим путем сумму окислов в количестве 0,25—0,5 *г* растворяют в азотной кислоте, как указано при приготовлении стандартов, раствор переносят в мерную колбу на 25 *мл* и доводят водой до метки. Если в смеси окислов содержится много церия, при растворении в азотной кислоте прибавляют пергидроля, который должен быть разрушен выпариванием. Полученный раствор наливают в кювету длиной 50 *мм* и производят измерения так же, как при построении градуировочного графика по стандартным растворам. Зная оптическую плотность D_{Pr}, D_{Nd} и D_{Sm} по градуировочной кривой находят содержание празеодима, неодима и самария в анализируемом растворе.

Содержание р. з. элемента в пробе рассчитывается умножением полученного результата на коэффициент разбавления, который находят по формуле:

$$\text{Коэфф. разбавления} = \frac{\text{объем } (мл)}{\text{навеска } (г)}$$

Следует учитывать, что при содержании европия в пробе более 20% он мешает определению самария. Этим методом одновременно с празеодимом, неодимом и самарием можно определять эрбий по полосе поглощения 379,4 *мμ*; в этом случае обычно готовят соответствующие стандартные растворы, которые аналогичны описанным и содержат определенные количества окиси эрбия.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Дуговой спектральный анализ

В старых способах количественного дугового спектрального анализа для испарения исследуемое вещество помещалось на анод. При этом, однако, результаты были мало удовлетворительными, так как всегда имело место колебание интенсивности линий, зависящее от многих факторов. Оно становится значительно меньшим при нанесении исследуемого вещества на угольный катод. Так и поступают теперь, причем для большинства элементов сила света увеличивается в 10—70 раз.

В ряду летучести окислов элементов в угольной дуге окислы р. з. элементов располагаются в конце, вместе с весьма трудно испаряющимися окислами тория, ниобия, тантала и прочих. На поверхности графита они могут давать малолетучие карбиды. В ряду летучести фосфатов в угольной дуге р. з. элементы располагаются с торием, цирконием и графнием также в конце ряда и начинают поступать в пламя дуги после испарения большей части фосфора. Однако расплав удерживает некоторое количество фосфора, который поступает в пламя дуги одновременно с р. з. элементами. Это явление, по-видимому, связано с образованием фосфидов. Таким образом при испарении окисных, силикатных, фосфатных и других соединений р. з. элементы поступают в пламя дуги одновременно с наименее летучими элементами.

Качественный анализ на содержание р. з. элементов в природных образцах осуществляется путем определения нескольких элементов этой группы, обладающих наиболее характерными спектрами и встречающихся наиболее часто и в достаточно больших количествах. С этой целью в первую очередь следует производить определение церия, лантана, иттрия и иттербия, которые имеют аналитические линии, приводимые в любом атласе дуговых спектров элементов.

Количественный дуговой спектральный анализ производится по одному из следующих двух методов.

Исследуемое вещество всыпают в углубление катода — кратер диаметром 1—2 *мм* и глубиной 1,5—7 *мм*, получают дугу замыканием тока 220 *в* и 5—13 *а*, фокусируют катод точно на щель и производят ряд снимков при одинаковом времени экспозиции. В зависимости от летучести окиси на отдельных снимках спектрограмм линии элементов проявляются в различной степени. В присутствии окиси кальция, алюминия и им подобных элементов р. з. элементы появляются на третьем снимке, четвертый — шестой снимки дают максимальную яркость линий, которая затем вновь снижается. Для сравнения производят фотографирование и проявление эталона при одинаковых условиях. Сравнение интенсивности последних линий с интенсивностью линий эталона при визуальном способе может производиться с точностью до 0,05%. Минимум доказуемости большинства элементов лежит около 0,001%.

Как правило, увеличение силы тока приводит к усилению интенсивности линий р. з. элементов. Исключением из этого является самарий, интенсивность линий которого возрастает только до 6 *а*, при дальнейшем увеличении силы тока остается интенсивность линий самария почти неизменной [41].

Надо полагать, что европий и возможно иттербий ведут себя в условиях дуги подобно самарию.

Метод был использован для определения скандия в горных породах [10]. В качестве эталонов при этом употреблялись смеси

окиси скандия с двуокисью кремния или окиси скандия с окисью магния. Применение двуокиси циркония для приготовления эталона при определении скандия, как и его присутствие в скандии, не допускается, так как сильные линии скандия перекрываются достаточно сильными линиями циркония. Присутствие вольфрама также нарушает определение.

Метод может быть применен при определении иттрия [10], лантана в соединениях иттрия высокой чистоты [14], а также других р. з. элементов.

Более точные результаты [11] могут быть получены введением вспомогательных веществ, играющих роль внутренних стандартов, и при использовании гомологичных пар линий. В качестве вспомогательных веществ применяются титан, пятиокись тантала, окись скандия, окись лантана и двуокись циркония, из них чаще употребляют окись скандия, окись лантана и двуокиси циркония и церия, как наиболее тщательно исследованные в отношении влияния на интенсивность линий р. з. элементов. Данная вариация количественного спектрального анализа основана на измерении интенсивности линий.

Следует заметить, что подбор внутреннего стандарта и пар линий не бывает идеальным и приводит обычно к снижению, но не полному устранению ошибок, вызываемых колебанием температуры и изменением условий испарения. Элемент, играющий роль внутреннего стандарта, должен прибавляться к исследуемым образцам в виде одного и того же соединения. При подборе внутреннего стандарта и пар линий следует стремиться к тому, чтобы изменение условий испарения элементов и колебание температуры пламени одинаково отражались на абсолютной интенсивности пары линий, и их относительная интенсивность зависела бы только (по возможности) от концентрации определяемой составной части. Влияние изменения температуры на относительную интенсивность линий будет наименьшим при использовании линий с близкими значениями их потенциалов возбуждения и совершенно исключается при равенстве потенциалов возбуждения пары линий. Такого типа пары линий называются гомологическими. Если условия поступления в пламя дуги как определяемого элемента, так и элемента сравнения тождественны, относительная интенсивность линий становится независимой от изменения условий испарения руды или исследуемого вещества.

Успех определения зависит также от подготовки угольного катода. Хорошие результаты получаются при следующем методе работы [12]. Исследуемый раствор в количестве 0,1 *мл* помещают в углубление прокаленного катода и сушат в сушильном шкафу при 110° в течение 75 мин. Такая подготовка угольного катода обеспечивает равномерность дугообразования.

Чувствительность спектрального определения может быть увеличена, если подготовку угольного электрода выполнить следую-

щим образом. На торцовую поверхность угольного электрода, который предварительно опускают на несколько секунд в 30%-ный раствор полистирола в бензоле, наносят каплю анализируемого раствора и высушивают. Весь сухой остаток при этом сосредотачивается на поверхности угля. Чувствительность еще увеличивается, если анализируемый раствор содержит 5% по объему серной кислоты [39]. Наличие хлористого натрия в растворе по указаниям одних исследователей [39] повышает чувствительность, по данным других исследователей [38] снижает ее. Добавление к пробе 50% нитрата аммония и 5% хлорида серебра повышает чувствительность приблизительно в 100 раз [38].

Наконец могут быть применены брикетированные электроды. Для получения их смешивают угольный порошок с окислами р. з. элементов в соотношении 1:3, добавляют несколько капель мелассы, массу подсушивают, прессуют под давлением 1000 *кг/см*^{2} и нагревают до 150°. Брикетированные электроды имеют длину 10 *см* и поперечник 4 *мм* и устанавливаются против обычного угольного электрода диаметром 4 *мм* [40].

Зависимость относительной интенсивности спектральных линий от концентрации элементов в каждом отдельном случае находится опытным путем по градуировочной кривой в координатах $\lg I_1/I_2 - \lg C$. Градуировочная кривая строится по данным измерений у ряда эталонных образцов относительной интенсивности линий определяемой составной части и элемента сравнения. На основании градуировочной кривой, определения относительной интенсивности линий в спектрах исследуемых образцов легко вычисляется концентрация определяемой составной части. При этом спектр исследуемого образца должен быть получен в тех же условиях, что и спектры стандартов.

Количественный спектральный анализ сопровождается обычно фотографированием спектра, и взамен интенсивности линий определяют тогда почернение на фотопластинке с помощью микрофотометра.

Для перехода от почернения линий на фотопластинке к интенсивностям линий существует много способов, подробное описание которых можно найти в специальной литературе [13].

Градуировочные кривые при количественном дуговом спектральном анализе на содержание р. з. элементов получаются следующим образом. Высокой чистоты окислы р. з. элементов растворяют в азотной кислоте и смешивают с нитратом циркония или другого элемента сравнения в отношении 5:1, 4:1, 1:1, 0,6:1, 0,5:1, 0,4:1, 0,3:1, 0,2:1, 0,1:1.

Для компенсации влияния других р. з. элементов, которые содержатся в исследуемом веществе, прибавляют обычно лантан и неодим, совершенно свободные от определяемого р. з. элемента. Концентрацию стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы в 0,1 *мл* раствора содержалось 10 *мг* окиси р. з. элемента

(сумма всех р. з. элементов вместе с добавкой) и 1 *мг* ZrO_2, или окиси Sc, или La; 0,1 *мл* этого раствора заполняют углубление катода и сушат, как указано выше, при 110°С.

Для снятия спектра получают дугу при 220 *в* и 5,5—6,0 *а*. Фотопластинки со спектром должны проявляться при одинаковых температурных и других условиях. Затем определяют почернение гомологических пар линий с помощью фотометра и, рассчитав относительные числа интенсивности определяемого р. з. элемента и циркония или другого элемента сравнения, строят из полученных значений градуировочную кривую на основании средних данных из трех снимков.

На логарифмической бумаге по абсциссе откладывают относительные числа стандартной смеси, по ординате—содержание определяемого р. з. элемента в стандартной смеси или на полулогарифмической бумаге на простой шкале откладывают логарифм отношения интенсивности линии определяемого р. з. элемента и циркония, на логарифмической шкале — концентрацию р. з. элемента. Такая градуировочная кривая строится для каждого р. з. элемента, причем лантан и неодим одновременно играют роль разбавителя.

При анализе минералов после разложения выделяются чистые р. з. элементы, совершенно свободные от циркония. Окислы растворяют в азотной кислоте, смешивают с нитратом циркония и получают раствор требуемой концентрации: 10 *мг* окиси р. з. элементов в 1 *мг* ZrO_2 в 0,1 *мл* раствора. Далее поступают как при построении градуировочной кривой, проявляя спектр на пластинке при одинаковых условиях с условиями проявления спектров эталонов. Рассчитывают относительные интенсивности, которые наносят на абсциссу градуировочной кривой, и процентное содержание р. з. элемента получают на ординате.

При использовании в качестве внутреннего стандарта окиси скандия подготовка к спектрографированию проводится следующим образом. Смешивают угольный порошок с окисью скандия (0,25% в полученной смеси) и тщательно растирают в агатовой ступке. Приготовленные стандарты смесей окислов р. з. элементов разбавляют окисью кальция в отношении 1:9 и смесь также тщательно растирают в агатовой ступке. Каждый из стандартов смешивают в отношении 1:1 с угольным порошком, содержащим окись скандия, и эту смесь вводят в кратер электрода.

Когда в качестве внутреннего стандарта используют окись лантана, навеску пробы смешивают с угольным порошком и разбавляют окисью кальция, в которую введен 1% лантана в виде окисла (сравнительная линия лантана 2808,39 А) [94].

Метод применяется для определения скандия при использовании в качестве внутреннего стандарта двуокиси церия и окиси иттрия по чувствительным линиям скандия: 4023,68, 4020,40, 3911,81, 3907,48, 3642,778, 3630,74, 3613,84 А. Другие линии скандия, ко-

торые могут быть использованы при определении его, приведены в табл. 52 и 53. Определение иттрия осуществляется по более характерным линиям 3200,27, 3203,32, 3216,68 и 3242,28 Å, лантана по линиям 3245,12, 3149,35, 3265,67, 3303,11, 3337,49, 3344,56 и 3380,91 Å, церия по линиям 2791,42, 3017,19, 3103,38, 3201,71, 3221,17, 3224,16 Å, празеодима по линиям 3172,31, 3168,24, 3163,73 и 3219,55 Å, неодима по линиям 3134,90, 3128,27, 3133,60 Å, самария по линиям 3402,46, 3382,41 и 3207,41 Å, европия по линиям 2906,67, 2813,95, 2729,39, 2925,03, 2668,33, 2638,74 Å, гадолиния по линиям 3350,48, 3358,63 и 3422,47 Å, тербия по линиям 3509,18, 3561,75, 3676,3, 3702,9, 3703,9, 3848,76, 3874,19, 4144,5, 4278,5, 4318,9, 4325,8, 4326,4 Å, диспрозия по линиям 3385,03, 3319,89, 3308,89, 3251,26, 3135,37, 3038,29, а также 3407,8, 3531,7, 3645,4, 3968,9, 4000,5, 4046,0, 4047,98, 4167,99, 4211,74 Å [8], гольмия по линиям 2936,8, 3343,56, 3399, 3453,1, 3456,0, 3748,19, 3810,7, 3891,02, 4045,4, 4053,9, 4103,8 и 4163,0 Å, эрбия по линиям 3372,75, 3499,10, 3692,65 и 3906,32 [8, 9] Å, тулия по линиям 3131,3, 3425,1, 3462,21, 3761,34, 3761,91, 3848,0, 4098,2, 4105,8, 4187,6, 4242,2 Å, иттербия по линиям [8, 9] 2891,38, 3289,3, 3194,19, 3988,01, Å, кассиопея по линиям 4518,5, 3554,43, 3472,48, 3397,07, 3077,6, 2911,40 и 2894,84 Å, где подчеркнуты более важные линии.

Наиболее характерные линии дугового спектра р. з. элементов и линии других элементов, которыми перекрываются линии р. з. элементов, представлены в табл. 51.

Дальнейшая разработка метода нашла отражение в применении в качестве внутренних стандартов самих р. з. элементов [30—32, 42—46, 49, 59—66] и определении отдельных р. з. элементов при совместном присутствии в атомных материалах [33—35]. В этих работах, как и в некоторых ранних работах [8], содержание р. з. элемента определялось по величине отношения интенсивностей выбранной пары линий двух р. з. элементов (табл. 52).

Учитывая своеобразное поведение самария в дуге постоянного тока, использование его в качестве эталона сравнения (внутреннего стандарта) при спектральном анализе р. з. элементов должно существенно снижать точность анализа при силе тока более 5—6 *а*. Однако селективное испарение самария может быть использовано для значительного увеличения чувствительности определения примесей в концентрате самария. Таким образом чувствительность спектрального обнаружения примеси в самарии будет больше при высоких, а обнаружение самария в смеси р. з. элементов — при низких значениях силы тока дуги [41].

Таблица 51

Линии элементов, накладывающиеся на основные линии дугового спектра некоторых р. з. элементов [9,95]

Основные линии р. з. элементов																
Скандий			Иттрий		Лантан		Церий		Гадолиний			Эрбий		Иттербий		
3353,73 (9)	3368,95(7)	3372,15(8)	3216,68(3)	3242,28(8)	3245,12(7)	3337,49(7)	3103,38(3)	3201,71(5)	3350,48(1)	3358,63(1)	3422,47(1)	3372,75( )	3499,10( )	2891,38(1)	3289,37(5)
Zr3353,66(5)	Zr3367,82(7)	Nb3371,33(5)	Fe3215,94(3)	Co3241,55(4)	Cr3244,12(3)	Cr3336,33(4)	V3102,30(9)	Mo3200,59(3)	Cu3349,20(2)	Zr3358,12(7)	Cr3421,21(4)	Ni3371,99( )	Fe3497,84(2)	Mo2890,99( )	Fe3288,65( )
Fe3354,06(1)	Ni3367,97(5)	3374,25(4)	Mo3216,07(5)	Ti3241,99(5)	Fe3244,19(3)	Mo3336,51(4)	Co3102,51(4)	3201,50(5)	Ti3349,41(9)	Mo3358,28(3)	Pd3421,24(6)	3374,22( )	Rh3498,73(5)	Ta2891,04(1)	Zr3288,80( )
Mo3354,12(3)	Cr3368,05(5)	Ti3371,45(5)	Nb3216,19(3)	Fe3242,27(1)	Mo3244,47(3)	Mg3336,68(4)	Fe3101,87(1)	3202,13(3)	Ca3350,21(1)	Ti3358,91(1)	Mo3421,25(4)	Sc3372,15( )	Ru3498,94(5)	Ti2891,07( )	Ti3288,90( )
Co3354,38(5)	Fe3368,17(1)	3372,80(9)	Zr3216,59(3)	Ta3242,83(3)	Cr3245,54(4)	Fe3337,67(2)	Ta3103,25(5)	Ni3202,14(4)	Mo3350,30(4)	Fe3359,29(4)	Ni3421,34(4)	Fe3373,87( )	Zr3499,58( )	Cr2891,10( )	Fe3289,02( )
Zr3354,39(6)	Zr3368,64(3)	Ta3371,54(4)	Ni3216,82(4)	Ni3243,06(7)	Mo3245,92(3)	Cu3337,84(4)	Co3103,74(4)	V3202,38(5)	Gd3350,48(6)	Co3359,68(6)	Mo3422,31(4)	Ti3372,80(1)	Cd3500,00( )	Mo2891,28( )	V3389,39( )
Ti3354,64(7)	Nb3369,07(4)	Ni3371,99(7)	Co3216,99(3)	Fe3243,11(1)	Fe3245,98(3)	V3337,85(3)	Ti3103,80(5)	Ti3202,54(6)	Co3351,15(3)	Sc3357,26(8)	Ni3422,33(3)	Co3373,23(1)		Mn2891,32( )	Fe3289,44( )
Mo3354,99(5)	Fe3369,15(3)	Fe3372,08(1)	Ti3217,06(7)	Cu3243,16(3)		Ti3337,85(3)	Co3103,98(3)	Fe3202,58(3)	Fe3357,74(2)		Fe3422,66(2)	3373,97(1)		Cr2891,42( )	Mo3289,84( )
	Mo3369,25(4)	3372,35(1)	V3217,11(7)			Zr3337,92(3)		Co3203,03(3)			Cr3422,74(4)	Zr3373,42( )		V2891,64( )	Pt3290,22( )
	Ni3369,57(4)	3372,86(1)	Fe3217,38(2)					Ni3203,14(4)			Mo3422,78(4)	W3378,75( )		Ta2891,84( )	Cu3290,54( )
	Ti3370,44(4)	3373,87(1)	Cr3217,40(5)								Co3422,78(5)	Mo3373,81( )		Co2892,25( )	Mo3290,82( )
		Er3375,56(4)	Ni3217,83(4)								Nb3422,79(3)	Nb3374,25( )		Zr2892,27( )	Nb3291,06( )
		Co3373,23(4)	Nb3217,86(3)								Ni3422,83(3)	Co3374,30(1)		Mn2892,39( )	
		3373,97(3)									Nb3423,65(5)			V2892,44( )	
		3374,30(3)									Ni3423,71(7)				
		Zr3373,42(6)									Co3423,83(3)				
		W3373,75(4)													
		Mo3373,81(3)													

Примечание: Интенсивность линий: со скобками без цифр меньше единицы по десятибалльной системе

Пары линий р. з. элементов и железа [103, 104] или марганца [105], циркония [45] и урана [57], применяемые при дуговом анализе минералов, металлических празеодима [105] и урана [57]

Пары линий, Å		Область применения, %	Пары линий, Å		Область применения, %
линии р. з. элементов	линии железа (элемента)		линии р. з. элементов	линии железа (элемента)	
Y 3600,7	3603,2	0,02—1,0	Gd 3358,6	3369,5	—
3710,3	3701,1	"	3362,2	3369,5 или 3370,8	—
4374,9	4352,7	"	4347,3	4337,0	—
La 3337,5	3307,8	—	Tb 3324,4	3369,5 или 3370,8	—
3988,5	4009,7	—	3509,2	3445,2	0,1—2,0
3995,75	4009,7	—	4338,45	4352,7	—
4086,714	3438,97 (Mn)	—	Dy 3531,7	3603,2	—
4238,379	4244,378 (U)	—	4000,45	4009,7	—
4333,7	4352,7	—	4211,7	4233,6	—
4337,7	4337,0	—	Ho 3372,75	3369,5 или 3370,8	—
Ce 4012,4	4009,7	—	3499,1	3445,2	0,02—1,0
4222,599	4244,378 (U)	—	Er 3372,75	3369,5 или 3370,8	—
4486,906	4244,378 (U)	—	3499,1	3445,2	—
4562,4	4603,0	0,25—2,0	4008,0	4009,7	—
4572,3	4603,0	—	Tu 3131,3	3369,5	—
Pr 3908,48	3898,0	—	3362,6	3364,5	—
4008,7	4009,7	0,1—2,0	3462,2	3369,5 или 3370,8	0,05—1,0
4222,98	4244,378 (U)	—	Yb 3289,4	3286,8	—
Nd 4012,25	4244,378 (U)	—	3464,6	3445,2	0,01—0,5
4012,25	4009,7	0,1—2,0	Cp 3312,1	3369,5	—
4061,1	4009,7	—	3359,6	3369,5 или 3370,8	0,01—0,5
4303,6	4337,0	—	Sc 2552,35	2550,74 (Zr)	—
Sm 3592,6	3594,6	0,05—2,0	3353,73	3357,22 (Zr)	—
4577,7	4603,0	—	3613,8	3603,2	—
Eu 3972,0	3977,7	0,01—0,5	3642,8	3603,2	—
4661,9	4603,0	—	4020,4	4009,7	—
4522,6	4476,0		4023,7	4009,7	—
Gd 3350,5	3369,5	0,1—2,0	—	—	—

Дуговой спектральный метод может быть применен для определения р. з. элементов в экспедиционных условиях при использовании спектрографа ИСП-22 [52] в минералах, рудах, горных породах, золах углей [48, 53—55, 80] и нержавеющей стали [57].

Дуговой спектральный анализ обладает более высокой чувствительностью по сравнению с рентгеноспектральным анализом. Его значение в последние годы особенно возросло в связи с применением для определения малых количеств примесей отдельных р. з. элементов в их чистых соединениях. В СССР по использованию дугового спектрального анализа особенно интенсивно ведется работа в Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности с применением отечественных спектрографов ИСП-28 или ИСП-22 и ДФС-3 или ДФС-13.

Ввиду особого значения дугового спектрального анализа для практики определения состава смеси р. з. элементов опишем несколько вариантов методики определения индивидуальных р. з. элементов в смесях этих элементов, которые разработаны в указанном исследовательском институте.

По Меламед, Полякову и Земсковой [92], определение индивидуальных р. з. элементов в их смесях произвольного состава может быть выполнено следующим образом. Получают смесь окислов р. з. элементов из определяемого материала и разбавляют их чистой окисью иттрия или углекислым кальцием (разбавители). В первом случае в качестве элемента сравнения (внутреннего стандарта) служит иттрий, во втором используется скандий, который вводится в виде окиси скандия.

Способ подготовки пробы к анализу. 5 *мг* исходной пробы окислов или материала эталона перемешивают с 95 *мг* окиси иттрия (или углекислого кальция). При использовании как разбавителя углекислого кальция прибавляют к угольному порошку окиси скандия (на 798 *мг* угольного порошка 2 *мг* окиси скандия) и смесь тщательно растирают в агатовой ступке. Затем 10 *мг* смеси пробы или смеси угольного порошка с внутренним стандартом — окисью скандия. Таким образом получается двадцатикратная степень разбавления.

Подготовка эталонов. Эталонами служат искусственные смеси окиси иттрия или углекислого кальция с 0,001—2% окислов определяемых р. з. элементов. Готовят три серии эталонов. В эталоны первой серии вводят лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, в эталоны второй серии — церий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, иттрий и в эталоны третьей серии — гольмий, эрбий, тулий, иттербий и кассиопей. Первый эталон каждой серии готовят механическим смешением соответствующих навесок разбавителя и окислов определяемых элементов в ступке с прибавлением спирта. Стандарты с меньшими содержаниями р. з. элементов готовят последовательным разбавлением путем перемешивания первого эталона с разбавителем или при анализах со внутренним стандартом — с основой основным р. з. элементом в их смеси. Перед снятием спектро-

грамм 10 *мг* эталона перемешивают с 10 *мг* угольного порошка или угольного порошка с внутренним стандартом — окисью скандия.

Условия анализа. Для спектрографирования используют спектрограф ДФС-3 с плоской диффракционной решеткой (1200 *штр./мм*), обратная величина дисперсии 2 Å/*мм*. Источник возбуждения—дуга постоянного тока между угольными электродами. Напряжение 200 *в* и сила тока 10 *а*. Испарение пробы проводят из канала электрода (кратера), который служит анодом. Глубина кратера 3 *мм*, его диаметр заточенной части 4 *мм*, длина заточенной части анода 6 *мм*. Угольный катод (второй электрод) должен быть заточен на конус.

Навеску подготовленной пробы в 10 *мг* набивают в кратер анода и снимают спектр до полного испарения пробы (120—190 сек.). Конец выгорания легко узнается по возрастанию яркости дуги и уменьшению тока или возрастанию значения падения напряжения на дуговом промежутке. Для фотографирования спектра применяют пластинки типа I, чувствительности 2,8 ед. ГОСТа .

Для выполнения анализа получают две серии спектрограмм: одну для области 3050—3500 Å и другую—для области 3800—4250 Å. Аналитические пары линий этих областей представлены в табл. 53 и 54, из которых видно, что лантан, церий, празеодим, неодим, самарий и европий определяют по линиям, расположенным в области 3800—4250 Å, тогда как все остальные р. з. элементы, а также церий (линия Ce 3201,71 Å) — по линиям, расположенным в области 3050—3500 Å.

Фотометрирование линий проводят на микрофотометре МФ-2 или МФ-4.

По измеренным парам линий эталонов строят градуировочные графики, откладывая на оси абсцисс логарифм концентрации определяемого элемента в пробе и на оси ординат — $\triangle S$ (разность почернений).

Средняя квадратичная относительная ошибка воспроизводимости при разбавлении окисью иттрия составляет 5%, при разбавлении углекислым кальцием 7%.

В случаях, когда содержание того или иного р. з. элемента превышает 20%, следует производить более чем двадцатикратное разбавление.

При определении иттрия наряду с р. з. элементами в качестве разбавителя необходимо применять углекислый кальций. Если же необходимо провести определение скандия, то пробу разбавляют окисью иттрия.

При отсутствии в лаборатории ДФС-3 или ДФС-13 определение иттрия, лантана, европия, тулия, иттербия и кассиопея может быть выполнено на кварцевом спектрографе ИСП-28 (или ИСП-22). Подготовка пробы проводится так же, как указано при операции определения со спектрографом ДФС-3 (см. стр. 660). В качестве внут-

Таблица 53

Аналитические пары линий р. з. элементов, условия их получения и некоторые характеристики

Определение	Аналитические пары линий А	Чувствительность, %	Область определяемых концентраций, %	Источник возбуждения и электроды	Сила тока, *а*	Внутренний стандарт	Погрешность, %	Литературный источник
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sc в природ. объект.	Sc 2552,35/La 2610,31	—	0,01—0,3	Дуга пост. тока, угольн.	5	La	6—12	[48]
"	Sc 3253,7/La 3376,33	—	0,01—0,3	"	5	La	6-12	[48]
Y в тяж. р. з. элем.	Y 4356,726/Ce 4339,317	—	42—100	Дуга пост. тока, графит.	17	тяж. р. з.	—	[65]
Y в La	Y 3448,81/La 3376,33	—	—	Угольные				[35]
Y в Gd	Y 36,28,706/Gd 3637,742	0,05	0,10—2	Графитовые	18	Gd	—	[93]
Y в Tb	Y 3774,33/Tb 3761,95	—	0,02—0,2	Дуга перем. тока, угольн.	—	Fb	3,5	[88,90]
Y в Tb	Y 3982,595/Tb 3986,970	0,05	0,02—1,0 0,1—1,0	Дуга пост. тока, графит.	13	Tb	—	[93]
Y в Dy	Y 3601,92/Dy 3611,90	0,007	0,02-1,0	Угольные	17	Dy	1—6	[82,33,66]
Y в Dy	Y 3774,33/Dy 3777,98	—	0,007-0,2	Дуга перем. тока, угольн.	10	Dy	2,7	[88,90]
Y в Ho	Y 3982,59/Ho 3966,85	0,008	0,01—1,0	Дуга пост. тока, угольн.	17	Ho	1-6	[33,66]
Y в Ho	Y 4374,94/Ho 4379,14	0,005	0,01—1,0	"	17	Ho	1-6	[33,66]
Y в Er	Y 4374,94/Er4382,17	0,007	0,01—1,0	"	17	Er	1-6	[33,66]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
La в Ce	La 3995,75/Ce 3995,43	0,005	0,01—1,0 0,05—2,0	Дуга пост. тока, графит.	10—18	Ce	2,1	[31,49,94]
La в Ce	La 3995,75/Ce 3998,23	—	0,01—0,1	Угольные	10	Ce	—	[94]
La в Ce	La 3995,75/Ce 3996,77	—	0,05—0,3	Дуга пост. тока, угольн.	10	Ce	—	[94]
La в Ce	La 4238,38/Ce 4237,80	—	0,5—2,0	"	10	Ce	—	[94]
La в Ce	La 4333,73/Ce 4330,94	—	0,5—0,3	"	10	Ce	—	[94]
La в Ce	La 4333,76/Ce 4334,87	—	0,1—1,0	"	10	Ce	—	[94]
La в Pr	La 4429,90/Pr 4431,56	—	0,1—1,0	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 4429,90/Pr 4432,34	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 4429,90/Pr 4435,25	—	0,2—1,0	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 4522,37/Pr 4520,78	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 4429,90/Pr 4429,89	—	0,5—2,0	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 4522,37/Pr 4524,69	—	0,2—2,0	"	10	Pr	—	[94]
La в Pr	La 3337,49/Pr 3341,47	0,005	0,05—1,0	Дуга перем. тока, угольн.	10	Pr	5,1	[31,88—90]
La в Pr	La 4429,90/Nd 4426,10	—	0,03—1,0	Дуга пост. тока, угольн.	10	Nd	—	[94]
La в Pr	La 4322,50/Pr 4321,33	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]
La в Nd	La 4429,90/Nd 4408,05	—	0,1—1,0	"	10	Nd	—	[94]
La в Nd	La 4429,90/Pr 4435,25	—	0,3—1,0	"	10	Pr	—	[94]

Продолжение табл. 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ce в La	Ce 3655,85/La 3670,23	—	0,3—1,0	"	10	La	—	[94]
Ce в La	Ce 3958,41/La 3950,67	—	0,2—1,0	"	10	La	—	[94]
Ce в La	Ce 4012/388/La 4025,882	—	0,1	Угольный	—	La	—	[40]
Ce в La	Ce 4060,21/La 4453,85	—	0,03—1,0	Дуга пост. тока, угольн.	10	La	—	[94]
Ce в La	Ce 4222,6/La 4259,5	—	0,1	Дугов. разряд перем. тока, угольн.	6	La	—	[42,49
Ce в La	Ce 4298,94/La 4293,46	0,03	0,05 1,0	Дуга пост. тока, графит.	—	La	3,9	[31]
Ce в Pr	Ce 4040,76/Pr 4037,22	—	1—5	Дуга постоян. тока, угольн.	10	Pr	—	[94]
Ce в Pr	Ce 4040,76/Pr 4041,86	—	0,2—1,0	"	10	Pr	—	[94]
Ce в Pr	Ce 4460,21/Pr 4448,70	—	0,1—1,0	"	10	Pr	—	[94]
Ce в Pr	Ce 4460,21/Pr 4458,34	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]
Ce в Pr	Ce 4460,21/Pr 4462,63	—	0,2—1,0	"	10	Pr	—	[94]
Ce в Pr	Ce 4460,21/Pr 4463,08	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]
Ce в Nd	Ce 4418,78/Nd 4406,53	—	0,1—1,0	"	10	Nd	—	[94]
Ce в Nd	Ce 4418,78/Nd 4426,10	—	0,1—2,0	"	10	Nd	—	[94]
Pr в La	Pr 3908,0/La 3936,2	0,03	0,3—10	Дуга перемен. тока, медные	9	La	—	[91]
Pr в La	Pr 3908,43/La 3955,19	—	0,3—0,1	Дуга постоян. тока, угольн.	10	La	—	[94]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pr в La	Pr 3908,431/La 3925,09	—	0,1	Угольные	—	La	—	[40,49]
Pr в La	Pr 3925,45/La 3955,19	—	0,1—1,0	Дуга постоян. тока, угольн.	10	La	—	[94]
Pr в La	Pr 4225,33/La 4252,92	—	0,03—0,3	"	10	La	—	[94]
Pr в La	Pr 4222,9/La 4259,6	—	0,1	Дуговой разряд перем. тока, угольные	6	La	—	[42,49]
Pr в La	Pr 4408,84/La 4393,51	0,03	0,05—1,0	Дуга пост. тока, графит.	18	La	3,6	[31]
Pr в Ce	Pr 4425,33/Ce 4225,75	—	0,1—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Pr в Ce	Pr 4225,33/Ce 4231,17	—	0,05—0,3	"	10	Ce	—	[94]
Pr в Ce	Pr 4225,33/Ce 4239,02	—	0,2—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Pr в Nd	Pr 4408,84/Nd 4405,90	—	0,1—1,0	"	10	Nd	—	[94]
Pr в Nd	Pr 4408,84/Nd 4408,81	—	0,1—1,0	"	10	Nd	—	[94]
Pr в Nd	Pr 4408,84/Nd 4419,62	0,1	0,1—1,0	"	18	Nd	3,5	[31,88,90]
Pr в Sm	Pr 4222,9/Sm 4229,7	—	0,1—4,0 ~0,1	Дуговой разряд перем. тока, угольн.	6	Sm	—	[42]
Nd в La	Nd 3941,50/La 3955,19	—	0,02—0,2	Дуга пост. тока, графит.	18	La	—	[94]
Nd в La	Nd 3973,20/La 3925,09	0,2	0,05—1,0	"	18	La	4,1	[31,94]
Nd в La	Nd 4247,367/La 4315,902	—	0,1	Дуга пост. тока, угольн.	—	La	—	[40,49]

Продолжение табл. 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nd в La	Nd 4325,76/La 4291,01	—	0,1—1,0	"	10	La	—	[94]
Nd в Ce	Nd 3920,96/Ce 3926,90	—	0,5—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Nd в Ce	Nd 3973,27/Ce 3976,05	—	0,3—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Nd в Ce	Nd 4061,08/Ce 4093,28	0,2	0,02—2,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Ce	6	[31]
Nd в Ce	Nd 4303,57/Ce 4298,16	—	0,05—0,3	"	10	Ce	—	[94]
Nd в Ce	Nd 4303,57/Ce 4301,53	—	0,05—0,2	Дуга пост. тока, угольн.	10	Ce	—	[94]
Nd в Ce	Nd 4303,57/Ce 4300,86	—	0,3—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Nd в Ce	Nd 4303,57/Ce 4302,65	—	0,1—2,0	"	10	Ce	—	[94]
Nd в Pr	Nd 4040,79/Pr 4041,87	—	0,05—1,0	Дуга перем. тока, медные	10	Pr	4,0	[88,90]
Nd в Pr	Nd 4358,17/Pr 4356,67	—	0,1—1,0 0,5—2,0	Дуга перем. тока, угольн.	10	Pr	3,7	[88,90,94]
Nd в Pr	Nd 4400,84/Pr 1401,35	0,05	0,1—2,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Pr	2,5	[31]
Nd в Pr	Nd 4358,16/Pr 4358,50	—	1—5	Дуга пост. тока, угольн.	10	Pr	—	[94]
Nd в Pr	Nd 4451,57/Pr 4453,15	—	0,1—1,0	"	10	Pr	—	[94]
Nd в Pr	Nd 4451,57/Pr 4445,16	—	0,2—2,0	"	10	Pr	—	[94]
Nd в Pr	Nd 4451,57/Pr 4445,86	—	1—5	"	10	Pr	—	[94]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nd в Sm	Nd 4303,57/Sm 4300,19	0,02	0,05—1,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Sm	—	[93]
Nd в Sm	Nd 4303,57/Sm 4299,34	—	—	Угольный	6	Sm	7,4	[59]
Nd в Sm	Nd 4303,57/Sm 4300,16	—	0,02—1,0	—	10	Sm	4,4	[88,91]
Nd в Eu	Nd 4012,25/Eu 4426,4	—	—	Угольный	6	Eu	7,4	[59]
Nd в Gd	Nd 4012,250/Gd 3391,705	0,02	0,05—1,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Gd	—	[93]
Sm в Y	Sm 4334,149/Y 4291,034	0,05	0,1—2,0	"	18	Y	—	[93]
Sm в La	Sm 3609,384 La 3613,077	—	—	Угольный	—	La	—	[40]
Sm в La	Sm 4420,53/La 4432,95	—	—	Конденсиров. искра дуги перемен. тока, угольный	8—9	La	—	[33,47]
Sm в La	Sm 4467,34/La 4432,95	—	—	"	8—9	La	—	[33,47]
Sm в Nd	Sm 4299,34 Nd 4012,25	—	—	Угольный	—	Nd	7,4	[59]
Sm в Nd	Sm 4433,88/Nd 4438,99	—	0,02—03	Дуга пост. тока, угольн.	10	Nb	—	[94]
Sm в Nd	Sm 4433,884/Nd 443668	—	0,1—2,0	Дуга пост. тока, графит.	17	Nd	—	[96]
Sm в Nd	Sm 4433,88/ Nd 4 '36,68	—	0,05—1,0	Дуга перем. тока, угольн.	10	Nd	4,3	[30,88—90,94]
Sm в Nd	Sm 4434,32/Nd 4426,10	—	0,03—1,0	"	10	Nd	—	[94]

Продолжение. табл. 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sm в Eu	Sm 4424,35/Eu 4426,4	0,007	—	Угольный	6	Eu	9	[59]
Sm в Gd	Sm 3634,271/Gd 3637,742	0,05	0,1—2,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Gd	—	[93]
Sm в Tb	Sm 4280,779/Tb 4249,05	0,03	0,05—1,0 0,1—1,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Tb	—	[93]
Eu в La	Eu 3907,11/La 3936,22	Абсол. чувств. 0,03	—	Дуга перем. тока, угольн.	8—9	La	—	[33,47]
Eu в La	Eu 3971,99/La 4015,39	"	—	"	8—9	La	—	[33,47]
Eu в La	Eu 4129,74/La 4067,39	"	—	"	8—9	La	—	[33,47]
Eu в Sm	Eu 2814,0/Sm 2796,8	—	0,1—10	Дуга перем. тока, медные	9	Sm	—	[91]
Eu в Sm	Eu 3819,66/Sm 3818,35	—	—	"	10	Sm	3,5	[88,90]
Eu в Sm	Eu 3930,50/Sm 3900,9	—	0,02—1,0	"	9	Sm	—	[91]
Eu в Sm	Eu 3930,51/Sm 3931,16	—	0,05	Угольный	6	Sm	7	[59]
Eu в Sm	Eu 4129,73/Sm 4129,24	—	0,01	"	6	Sm	7	[59]
Eu в Sm	Eu 4129,737/Sm 4129,225	—	0,1—2,0	Дуга пост. тока, графит	17—18	Sm	1—10	[30,96]
Eu в Sm	Eu 4129,74/Sm 4128,10	—	0,01	Угольный	6	Sm	7	[59]
Eu в Sm	Eu 4627,122/Sm 4628,794	—	0,01—0,2	Дуга пост. тока, графит.	18	Sm	1—10	[30,96]
Eu в Gd	Eu 4435,53/Gd 4437,45	0,02	0,05—2,0	"	18	Gd	—	[93]
Gd в Y	Gd 3350,482/Y 3377,711	0,005	0,4—2,0	"	18	Y	—	[93]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gd в Y	Gd4327,104/Y 4291,034	0,05	0,1—2,0	"	8	Y	—	[93]
Gd в La	Gd 3032,85/La 3101,59	Абсол. чувств. 0,1	—	Дуга перем. тока, угольн.	8 9	La	—	[33, 47]
Gd в La	Gd 3358,63/La3376,33	0,2	—	"	8—9	La	—	[33]
Gd в La	Gd 3422,47/La 3376,33	0,1	—	"	8—9	La	—	[33,47]
Gd в Sm	Gd 3439,990/Sm 3500,008	0,02	0,05—1,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Sm	—	[93]
Gd в Tb	Gd 3350,480/Tb 3347,27	0,01	0,03—0,5 0,1—1,0	"	18	Tb	—	[93]
Gd в Tb	Gd 3768,41/Tb 3761,95	—	0,02—1,0	Дуга перем. тока, медные	10	Tb	3	[88,90]
Gd в тяж. р. з. элем.	Gd 4262, 095/Ce 4264,370	—	39—97	Дуга пост. тока, графит	17	тяж. р. з. элементы	—	[65]
Gd в тяж. р. з. элем.	Gd 4262,0,95/Ce 4263,427	—	39—97	"	17	"	—	[65]
Tb в Y	Tb 3218,93/Y 3182,42	0,02	0,04—2,0	Дуга пост. тока, графит.	18	Y	—	[93]
Tb в Y	Tb 4318,85/Y 4315,46	0,05	0,1—2,0	"	18	Y	—	[93]
Tb в Gd	Tb 3324,40/Gd 3321,7	0,01	0,02—2,0	"	18	Gd	—	[93]
Tb в Dy	Tb 4318,85/Dy 4319,21	0,1	0,2—2,0	"	17	Dy	1—6	[66]
Dy в Y	Dy 3407,80/Y 3469,43	0,005	0,01—2,0	"	18	Y	—	[93]
Dy в Y	Dy 3407,80/Y 3450,95	0,005	0,05—2,0	"	18	Y	—	[93]

Продолжение табл. 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dy в Gd	Dy 3385,027/Gd 3394,18	0,01	0,05—1,0	"	18	Gd	—	[93]
Dy в Gd	Dy 3978,573/Gd 3984,803	0,1	0,1—1,0	"	18	Gd	—	[93]
Dy в Tb	Dy 3898,544/Tb 3898,734	0,02	0,05—1,0	"	18	Tb	—	[93]
Dy в Ho	Du 4211,72/Ho 4219,13	—	0,2—1,0 0,02—1,0	Дуга перем. тока, медные	10	Ho	4	[88,90]
Dy в Ho	Dy 4211,72/Ho 4219,20	0,01	0,05—1,0	"	10	Ho	—	[32,89]
Dy в Ho	Dy 4221,10/Ho 4221,62	0,04	0,05—1,0	Дуга пост. тока графит.	17	Ho	1—6	[32,66]
Dy в Er	Dy 3898,54/Er 3891,65	—	0,01—1,0	"	17	Er	—	[66]
Ho в Y	Ho 3453,13/Y 3450,95	0,007	0,05—2,0	"	18	Y	—	[93]
Ho в Y	Ho 3453,13/Y 3469,43	0,007	0,02—2,0	"	18	Y	—	[93]
Ho в Cd	Ho 3453,14/Gd 3394,18	0,02	0,05—1,0	"	18	Gd	—	[93]
Ho в Dy	Ho 3456,0/Dy 3443,46	0,02	0,02—1,0	"	17	Dy	1,2	[32,66,80]
Ho в Er	Ho 3456,0/Er 3436,95	0,005	0,01—1,0	"	17	Er	2,7	[89,66]
Er в Y	Er 4007,967/ Y 3955,095	0,005	0,01—2,0	"	18	Y	—	[93]
Er в Y	Er 4007,967/ Y 3987,497	0,005	0,01—2,0	"	18	Y	—	[93]
Er в Dy	Er 4007,97/Dy 4005,48	0,02	0,02—1,0	"	17	Dy	4,9	[32,66]
Er в Ho	Er 3906,32/Ho 3910,30	0,01	0,1—1,0	Дуга пост. и перем. тока, графит. и медн.	10	U	3,8	[32,66,90]
					17	Ho		

Продолжение табл. 53

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Er в Tu	Er 3906,32/Tu 3912,90	—	0,02—1,0	Дуга перем. тока, угольн.	10	Tu	4,1	[88,90]
Tu в Er	Tu 3362,61/Er 3328,30	0,001	0,01—1,0	Дуга пост. тока, графит.	17	Er	4,5	[32,66]
Tu в Er	Tu 3362,61/Er 3369,22	0,02	0,05—1,0	Дуга перем. тока, угольн.	10	Er	4,1	[66,88—90]
Yb в Er	Yb 29,70,56/Er 2986,69		0,01—1,0	Дуга пост. тока, графит.	17	Er	2,9	[32,66]
Yb в Er	Yb 3987,99/Er 3977,57	0,0001	0,005—0,2	"	17	Er	5,9	[32,66]
Yb в Tu	Yb 3289,37/Tu 3291,00	0,05	0,05—1,0	Дуга перем. тока угольн.	10	Tu	6	[88,90]
Yb в Tu	Yb 3987,99/Tu 3926,74	—	0,005—0,2	Дуга перем. тока, медные	10	Tu	6,6	[80,90]
Yb в Cp	Yb 3289,37/Cp 3171,36	—	0,1—0,5	Дуга перем. тока, угольн.	10	Cp	7	[90]

Таблица 54

Аналитические пары линий и чувствительности по Меламеду, Полякову и Земсковой [92]

Пары линий, Å	Чувствительность, %	Пары линий Å	Чувствительность, %	Пары линий Å	Чувствительность, %
Разбавитель Y_2O_3		Разбавитель Y_2O_3		Разбавитель $CaCO_3$	
La 3995,75/ Y 3987,50	0,02	Ho 3421,64/Y 3409,87	0,1	Nd 4012,25/ Sc 4047,79	0,01
La 3988,52/ Y 3987,50	0,03	Er 3372,75/ Y 3358,96	0,005	Sm 3922,38/ Sc 4047,79	0,01
La 4286,97/ Y 4279,3	0,3	Er 3332,70/ Y 3333,61	0,1[2*])	Eu 3907,11/ Sc 4047,79	0,001
Ce 3201,71/Y 3185,96	0,03	Er 3366,69/ Y 3358,96	1	Gd 3422,4/ Sc 3368,95	0,01
Ce 3992,39/ Y 3987,50 [1*])	0,3	Tu 3362,61/ Y 3358,96	0,003	Gd 3331,38/ Sc 3368,95	0,1
Pr 4056,54/ Y 4057,3	0,1	Tu 3291,00/ Y 3282,51	0,02[3*])	Tb 3324,40/ Sc 3368,95	0,02
Nd 4012,25/ Y 3987,50	0,01	Tu 3425,63/ Y 3409,87	0,1	Dy 3407,80/ Sc 3368,95	0,01
Nd 3979,48/ Y 3973,46	0,1	Yb 3289,37/ Y 3278,43	0,3	Dy 3447,00/ Sc 3368,95	0,2
Sm 3971,39/Y 3973,46	0,03	Yb 3464,37/ Y 3470,18	0,02	Ho 3398,98/ Sc 3368,95	0,01
Sm 3979,19/ Y 3973,46	0,3	Yb 3192,88/ Y 3185,96	0,1	Ho 3416,46/ Sc 3368,95	0,03
Eu 3907,11/ Y 3973,46	0,001	Yb 3478,84/ Y 3470,18	1	Ho 3429,19/ Sc 3368,95	0,1
Eu 3971,9 + 3971,99/ Y 3973,46	0,001	Cp 3359,56/ Y 3358,96	0,03	Er 3372,75/ Sc 3368,95	0,005
Gd 3350,48/ Y 3333,61	0,01	Cp 3281,74/ Y 3282,51	0,1	Tu 3362,61/ Sc 3368,95	0,01 [4*])
Gd 3331,39/ Y 3333,61	0,1	Cp 3278,97/ Y 3278,43	0,3	Tu 3291,00/ Sc 3368,95	0,02[3*])
Tb 3324,40/ Y 3333,61	0,02	Разбавитель $CaCO_3$		Yb 3464,37/ Sc 3368,95	0,02
Dy 3407,80/ Y 3409,87	0,01	La 3995,75/ Sc 4747,79	0,02	Cp 3359,56/ Sc 3368,95	0,03
Dy 3447,00/ Y 3470,18	0,2	La 3988,51/ Sc 4047,79	0,03	Cp 3278,97/ Sc 3251,32	0,3
Ho 3398,98/ Y 3409,87	0,01	Ce 3201,71/ Sc 3251,32	0,03	Y 3997,60/ Sc 3353,73	0,01
Ho 3416,46/ Y 3409,87	0,03	Pr 4054,84/ Sc 4047,79	0,1		—

[1*]) При содержании неодима (более 1%) возможно наложение фона вблизи линии Nd 3987,42 Å.

[2*]) Линия Er перекрывает линию Sm 3332,7 Å; 5% Sm фотометрически эквивалентны ~ 0,3% Er.

[3*]) Линия Tu перекрывает линию Tb 3291,00 Å; 5% Tb фотометрически эквивалентны ~ 0,01% Tu.

[4*]) Определению меньших количеств Tu мешает фон вблизи линий Ca 3362,82 и 3362,13 Å.

реннего стандарта служит окись скандия, разбавителем является углекислый кальций. Условия анализа те же, что и при работе на спектрографе ДФС-3. Ширина щели спектрографа 0,015 *мм*, дуга постоянного тока силой 8 *а*. Дуговой промежуток 2 *мм*. Спектры стандартов фотографируют по разу, спектры проб по два раза на фотопластинки «спектральные» тип I, чувствительность 1 ед. ГОСТа. Проявление спектров проводят метол-гидрохиноновым проявителем при 18°С в течение 3 мин. Микрофотометрируют с помощью микрофотометра МФ-2 или МФ-4.

Для построения градуировочных графиков в координатах lgC—ΔS используют аналитические пары линий, которые приведены в табл. 55 и 56.

Таблица 55

Аналитические пары линий и их чувствительность при количественном дуговом анализе на спектрографе ИСП-28 или ИСП-22 [94]

Аналитические пары линий, Å	Чувствительность, %	Аналитические пары линий, Å	Чувствительность, %
Y 2422,18/Sc 2555,79	0,03	Tu 2509,09/Sc 2555,79	0,03
La 2610,33/Sc 2555,79	0,03	Yb 2891,38/Sc 2711,34	0,03
Eu 2727,78/Sc 2711,34	0,01	Cp 2578,70/Sc 2555,79	0,004

Определение большого числа р. з. элементов может быть проведено на спектрографе ИСП-28 (или ИСП-22) по аналитическим линиям пар (помещенным в табл. 54, 55), если в кассету спектрографа поместить две фотопластинки: в правую (длинноволновую) часть—фотопластинку с репродукционной чувствительностью 2 ед. ГОСТа для области спектра от 2900 Å и встык с ней фотопластинку «Спектральная» тип III, чувствительностью 3—4 ед. ГОСТа. Спектры проб и стандартов должны сниматься по 3 раза.

Если в анализируемом веществе содержится скандий (более 1%), то определение необходимо производить по абсолютным почернениям линий с использованием контрольной линии Sc 2699,10 Å.

Пример выделения суммы окислов

Тонко измельченную и высушенную при 150° навеску пробы, которая должна содержать не менее 0,25 *г* р. з. окислов, помещают в платиновую чашку, смачивают водой, смешивают с 5—10 *мл* концентрированной фтористоводородной кислоты и на холоду энергично перемешивают содержимое чашки в течение 15 мин. Затем выпаривают досуха при перемешивании, прибавляют свежую порцию плавиковой кислоты и снова выпаривают. Операцию обработки

Таблица 56

Аналитические пары линий и области определяемых концентраций р. з. элементов при работе на спектрографе ИСП-28 и ИСП-22 [94]

Аналитические пары линий, Å	Область определяемых концентраций, %	Аналитические пары линий, Å	Область определяемых концентраций, %
La 2610,34/Sc 2711,34	0,03—3	Er 2910,36/Sc 3269,90	0,03—3
Eu 2727,78/Sc 2711,34	0,004—0,3	Tu 2869,22/Sc 2711,34	0,01—3
Eu 2701,13/Sc 2711,34	0,1—3	Yb 2891,38/Sc 2711,34	0,01—3
Gd 3032,85/Sc 3269,90	0,03—3	Yb 3289,37/Sc 3269,90	0,001—0,3
Tb 3324,40/Sc 3269,90	0,03—3	Cp 2615,42/Sc 2711,34	0,001—1
Dy 3319,89/Sc 3269,90	0,03—3	Y 3242,28/Sc 3269,90	0,004—0,3
Ho 3425,35/Sc 3269,90	0,01—3	Y 3200,27/Sc 3269,90	0,3—3

плавиковой кислотой повторяют до полного разложения анализируемого вещества, после чего раствор разбавляют так, чтобы в 100 *мл* содержалось 10 *мл* плавиковой кислоты.

Осадок фторидов отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают разбавленной плавиковой кислотой (1:20) осадок смывают обратно в чашку, фильтр сжигают и золу присоединяют к основному осадку.

Полученные фториды переводят в сульфаты выпариванием с серной кислотой до паров H_2SO_4; охлаждают, добавляют 5—6 *мл* воды и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Сульфаты растворяют в холодной воде, фильтруют и из фильтрата осаждают гидроокиси аммиаком, не содержащим углекислоты. Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором нитрата или хлорида аммония, подщелаченным аммиаком. Фильтр с осадком переносят в стакан, приливают 10 *мл* соляной кислоты (1:1) и 100 *мл* горячей воды, и при кипении осаждают насыщенным на холоду раствором щавелевой кислоты. Оставляют на ночь, осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, сушат, прокаливают и взвешивают.

Искровой спектральный анализ

Р. з. элементы имеют большое число линий в искровом спектре, которые зачастую недостаточно интенсивны. Определяемый минимум в электроискре значительно ниже, чем при использовании электродуги.

Для уменьшения числа линий в искровом спектре предложено совмещение электроискры и водородного пламени, например, в случае определения лантана.

Последние линии искрового спектра скандия, иттрия и р. з. элементов и их потенциалы возбуждения [8, 9, 15].

Элемент	Напряжение возбуждения, в	Последние линии, Å	Элемент	Напряжение возбуждения, в	Последние линии, Å	Элемент	Напряжение возбуждения, в	Последние линии, Å
Sc	3,2	3907,4	Pr	3	4189,5	Gd		3385,0
		3911,8			4179,4	Tb		4326,4
		4246,9			4100,8			4325,8
		4314,1			4062,8			4318,9
	10,1	3572,6			3908,4			4287,5
		3813,8	Nd	3,1	4451,6			4144,3
		3630,7			4303,6			3874,2
		3642,8			4156,2			3848,75
Y	2,7	4674,8			4109,5			3561,7
		4643,7			4061,1			3509,2
	9,9—10,5	3788,7			4012,3	Dy		4211,7
		3774,3			3951,1			4168,0
		3710,3	Sm	8,9	4467,3			4077,98
La	2,5	5455,2			4434,3			4045,98
		5930,6			4424,35			4000,5
		6249,2			4390,87	Ho		3891,02
	9,10	3337,5			4281,0			3748,19
		3794,5			4280,0			2939,8
		3949,1			3634,5	Er		3906,32
		4077,3			3609,5			3692,65
		4086,7			3592,6			3499,1
		4123,2			3568,3	Tu		3761,91
		4333,8	Eu		4594,1			3761,34
Ce	8,7	4186,6			4435,5			3462,21
		4165,6			4205,0	Yb		3987,99
		4137,6			4129,7			3694,2
		4133,8			4661			3289,37
		4040,76			4627			2891,4
		4012,38	Gd		4184,3	Cp		4518,57
		3801,5			4098,6			3554,43
		3560,8			3768,4			3472,48
Pr	3	4408,8			3585,0			3397,07
		4225,3			3422,5			2911,39
		4223,0			3362,3			2894,89

Метод совмещения электроискры и водородного пламени получил название метода «искры в пламени» и заключается в следующем. Исследуемый раствор распыляют пульверизатором в водородное пламя, перпендикулярно направлению которого располагаются вольфрамовые электроды, образующие искру на краю пламени. Содержание лантана определялось по прогрессивному разбавлению раствора известной концентрации до исчезновения линий лантана. Метод может быть использован даже при 0,0001 *М* концентрации раствора. Для компенсации влияния других р. з. элементов могут прибавляться в раствор Pr или Nd. Более выгодными концентрациями раствора при использовании этого метода являются растворы ниже 0,01 М. Для распознавания лантана служат линии 4372, 4418 и 5600 Å. Этот метод очень экономен, так как для распыления достаточно 0,1 *мл* раствора.

Этот метод может быть использован для определения других р. з. элементов и особенно для характеристики фракционирования р. з. элементов.

Линии искрового спектра скандия, иттрия и р. з. элементов, которые используются для определения искровым спектральным анализом и их напряжения возбуждения приводятся в табл. 57.

В последнем десятилетии появились предложения об использовании его для определения церия (по линиям Ce 4539,8 и Fe 4583,8 Å) в чугуне [56], в магнии (по линиям Ce 4186 и 4137,6 при сравнении с линией Mg 4167 Å или фоном; Ce 3380 и 3171,6 Å при сравнении с линией кислорода 3377,2 Å или фоном) [50, 51] и для определения р. з. элементов (La, Ce Pr, Nd) в магнии (по линиям Ce 4149,9, La 4338,8, Pr 4225,3 и Nd 4109,4 Å при сравнении с линией Mg 5172,7 Å) и. т. д. [58, 78, 103—108].

ФЛЮОРЕСЦЕНТНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Свечение растворов неорганических соединений некоторых р. з. элементов при облучении ультрафиолетовыми лучами открыто еще в 1879 году [16, 17], но детально изучалось только в последнее тридцатилетие [18]. Зайдель, Ларионов и Филиппов [19] и другие [67] предложили использовать явление флюоресценции растворов некоторых солей р. з. элементов для аналитических целей. Для некоторых р. з. элементов фотолюминесценция является наиболее чувствительной реакцией и превосходит по чувствительности эмиссионный спектральный анализ.

Методика работы следующая. Свет от искры *В* (рис. 120а), получаемый между никелевыми или железными электродами, которые питаются от повышающего трансформатора (рис. 120б) 12000 *в* и мощностью 1,25 ватт, проектируют кварцевым конденсатором $Д_1$,

(диаметр 7 *см*, фокусное расстояние 10—12 *см*) внутрь кварцевого сосуда *К* диаметром 2—3 *см*, содержащим испытуемый раствор.

Расстояние между конденсатором *Д* и сосудом *К* необходимо подбирать таким, чтобы изображение источника света *В*, даваемое ультрафиолетовыми лучами, попадало в середину колбочки. Чтобы устранить побочный рассеянный свет, перед колбочкой помещают диафрагму из куска черной бумаги с вырезанным в середине небольшим отверстием. Образующееся свечение наблюдают в спектроскоп через конденсатор $Д_2$ перпендикулярно возбуждаемому лучу [19].

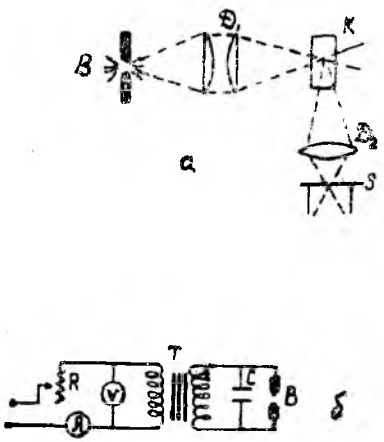


Рис. 120. Схема установки для флюоресцетноспектрального анализа.

Для наблюдения флюоресценции могут быть применены водные растворы хлоридов или сульфатов р. з. элементов. Необходимо следить за чистотой в приготовлении растворов, так как незначительные загрязнения посторонними веществами вызывают большое поглощение возбуждаемого света и свечение полностью исчезает. Так, ничтожные следы нитрат-иона, которые могут быть удалены лишь прокаливанием, полностью уничтожают флюоресценцию растворов тербия. Поэтому указанные авторы рекомендуют пользоваться водой, дважды перегнанной с перекисью марганца.

Достаточно велика чувствительность определения церия этим методом. Флюоресценция церия интенсивно-фиолетового цвета. Она возбуждается хорошо искрой между железными электродами. Спектр ее состоит из одной широкой полосы, тянущейся от 315 до 407 *мμ*. При визуальном наблюдении видна лишь часть полосы от 400 до 407 *мμ*. Чувствительность определения лежит около 10^{-5}%.

Характерной огненно-красной флюоресценцией обладают растворы солей европия (в присутствии сульфат-иона). Она возбуждается лучше всего искрой между железными электродами и имеет две полосы: 593 и 616 *мμ*. Определение европия менее чувствительно, чем определение Ce, Tb и Gd, и предел чувствительности его лежит около 10^{-2}%.

У гадолиния имеется единственная яркая полоса флюоресценции, которая лежит в ультрафиолетовой области при 311 *мμ*. Это требует для ее обнаружения кварцевого спектрографа. Возбуждение флюоресценции растворов солей гадолиния лучше всего достигается длинами волн 240—270 *мμ* от искры между железными электродами.

Наиболее характерная и яркая флюоресценция обнаружена у тербия. Спектр его свечения в видимой части состоит из четырех ярких полос —487, 549, 589 и 621 *мμ*, из которых более всего для

аналитических целей подходят полосы 487 и 544 *м* μ. Свечение тербия желто-зеленого цвета. Оно возбуждается лучше всего длинами волн 210—230 *м* μ, получаемыми от искры между никелевыми или кадмиевыми электродами. В этом случае присутствие тербия в растворе легко может быть обнаружено при концентрации 10^{-6}%.

Для возбуждения свечения может быть использована электродуга, снабженная фильтром, непрозрачным для видимых лучей, но пропускающим длинноволновую ультрафиолетовую часть спектра. Однако эта методика значительно менее чувствительна, чем вышеуказанная, поэтому мы не будем разбирать ее в деталях.

Соединения церия в перлах фторида натрия флюоресцируют в области 430—600 *м* μ с максимумом интенсивности при 450 и 517 *м* μ. Это явление позволяет осуществить количественное определение в присутствии р. з. элементов, иттрия и тория (но не урана) [68].

Коренман и Аврова [69] обнаружили, что при взбалтывании 2 *мл* раствора скандия, лантана и иттрия после добавления буферного раствора с определенным pH с 0,5 *мл* четыреххлористого углерода в ультрафиолетовом свете от лампы ПРК-2 со светофильтром УФС-3 возникает флюоресценция либо водного слоя, либо слоя четыреххлористого углерода. В случае иона лантана голубая флюоресценция появляется у водного слоя, ионы скандия и иттрия проявляют флюоресценцию в слое четыреххлористого углерода. Чувствительность флюоресценции понижается с увеличением атомного веса элемента от скандия к лантану.

В известняке многие р. з. элементы могут быть открыты по люминесценции, которая при накаливании известняка в водородном пламени имеет окраску: в присутствии иттрия—голубую, лантана—коричнево-красную, церия—зеленовато-желтую, празеодима—красную, неодима—оранжево-красную, самария—желто-зеленую, диспрозия — голубовато-зеленую и тулия—желто-зеленую [70].

Малые количества р. з. элементов по люминесценции могут быть обнаружены в стекле [71].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

На возможность применения спектрофотометрии пламени для определения р. з. элементов было указано в 1952 году [97—99]. Практическое значение метод нашел при определении лантана в минералах и стеклах по спектру LaO (по полосе 791,6 *м* μ) [102] и в уране (по полосе 441,8 *м* μ) [101]. Подробно метод разработан Полуэктовым [98—100], которым показано, что только лантан, европий, иттербий и иттрий могут быть определены наряду с другими элементами с достаточной для практических целей чувствительностью. Подробно аппаратура, применяемая для осуществления метода, описана у Полуэктова [98, 99].

Ход анализа. Прежде всего готовят стандартные растворы хлоридов лантана, европия, иттербия и иттрия, содержащие окислы

по 250 *γ/мл*. Растворяют в соляной кислоте 50 *мг* соответствующего окисла и раствор упаривают на водяной бане до сиропообразной консистенции. Остаток растворяют в воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до 200 *мл*.

Навеску анализируемых окислов обрабатывают соляной кислотой как при приготовлении стандартных растворов и, разбавив до 20 *мл*, получают раствор с концентрацией окислов р. з. элементов 10—40 *мг мл*. Чтобы провести фотометрирование, готовят по 10 *мл* две серии растворов окислов: одна серия с концентрацией 0,5—20 *мг/мл*, другая—с той же концентрацией и добавкой 10—100 *γ/мл* определяемого элемента. Кроме того, каждая серия растворов, как и стандартные растворы, должна содержать возогнанного хлористого аммония 20 *мг/мл* (по 2 *мл* 10%-ного раствора хлористого аммония).

Растворы фильтруют дважды через сухой фильтр, чтобы избавиться от волокон бумаги, которые могут забивать распылитель. Затем на приборе записывают на требуемом участке (см. табл. 58) спектры раствора пробы и раствора пробы с добавкой и повторяют запись спектров, вводя в обратном порядке растворы в пламя. Измеряют высоты пиков полос или линий и находят среднюю величину.

Концентрация р. з. элемента в растворе определяется расчетом по формуле:

$$C_{\text{п}} = \frac{C_{\text{д}} \cdot h_{\text{п}}}{h_{\text{д}} - h_{\text{п}}},$$

где $C_{\text{п}}$ — концентрация определяемого элемента в растворе пробы, $C_{\text{д}}$ — концентрация добавляемого элемента, $h_{\text{п}}$ и $h_{\text{д}}$ — высоты пиков и линий (в *мм*) для раствора пробы и пробы с добавкой.

Таблица 58

Условия определения лантана, европия, иттербия и иттрия по Полуэктову [98]

Элемент	Длины волн, *мμ*		Записываемый участок спектра, *мμ*	Чувствительность определения	
	линий	молекулярных полос		в растворе, *γ/мл*	в сумме окислов, %
Лантан	—	794	780—850	10	0,1
Европий	459,4	—	457—462	5	0,03
Иттербий	398,8	—	396—402	0,5	0,003
Иттрий	—	597 или 613,2—616	592—640 или 600—635	5	0,03

Чувствительность метода оценена в 0,1—0,2% для окиси европия, 0,003% для окиси иттербия и 0,03% для окиси иттрия.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Качественное рентгеноспектральное доказательство присутствия р. з. элементов состоит в том, что получают их рентгеновский спектр и устанавливают линии его серий. Иногда достаточно установить положение этих линий на фотопластинке, т. е. определить длины волн линий. При содержании в исследуемом веществе многих элементов, характеристические лучи которых попадают в область характеристических лучей определяемого элемента, как это и бывает очень часто, для подтверждения необходимо определить отношение интенсивностей отдельных линий серий. В большинстве достаточно отдельных визуальных наблюдений. Только в особо сложных случаях необходимо использование нескольких серий, например, кроме линий L-серии также линии K-серии.

При количественном определении р. з. элементов интенсивности линий спектра должны оцениваться непосредственным измерением, или по почернению фотопластинки, или, реже, с помощью ионизационной камеры.

Качественный рентгеноспектральный анализ р. з. элементов

При рентгеноспектральном анализе р. з. элементов используются линии K- или L-серий. Для оценки спектра прежде всего набрасывается схематически рисунок, как показано на рис. 121, в котором указываются сильные линии, их ширина, приблизительная интенсивность и т. д.

Для возбуждения группы линий коротковолновой K-серии требуется высокое напряжение. Структура группы линий этой серии очень проста: она состоит из 4 линий, которые обозначаются α_2, α_1, β_1 и β_2. Обе линии α, для которых расстояние и отноше-

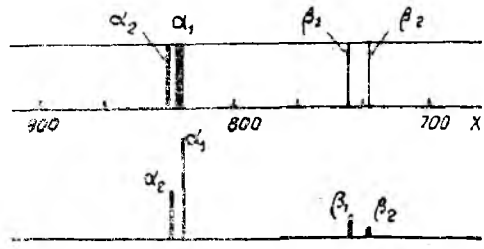


Рис. 121. Схематическое изображение и относительные интенсивности линий K-серии иттрия.

ние интенсивностей у всех элементов почти постоянно, образуют дублет, α_2 — линия, которая в два раза менее интенсивна, чем α_1, лежит плотно около α_1 линии с длинноволновой стороны на расстоянии приблизительно $4X^*$). На значительном расстоянии с коротковолновой стороны от α-дублета лежит β_1-линия, интенсивность которой составляет 1/5 интенсивности α_1. Наряду с β_1-ли-

нией появляется в еще более коротковолновой части приблизительно в два раза меньшей интенсивности β_2-линия.

Длины волн линий K-серии р. з. элементов приведены в табл. 59.

Кроме указанных в табл. 59 линий у скандия как элемента, находящегося в таблице Д. И. Менделеева выше цинка, появляется, помимо α_1, α_2, еще более слабая линия, лежащая с коротковолновой стороны и обозначаемая α_3. Длина волны этой линии K-серии скандия равна 3006 X*). Остальные линии, которые появляются кроме того в спектре, аналитически не важны.

Таблица 59

Длины волн K-серий р. з. элементов в X

Символ элемента и порядковый номер	Линии				
	α_1	α_2	β_1	β_2	β_3
21 Sc	3025,0	3028,4	2773,9	—	—
39 Y	827,1	831,3	739,2	727,1	739,1
57 La	370,0	374,7	327,3	319,7	328,1
58 Ce	356,5	361,1	315,0	307,7	315,7
59 Pr	343,4	348,1	303,6	296,3	304,4
60 Nd	331,3	336,0	292,8	285,7	293,5
61 Pm	—	—	—	—	—
62 Sm	308,3	313,0	272,5	265,8	273,3
63 Eu	297,9	302,7	263,1	256,5	263,9
64 Gd	287,8	292,6	253,9	247,6	254,7
65 Tb	278,2	282,9	245,5	239,1	246,3
66 Dy	269,0	273,8	237,1	231,3	237,9
67 Ho	260,3	265,0	—	—	—
68 Er	252,0	256,6	222,2	216,7	223,0
69 Tu	243,9	248,6	214,6	—	215,6
70 Yb	236,3	241,9	208,3	203,2	209,2
71 Cp	228,8	233,6	201,7	196,5	202,5

*) Длина волн в рентгеновской области указывается в X-единицах или ангстрем — единицах (Å), причем $1\,X = 10^{-3}$ Å $= 10^{-11}$ *см*.

Спектр L-серии богат линиями. Возбуждение атомов для получения спектра этой серии линий достигается при значительно меньшем напряжении, чем K-серии.

Линии L-серии распределяются по группам, из которых каждая возникает после достижения определенного напряжения, например, для La минимальными напряжениями будут 5,5, 5,9 и 6,3 *в*. Повышение напряжения трубки не изменяет отношения интенсивности отдельных линий групп, между тем у вторичных линий L-серии, которые принадлежат различным группам, отношение интенсивностей зависит от напряжения трубки. Это очень важно учитывать при количественном спектральном анализе.

Как видно из рис. 122, линии длинноволновой группы обозначаются α, средней — β и коротковолновые γ.

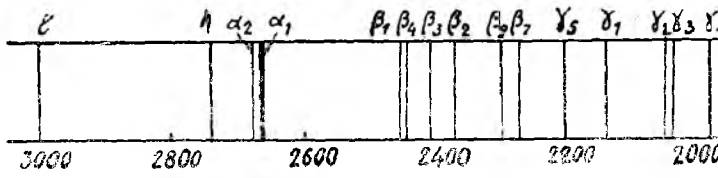


Рис. 122. Схематическое изображение рентгеновского спектра лантана.

Отдельные линии L-серии распределяются по группам следующим образом:

а) группа: 1, α_2, α_1, β_2, β_5, β_6, β_7;

б) группа: η, β_1, γ_1, γ_5, γ_6;

в) группа: β_3, β_4, γ_2, γ_3, γ_4.

В распределении линий по группам отсутствует порядок, так как напряжение возбуждения их различно.

Наиболее сильная линия L-серии $L\alpha_1$ рядом с ней с длинноволновой стороны находится $L\alpha_2$. Как и в спектре линий K-серии, здесь также образуется дублет α-линий, легко отличающийся от $K\alpha$-дублета. В то время, как в $K\alpha$-дублете расстояние между линиями составляет приблизительно $4X$ и отношение интенсивностей $\alpha_1:\alpha_2 = 2$, у $L\alpha$-дублета расстояние составляет около $10X$ и отношение интенсивности $\alpha_1:\alpha_2$ близко к 10. Внутри β- и γ-групп линии располагаются в порядке уменьшения интенсивности по обозначенным индексам 1, 2, 3, 4 и т. д. β_1-линия в два раза слабее, чем α_1-линия. Наиболее сильная линия γ группы-γ_1 по силе близка к α_2. Две линии серии, кроме того, находятся вне пределов этих трех групп линий и обозначаются l и η: l — линия относится к наиболее длинноволновым линиям L-серии, η — линия р. з. элементов расположена с длинноволновой или коротковолновой стороны α-дублета.

В табл. 60 сведены важнейшие линии L-серии р. з. элементов, причем некоторые из них очень слабы, поэтому не имеют значе-

Таблица 60

Длины волн линий L-серии р. з. элементов в X^{*} [8, 36].

Линия	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Eu	63 Sm	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp
α_1	2660,26	2556,0	2457,7	2365,3	2277,5	2195,0	2116,3	2041,9	1971,5	1904,9	1841,0	1780,68	1722,8	1668,5	1616,7
α_2	2669,86	2565,1	2467,6	2375,6	2287,9	2205,7	2127,3	2052,6	1982,3	1915,96	1852,1	1792,02	1733,9	1679,26	1626,9
l	3000,0	2885,7	2778,1	2670,3	2075,4	2477,0	2390,3	2307,1	2229,0	2154,0	2082,1	2015,4	1951,4	1890,9	1831,8
η	2734,0	2614,7	2507,0	2404,2	1951,8	2214,0	—	—	—	1892,0	1822,0	1754,8	1692,3	1631,0	1573,8
β_1	2453,87	2351,0	2253,9	2162,2	1795,2	1993,6	1916,3	1842,5	1772,7	1706,6	1643,5	1584,09	1526,8	1472,59	1420,63
β_2	2298,0	2204,1	2114,8	2031,4	—	1878,1	1808,2	1741,9	1679,0	1619,8	1563,7	1510,94	1460,2	1412,45	1367,26
β_3	2405,3	2305,9	2212,4	2122,2	—	1958,0	1882,7	1810,9	1742,5	1677,7	1616,0	1557,9	1502,3	1449,4	1393,2
β_4	2443,8	2344,2	2250,1	2162,2	—	1996,4	1922,1	1849,3	1781,4	1716,7	1655,3	1596,4	1541,2	1488,2	1437,2
β_6	2373,9	2276,9	2185,9	2099,3	—	1942,2	1870,5	1803,1	1737,5	1677,7	1618,8	1563,4	1511,5	1462,7	1414,3
β_7	2270,0	2176,3	2087,4	2004,3	—	1852,3	1784,0	1719,6	1655,8	1595,7	—	1489,2	—	—	1345,9
γ_1	2137,2	2044,3	1956,8	1873,8	—	1723,1	1651,3	1588,6	1526,6	1469,7	1414,2	1362,3	1312,7	1264,99	1219,76
γ_2	2041,6	1955,9	1875,0	1797,4	—	1655,9	1593,9	1531,0	1437,8	1420,3	1637,7	1318,4	1271,2	1225,6	1185,2
γ_3	2036,6	1950,9	1869,9	1792,5	—	1651,7	1587,7	1525,9	1468,3	1413,9	1361,3	1311,8	1265,3	1219,8	1177,5
γ_4	1978,7	1895,2	1815,3	1740,8	—	1603,3	1540,7	1481,8	1423,9	1371,4	1319,7	1273,2	1226,4	1182,0	1141,1
γ_5	2200,8	2105,6	2016,1	1931,3	—	1775,1	1705,0	1637,6	1574,2	1515,2	1459,0	1403,0	1352,3	1303,0	1256,0
γ_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1240,5	1196,9
β_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1339,8

ния для аналитических целей, но появляются на снимках при длительной экспозиции и при больших концентрациях определяемого элемента в образце.

Для доказательства того или иного элемента в веществе прежде всего должна быть выбрана серия линий, которая подлежит использованию. При этом следует принимать во внимание следующее: *K*-серия состоит из небольшого числа линий, и α-дублет ее очень легко узнается. Несмотря на это, использование этой серии при определении содержания р. з. элементов не лишено недостатков. Прежде всего, для возбуждения *K*-серии как жесткой группы линий элементов требуется (исключая Sc и Y) значительное напряжение (см. табл. 61). Например, напряжение возбуждения *K*-серии La равно 38,7 *кв* и Ср —63,4 *кв* практически оно достигает 100 *кв*. Кроме того, *K*-лучи обладают незначительным фотодействием, и, наконец, на антикатоде рентгеновской трубки возбуждаются характеристические лучи материала антикатода — непрерывный рентгеновский спектр (сортировочный спектр), который создает непрерывный затемняющий фон. Этот собственный спектр антикатода усиливается в коротковолновой области. При длительных экспозициях фон становится настолько темным, что слабые линии теряются в нем. Поэтому чувствительность рентгеноспектрального метода падает с уменьшением длин волн линий. Установлено, что пользование линиями с длинами волн менее 550 *X* нецелесообразно.

L-серия неудобна, так как имеет большое число линий, особенно когда вещество многокомпонентно и спектральные линии одного компонента перекрываются спектральными линиями другого.

Так как скандий и иттрий доказываются по линиям *K*-серии, в табл. 60 длины волн линий L-серии для них не указываются. Для обоих элементов лучи *L*-серии сильно абсорбируются. Между тем лучи *K*-серии их ($ScK\alpha$ —3125*X* и $YK\alpha$ —827*X*) проявляют достаточное фотодействие и напряжение возбуждения линий не очень высокое (Sc—4,49 и Y —17,0 *кв*).

При рентгеноспектральном анализе на содержание лантанидов в основном прибегают к использованию *L*-серии и только в исключительных случаях употребляют линии *K*-серии, например, тогда, когда в богатой линиями *L*-серии благодаря совпадению линий идентификация невозможна. В тех случаях, когда необходима идентификация в области длин волн 980—640 *X*, употребляется вакуумспектрометр. При наличии вакуумспектрометра в отдельных случаях посредством *K*-серии возможна идентификация лантанидов от La до Gd, если в распоряжении имеется необходимое напряжение (см. табл. 61).

Характеристические рентгеновские спектры могут быть возбуждены катодными или рентгеновскими лучами. При спектральном анализе различают первичный метод, при котором для анализа употребляются производимые катодными лучами первичные рентгеновские лучи, и вторичный метод, при котором облучением пер-

вичными рентгеновскими лучами вызывается вторичное рентгеновское излучение, используемое для получения рентгеновского спектра.

Таблица 60

Напряжение возбуждения *K*- и *L*-серии, *кв*

Элемент	*K*-серия	*L*-серия	Элемент	*K*-серия	*L*-серия
21 Sc	4,49	—	64 Gd	50,3	8,37
39 Y	17,0	2,36	65 Tb	52,0	8,70
57 La	38,7	6,26	66 Dy	53,8	9,03
58 Ce	40,3	6,54	67 Ho	55,8	9,38
59 Pr	41,9	6,83	68 Er	57,5	9,73
60 Nd	43,6	7,12	69 Tu	59,5	10,1
61 Pm	—	—	70 Yb	61,4	10,5
62 Sm	46,8	7,73	71 Cp	63,4	10,9
63 Eu	48,6	—			

Первичный метод рекомендуется, когда исследуется труднолетучее термически стойкое вещество, так как оно помещается прямо на антикатод рентгеновской трубки.

Вторичный метод может быть применен для анализа легколетучих и разлагающихся веществ.

Первичный метод удобен тем, что при фиксации спектра могут применяться небольшие экспозиции. Трудная летучесть окислов р. з. элементов позволяет употреблять его при анализе на их содержание, не опасаясь испарения, при облучении катодными лучами.

Анализируемое вещество, растертое в тонкий порошок, наносится на поверхность антикатода из меди или алюминия. К преимуществу меди относится хорошая теплопроводность и высокая стойкость. Алюминий имеет слабый непрерывный фон и употребляется в виде антикатода, когда медь непригодна из-за совпадающих линий. Для обеспечения спокойной работы трубки анализируемое вещество перед нанесением на антикатод слегка прокаливают. Напряжение в трубке поддерживают в 2—5 раз больше, чем напряжение возбуждения, необходимое для доказательства элемента. Для возбуждения *K*-серии достаточно бывает напряжение в 50 *кв*.

Вторичный метод применяется тогда, когда чувствительность первичного метода недостаточна. Чувствительность вторичного метода выше за счет удлинения времени экспозиции и отсутствия непрерывного фона. Удлинение времени экспозиции необходимо потому, что вторичные лучи обладают малой светосилой. Вторичный метод употребляется, кроме уже указанных случаев,

для определения незначительных примесей в товарных продуктах с сохранением анализируемого образца.

Анализируемое вещество прессуется в тонкие лепешки или в мелко порошкообразном состоянии наносится тонким слоем на алюминиевую жесть так, чтобы поверхность алюминия была покрыта полностью, и помещается в источнике вторичных лучей. Во избежание рассыпания анализируемое вещество можно покрывать тонкой алюминиевой фольгой (7—10μ) или фиксировать одной каплей раствора коллодия.

В качестве антикатода для возбуждения вторичных лучей подбирают такой металл, характеристические лучи которого имеют немного короче длину волны, чем длина волны абсорбционных полос доказываемых элементов. Чем ближе длина волны облучающего света к абсорбционным полосам доказываемого элемента, тем сильнее возбуждение. Если металл, употребляемый в качестве антикатода, имеется не в компактной массе, лучше растереть его в порошок или нанести в виде окиси на медный антикатод. В качестве антикатодов для отдельных р. з. элементов могут быть использованы металлы, перечисленные в табл. 62, где указываются для каждого р. з. элемента длины волн абсорбционных полос, материал антикатода и сильные линии возбуждающих лучей.

Вторичный метод требует более мощной рентгеновской установки, чем первичный. При применении его обычно работают с напряжением 40—60 *кв* и силой тока 20—50 *ма*.

Рентгеновские спектры снимают в спектрографах, в качестве отражателей которых для областей длин волн рентгеновских линий р. з. элементов могут служить кристаллы плавикового шпата или каменной соли. Каменная соль отражает значительно лучше, особенно в области коротких длин волн, но из-за несовершенства поверхности кристаллов в спектре появляется непрерывный темный фон.

Рентгеновский спектр всех р. з. элементов может быть зафиксирован на одном снимке, если поворотное устройство спектрографа позволяет поворачивать кристалл на значительный угол. Полученный таким образом снимок спектра может быть только ориентировочным. При необходимости достаточно точного доказательства приходится прибегать к многократным съемкам. В присутствии скандия, иттрия и лантанидов весь спектр препарата можно разделить следующим образом: сперва доказывают наряду со всеми скандий, экспонируя на область угла поворота 27,0—30,3°, затем ряд лантанидов разделяют на два снимка, причем вторым снимком охватывают области длин волн 1900—2700 *X* при повороте угла 19,7—28,7° для элементов от La до Tb и третьим—области длин волн 1200—2000 *X* при повороте угла 12,3—20,8° для элементов от Tb до Ср и, наконец, четвертый снимок получают для области поворота угла 6,1—10,2°, соответствующей длинам волн 600—1000 *X*, куда входят интенсивные линии *K*-серии иттрия.

Таблица 62

Характеристические лучи и металлы—антикатоды, употребляемые для возбуждения вторичных лучей р. з. элементов

Элемент	Длины волн края абсорбционных полос	Необходимый материал антикатода	Сильные линии возбуждаемых лучей	
21 Sc	2752	Ti	$K\alpha_1$	2743
		V	$K\alpha_1$	2498
39 Y	726	Mo	$K\alpha_1$	708
57 La	2252	Mn	$K\alpha_1$	2097
58 Ce	2159	Mn	$K\alpha_1$	2097
59 Pr	2079	Fe	$K\alpha_1$	1932
60 Nd	1992	Fe	$K\alpha_1$	1932
61 Pm	—	—		—
62 Sm	1841	Co	$K\alpha_1$	1785
63 Eu	1772	Ni	$K\alpha_1$	1655
64 Gd	1706	Ni	$K\alpha_1$	1655
65 Tb	1644	Cu	$K\alpha_1$	1537
66 Dy	1587	Cu	$K\alpha_1$	1537
67 Ho	1532	W	$L\alpha_1$	1473
68 Er	1480	W	$L\alpha_1$	1473
69 Tu	1430	Pt	$L\alpha_1$	1310
70 Yb	1386	Pt	$L\alpha_1$	1310
71 Cp	1338	Pt	$L\alpha_1$	1310

В качестве сравнительной линии при идентификации рентгеновского спектра чаще всего используется Cu$K\alpha_1$-линия, ярко выступающая при употреблении меди в качестве антикатода. Эта линия меди расположена между $L\alpha$ -и $L\beta$-линиями кассиопея и может использоваться для него в качестве сравнительной. Если подобная линия в области длин волн, в которой работают, отсутствует, обычно берут вещество приблизительно известного состава. Так, если нужно исследовать соединения самария на содержание (как загрязнений) неодима и гадолиния, Lα-дублет самария может быть использован в качестве сравнительной линии. Наконец, при отсутствии в спектре особенных линий фотографируют снимок спектра таким образом, чтобы получить небольшое количество линий, которые бы имели отчетливый порядок.

Из-за наложения многих линий рентгеновский спектр при наличии в веществе всех р. з. элементов очень трудно рассматривать, поэтому получению спектра должно предшествовать хотя бы ча-

стичное разделение на подгруппы. Длины волн линий элементов, совпадающих с важнейшими линиями K- и L-серий рентгеновского спектра скандия, иттрия и р. з. элементов сведены в табл. 62 и 63.

Затруднения в расшифровке появляются также при высокой концентрации того или иного р. з. элемента, например, при определении незначительных примесей в чистом соединении того или иного р. з. элемента. Это затруднение может быть несколько ослаблено применением спектрографов с достаточной дисперсией, которая должна быть около 20 X на миллиметр.

Определение положения линий производится с помощью стеклянной шкалы, разделенной на десятые доли миллиметра при рассмотрении в хорошую лупу, или лучше измерительным микроскопом, с помощью которого достигается точность ± 1 X. Закончив измерение длин волн отдельных линий, сравнивают их с данными табл. 59 и 60.

Даже при полном совпадении положения линий с табличными данными рассматривают возможные совпадения. Для р. з. элементов это особенно важно.

Минимум р. з. элементов, открываемый рентгеноспектральным анализом, зависит от длины волны. При доказательстве р. з. элементов в порошкообразной смеси по первичному методу чувствительность соответствует 0,50—0,1%. Так как бывает достаточно 1—0,1 *г* вещества, то открываемый минимум равен приблизительно 10^{-7}—10^{-8} *г* и лишь в отдельных случаях, когда анализируемого вещества достаточно 0,01 *мг*, — он соответствует 10^{-9} *г*.

Границы чувствительности вторичного метода установить трудно. При наличии ошибки за счет непрерывного фона влияние последнего может быть снижено увеличением времени экспозиции, которое может быть удлинено безгранично. Для доказательства, например р. з. элемента в концентрации меньше, чем 0,1%, время экспозиции должно быть 20 и более часов.

Количественный рентгенохимический анализ р. з. элементов

Эмиссионный анализ

Эмиссионный рентгеноспектральный анализ р. з. элементов в настоящее время получил широкое распространение [74—77] и довольно подробно как отечественная, так и иностранная аппаратура, применяемая при его осуществлении, рассмотрена в обширных монографиях Вайнштейна [36] и Блохина [79]. Поэтому в этом разделе мы осветим только нижеследующие методы анализа р. з. элементов.

Метод смешения

Количественное рентгеноспектральное определение р. з. элементов с помощью их эмиссионных рентгеновских спектров очень просто, оно основано на сравнении интенсивностей двух линий, из ко-

Таблица 63

Мешающие элементы, края поглощения линий сравниваемых элементов при количественном определении р. з. элементов по методу смешения

Определяемый элемент		Длина волны линии сравнения, Å	Край поглощения, Å	Элемент сравнения	Длина волны линии сравнения, Å	Край поглощения, Å	Мешающие элементы
21	Sc	$K\alpha_1$ 3025	2751	Sb	$L\beta_2$ 3017	2995	Ba, Cs, J
		$K\beta_1$ 2774	2751	J	$L\beta_2$ 2746	2712	
39	Y	$K\alpha_1$ 827	726	U	$L\alpha_1$ 908	720	Hg, Tl, Au, Pt
		$L\alpha_1$ 6435	5944	Sr	$L\beta_1$ 6609	6162	P, Zr, W, Rb
		$L\beta_1$ 6204	5737	Zr	$L\alpha_1$ 6066	5561	Nb, Sr, Os
57	La	$L\alpha_1$ 2660	2254	Cs	$L\beta_1$ 2678	2307	Pr, V, Cr
58	Ce	$L\alpha_1$ 2556	2160	Ba	$L\beta_1$ 2562	2200	Nd, Sm
		$L\beta_1$ 2351	2008	Cr	$K\alpha_2$ 2289	2068	Gd, Ce, Cs
59	Pr	$L\beta_1$ 2254	1920	Cr	$K\alpha_1$ 2285	2068	Fe, Tb, Sm, Gd, Ce, K, Xe
		$L\beta_2$ 2115	2073	Cr	$K\beta_1$ 2080	2068	La
60	Nd	$L\alpha_1$ 2365	1992	Cr	$K\alpha_2$ 2289	2068	Sm, Gd, Ce, Ba, Cs
		$L\gamma_1$ 1874	1838	Mn	$K\beta_1$ 1906	1892	Ho, Gd, Ce
62	Sm	$L\beta_2$ 1878	1841	Mn	$K\beta_1$ 1906	1892	Ho, Gd, Nd, Ce
63	Eu	$L\alpha_1$ 2116	1773	Mn	$K\alpha_1$ 2097	1892	Tb, Er, Co, Ho, Gd, Nd, La
		$L\beta_1$ 1916	1623	Fe	$K\alpha_1$ 1932	1739	Ho, Eu, Ni, Yb, Dy, Tu, Sm, Pr
64	Gd	$L\beta_2$ 1742	1706	Fe	$K\beta_1$ 1753	1739	Dy, Sm, Tu
		$L\alpha_1$ 2042	1706	Mn	$K\alpha_1$ 2097	1892	Dy, Tu, Sm, Fe, Tb, Er, Co, Ho, Nd, Ba, Cr, Pr, La

Продолжение табл. 63

Определяемый элемент		Длина волны линии сравнения, Å	Край поглощения, Å	Элемент сравнения	Длина волны линии сравнения, Å	Край поглощения, Å	Мешающие элементы
65	Tb	L α_1 1971	1644	Fe	K α_1 1932	1739	Ho, Eu, Ni **Yb**, Dy, Tu, **La**
		L β_1 1773	1498	Co	K α_1 1785	1602	**Ta**, Tu, Cu, Cp, Er, Gd, Hf, **Eu**
66	Dy	L α_1 1905	1587	Fe	K α_1 1932	1739	Er, Cp, Co, Ho, Eu, Ni, **Yb**, Dy, Tu, Sm, Pr
		L β_1 1707	1441	Ni	K α_1 1659	1489	Zn, **Yb**, **W**, **Gd**
67	Ho	L β_1 1644	1386	Ni	K α_1 1655	1489	Os, Cu, **Cp**, Zn, Dy, N, **Yb**, **Tb**
68	Er	L β_1 1583	1336	Hf	K α_1 1566	1293	**Zn**, Pt, **Tu**, Ta
		L β_2 1583	1336	Co	K β_1 1617	1602	Gd, **Ir**, Hf, Os, **Cu**, Ho, Cp, Re, Zn, **Yb**, W Ni, Ta, Tu, Tb, Cu, **Dy**, **Sm**
69	Tu	L β_1 1526	1284	Cu	K α_1 1537	1378	**Zn**, Pt, Ta, Gd, Ir, Er, Hf, **Ho**, **Eu**
		L α_1 1722	1429	Ni	K α_2 1659	1489	Re, **Zn**, Dy, **Yb**, **W**, **Sm**, **Gd**
70	Y b	L β_1 1473	1242	Au	Ll 1457	1038	Br, Hg, As, Re, **W**, Se, **Pt**, Ge, Ta, Bi, Ir, Pb, Hf, Os, Tl, Ga, Cp, **Gd**
		L β_1 1473	1242	Zn	K α_2 1436	1281	Ge, **Y b**, **Au**, **W**, **Dy**, **Gd**
71	Cp	L β_1 1367	1338	Hf	L β_1 1371	1152	Ir, Pb, As, Os, Ti, Gd, Re, Hg, **Ce**, Yb, Au, W, Zn, **Pt**, Tu, **Ta**
		L α_1 1616	1338	Er	L β_1 1583	1336	Ga, **Dy**, **Co**, **Sm**

Примечание: Жирным шрифтом указаны элементы, мешающие при сравнении по линиям сравнения, простым по краям поглощения.

торых одна принадлежит определяемому элементу, другая—веществу для сравнения, введенному в определенном количестве. Если известно отношение атомных чисел, при которых обе сравниваемые линии кажутся одинаково сильными, то удается подсчитать из количеств прибавленного вещества для сравнения и наблюдаемого отношения интенсивностей пары сравниваемых линий количество определяемого элемента в анализируемой пробе. Отношение атомных чисел при одинаковой интенсивности обеих линий называется атомным фактором, который определяется эмпирически.

Если обозначить атомный фактор через f, количество граммов атомов элемента для сравнения, прибавленных к грамму анализируемой пробы, через Z и отношение интенсивностей обеих линий в фотоснимке спектра анализируемой пробы через A, то число граммов атомов опробованного элемента в грамме пробы будет $X=fAZ$.

Выбор сравниваемых линий очень важен, так как во многих случаях при рентгеноспектрографировании наблюдается ряд мешающих явлений, которые искажают действительную интенсивность линий и тем вносят ошибку в определение. Эти помехи обусловлены частично явлениями поглощения, частично—явлениями возбуждения.

Эффекты возбуждения проявляются в следующих случаях: а) линия третьего присутствующего элемента расположена между границами поглощения элементов, линии которых сравниваются, б) линия третьего присутствующего элемента лежит вблизи от краев полос поглощения обеих элементов в области более коротких длин волн.

Для устранения этих мешающих явлений необходим тщательный подбор эталонных линий, расположенных очень близко к определяемым линиям. Край поглощения, принадлежащий эталонной линии, должен находиться вблизи края полосы изучаемой линии. Весьма удобны для анализа линии с длинами волн, различающимися на 4 X.

При наличии в образце примеси, оказывающей влияние на отношение интенсивностей двух сравниваемых линий, необходимо отказаться от выбранной эталонной линии и найти другую линию, либо учесть влияние мешающего элемента на отношение интенсивностей.

Далее при выборе линий сравнения необходимо принимать во внимание химические особенности, т. е. элементом для сравнения необходимо выбирать такое вещество, которое не содержится в анализируемой пробе. Для количественного определения р. з. элемента в качестве эталона можно применять только совершенно чистый другой р. з. элемент.

Линии сравнения всех р. з. элементов с учетом всех вышесказанных положений приведены в табл. 63. В большинстве случаев приводится по две различных линии сравнения для каждого элемента, причем лучшая линия упоминается первой. Линии опреде-

Таблица 64

Окружение аналитических линий в спектре K-серии скандия, иттрия [26] и L-серии р. з. элементов*)

Элемент	Наименование линии	Длина волны		Для накладывающихся линий		
		первый порядок	второй порядок	длина волны	элемент и наименование его линий	порядок отражения
1	2	3	4	5	6	7
21 Скандий	$K\alpha_2$	3028,59		3030,4	Dy $L\gamma_5$	**2**
	$K\alpha_1$	3025,28		3023,0	Tu $L\beta_2$	2
				3024,66	Tl $L\beta_2$	3
	$K\beta_1$	2774,05		2778,70	Cu $K\beta_1$	2
39 Иттрий	$K\alpha_2$	831,22		832,44	Sb $K\beta_1$	2
		—	1663	—	Tl $K\beta_{10}$	1
	$K\alpha_1$	827,03		826	Th $L\beta_6$	**1**
				826,92	Rb $K\beta_1$	1
			1654	1657,1	Sm $L\gamma_3$	1
				1654,3	Eu $L\gamma_1$	1
				1654,5	Ni $K\alpha_1$	1
				1655,3	Ho $L\beta_4$	1
				1655,8	Tb $L\beta_7$	1
				1655,9	Sm $L\gamma_2$	1
				1652,92	Th $L\beta_6$	2
				1953,92	Rb $K\beta_1$	2
	$K\beta_1$	739,19			La $K\alpha_1$	2
	$L\alpha_2$	2669,86	5339,72	5333,01	Hf $L\,l$	3
				334,5	Nb $L\beta_4$	1
				5340,25	Au $L\beta_2$	5
				5340,6	Nd $L\,l$	2
				5342,04	Er $L\alpha_2$	3
				5344,2	Tb $L\beta_4$	3
	$L\alpha_1$	2660,26	5320,52	5312,30	Ta $L\gamma_4$	5
				5312,36	Ta $L\beta_6$	4
				5318,1	Tb $L\beta_1$	3
				5322,2	Cs $L\beta_4$	2
				5324,45	U $L\,l$	5
				5325,3	Sm $L\gamma_5$	3

*) Для L-серии р. з. элементов данные заимствованы у [20]. Полужирным шрифтом набраны данные для линий, которые наиболее часто используются при количественном рентгеноспектральном определении [36.37].

1	2	3	4	5	6	7
	$L\beta_1$	**2453,87**	**4907,74**	4904,84	Yb $L\gamma_2$	4
				4904,95	Pb $L\beta_1$	5
				4905,6	Tu $L\beta_4$	4
				4910,50	Kr $K\alpha_2$	5
				4911,5	Se $K\beta_5$	5
	$L\beta_2$	2298,0	4596,0	4589,22	Ta $L\alpha_2$	3
				4592,90	Br $K\beta_2$	5
				4593,0	Gd $L\gamma_2$	3
				4596,00	Rh $L\alpha_2$	1
57 Лантан				4601,65	Po $L\beta_1$	5
				4602	U $L\alpha_2$	5
	$L\gamma_1$	2137,2	4274,4	4268,2	Ba $L\gamma_2$	2
				4271,7	Tb $L\gamma_4$	3
				4272,2	Au $L\beta_2$	4
				4278,5	Ru $L\gamma_3$	5
				4280,0	Er $L\beta_2$	1
				4280,0	Rh $L\beta_4$	4
				4280,04	Hg $L\beta_4$	4
	$L\alpha_2$	2565,1	5130,2	5127,52	Ta $L\beta_2$	4
				5127,64	Ir $L\gamma_1$	4
				5127,64	Zn $K\beta_5$	4
				5128,45	W $L\gamma_4$	5
				5135	Au $M\gamma$	1
	$L\alpha_1$	2556,0	5112,0	5099,4	Ba $L\beta_4$	2
				5108	Bi $M\alpha_1$	1
				5114,60	Os $L\gamma_1$	5
				5115	Eu $L\gamma_3$	3
				5116,84	W $L\beta_1$	4
				5119	Bi $M\alpha_1$	1
	$L\beta_1$	**2351,0**	**4702,0**	4697,9	Ag $L\,l$	1
				4698,99	Hf $L\alpha_2$	3
				4699,20	Re $L\beta_5$	4
				4702,44	Ir $L\beta_5$	4
58 Церий				4706,24	Hf $L\gamma_1$	4
				4708,44	Cp $L\gamma_3$	4

1	2	3	4	5	6	7
	$L\beta_2$	**2204,1**	**4408,2**	4404,09	Ta $L\eta$	3
				4404,9	Tb $L\gamma_3$	3
				4406,60	Pt $L\beta_3$	4
				4409,1	Dy $L\gamma_1$	3
				4409,2	Ag $L\eta$	1
				4409,92	Se $K\alpha_1$	4
				4411,4	Sm $L\alpha_2$	2
				4412,56	Ta $L\gamma_3$	4
	$L\gamma_1$	2044,3	4088,6	4083,2	La $L\gamma_2$	2
				4083,3	Er $L\gamma_1$	3
				4083,8	Gd $L\alpha_1$	2
				4083,9	Ho $L\gamma_3$	3
				4090,4	Gd $L\eta$	2
				4091,68	Os $L\gamma_1$	4
				4096,24	Re $L\gamma_3$	4
	$L\alpha_2$	2467,6	4935,2	4930,5	Ho $L\beta_1$	3
				4941,00	Tl $L\beta_7$	5
				4911,6	Rh $L\eta$	1
				4912,8	Gd $L\gamma_5$	3
				4913,1	Mo $L\beta_2$	1
	$L\alpha_1$	**2457,7**	**4915,4**			
				4928,5	Pt $L\gamma_5$	5
	$L\beta_1$	**2253,9**	**4507,8**	4501,68	Tl $L\eta$	4
				4505,85	Au $L\gamma_6$	5
				4506,48	Ge $K\beta_1$	4
				4506,9	Tu $L\beta_3$	3
				4508,16	Ge $K\beta_3$	4
				4512,65	Au $L\gamma_3$	1
	$L\beta_2$	2114,8	4229,6	4222,56	As $K\beta_3$	4
				4225,68	Bi $L\eta$	1
				4230,35	Tl $L\gamma_2$	5
59 Празеодим				4232,6	Eu $L\alpha_1$	2
				4233,0	Rh $L\beta_6$	1
	$L\gamma_1$	1956,8	3913,6	3908,82	Hf $L\beta_7$	3
				3909,15	Sr $K\beta_3$	5
				3910,8	Yb $L\gamma_5$	3

1	2	3	4	5	6	7
				3911,52	Se $K\beta$	4
				3911,8	Ce $L\gamma_2$	2
				3912,24	Ta $L\beta_3$	3
				3912,4	Kr $K\alpha_1$	4
				3914,56	Tl $L\beta_5$	4
				3916	U $M\alpha_2$	1
				3916	Sm $L\beta_2$	2
				3920	Pb $L\beta_2$	4
	$L\alpha_2$	2375,6	4751,2	4745,10	Os $L\,l$	3
				4747,8	La $L\beta_6$	2
				5750,25	Bi $L\beta_1$	5
				4751,4	Ba $L\beta_7$	2
				4752,27	Er $L\beta_1$	3
				4753,00	Pr $L\beta_5$	5
				4763,1	Eu $L\gamma_3$	3
	$L\alpha_1$	2365,3	4730,6	4727,70	Po $L\beta_4$	5
				4730,28	Cp $L\gamma_2$	4
				4730,28	Yb $L\gamma_4$	5
				4731,57	Hf $L\alpha_2$	3
				4734,84	Re $L\beta_7$	4
				4736,20	Pb $L\alpha_2$	4
	$L\beta_1$	2162,2	4324,4	4318,04	Pt $L\beta_7$	5
				4321,70	Kr $L\beta_2$	3
60 Неодим				4322,88	Re $L\alpha_2$	5
				4324,10	Rb $L\gamma_5$	4
				4325,52	Au $L\beta_1$	5
				4326,50	Au $L\gamma_4$	5
				4329,00	Tl $L\gamma_1$	5
	$L\beta_2$	2031,4	4062,8	4057,40	Bi $L\gamma_1$	5
				4057,80	Ra $L\alpha_2$	4
				4060,30	Ra $L\beta_1$	5
				4062,7	Pd $L\beta_4$	1
				4063,25	Sn $L\,l$	1
				4066,00	Pb $L\gamma_3$	5
				4068,15	Rb $K\beta_4$	5

Продолжение табл. 64

1	2	3	4	5	6	7
	$L\gamma_1$	1873,8	3747,6	3741,0	Eu $L\beta_6$	2
				3744,45	Nb $K\alpha_2$	5
				3745,38	Re $L\beta_6$	3
				3746,56	Bi $L\beta_3$	4
				3750,0	Pr $L\gamma_2$	2
				3750,15	Hg $L\alpha_2$	2
				3754,44	Ge $K\alpha_1$	3
	$L\alpha_2$	2287,9	4575,8	4570,00	Cr $K\alpha_2$	2
				4577,7	Gd $L\gamma_3$	3
				4577,78	Cr $K\alpha_2$	2
				4579,8	Tb $L\gamma_1$	3
				4580,4	Tu $L\beta_1$	3
	$L\alpha_1$	2277,5	4555,0	4552,64	Os $L\beta_5$	4
				4553,8	Ce $L\beta_6$	2
				4554,28	Ir $L\beta_3$	4
				4556,40	Ta $L\alpha_1$	3
				4559,44	Pt $L\beta_4$	4
				4559,46	V $K\beta_{1,3}$	2
61 Прометий	$L\beta_1$	2075,4	4150,8	4145,97	Tl $L\,l$	3
				4148,44	Tl $L\beta_4$	3
				4150,24	Hg $L\beta_2$	4
				4150,36	Br $K\alpha_1$	4
				4152,27	Yb $L\beta_1$	3
				4153,28	Au $L\beta_5$	4
				4154,30	Ag $L\alpha_2$	1
				4156,60	Y $K\alpha_2$	5
	$L\beta_2$	1951,8	3903,6	3899,64	Bi $L\beta_4$	4
				3900,8	Pd $L\beta_2$	1
				3901,8	Ce $L\gamma_3$	2
				3902	U $M\alpha_1$	1
				3903,2	Tu $L\,l$	2
				3906,50	Sr $K\beta_1$	5
				3908,82	Hf $L\beta_7$	3
	$L\gamma_1$	1795,2	3590,4	3584,46	Os $L\beta_1$	3
				3585,0	Nd $L\gamma_3$	2

1	2	3	4	5	6	7
				3586,11	Ga $K\beta_5$	3
				3588,45	Cp $L\gamma_6$	3
				3590,64	Po $L\beta_5$	4
				3592,61	Sn $L\alpha_1$	1
				3593,70	U $L\beta_1$	5
				3594,8	Nd $L\gamma_2$	2
	$L\alpha_2$	2205,7	4411,4	4406,60	Pt $L\beta_3$	4
				4408,2	Ce $L\beta_2$	2
				4409,1	Dy $L\gamma_1$	3
				4409,2	Ag $L\eta$	1
				4409,92	Se $K\alpha_1$	4
				4412,56	Ta $L\gamma_2$	4
				4414,48	Ir $L\beta_5$	4
				4417,12	Au $L\beta_4$	4
	$L\alpha_1$	**2195,0**	**4390,0**	4385,24	W $L\gamma_1$	4
				4385,95	Kr $K\beta_3$	5
				4388,05	Sr $K\alpha_2$	5
				4388,60	Ta $L\gamma_3$	4
				4389,3	Yb $L\beta_6$	3
				4394,2	Ce $K\beta_1$	1
62 Самарий	$L\beta_1$	**1993,6**	**3987,2**	3983,92	Os $L\gamma_2$	4
				3984,27	Ta $L\beta_6$	3
				3992,8	Sm $L\beta_4$	2
	$L\beta_2$	**1878,1**	3756,2	3750,15	Hg $L\alpha_2$	3
				3754,44	Ge $K\alpha_1$	3
				3758,46	Ta $L\beta_5$	3
				3764,31	In $L\alpha_1$	1
	$L\gamma_1$	1723,1	3446,2	3439,2	Gd $L\beta_7$	1
				3441,03	Os $L\beta_7$	3
				3441,33	Sb $L\alpha_2$	1
				3442,50	Zr $K\beta_2$	5
				3445,6	Tu $L\alpha_1$	2
				3446,8	K $K\beta_1$	1
				3449,62	Ta $L\,l$	2
				3453,88	Kr $K\beta_4$	4

1	2	3	4	5	6	7
	$L\alpha_2$	2127,3	4254,6	4247,4	Cp $L\beta_6$	3
				4249,84	Ta $L\gamma_4$	4
				4254,78	W $L\eta$	3
				4256,1	Hg $L\,l$	3
				4259,2	Ba $L\gamma_3$	2
				4229,6	Pr $L\beta_2$	2
				4230,35	Tl $L\gamma_2$	5
	$L\alpha_1$	**2116,3**	**4232,6**	4233,0	Rh $L\beta_6$	1
				4235,24	Re $L\gamma_1$	4
				4237,35	Yb $L\beta_2$	3
	$L\beta_1$	**1916,3**	**3832,6**	3829,56	Os $L\gamma_4$	4
				3829,68	Ir $L\gamma_3$	4
				3831,92	Dy $L\alpha_2$	2
				3837,63	W $L\beta_1$	3
	$L\beta_2$	1808,2	3616,4	3612,45	Re $L\beta_2$	3
63 Европий				3614,76	Tl $L\alpha_1$	3
				3616,23	Ga $K\beta_1$	3
				3617,61	Ga $K\beta_3$	3
				3621,8	Gd $L\beta_3$	2
	$L\gamma_1$	1654,3	3308,6	3303,4	Sm $L\gamma_3$	2
				3304,72	Th $L\beta_6$	4
				3304,95	Pt $L\beta_3$	3
				3307,44	Sc $K\alpha_1$	3
				3307,84	Rb $K\beta_1$	4
				3308,48	Y $K\alpha_1$	4
				3309,00	Ni $K\alpha_1$	2
				3309,42	Ta $L\gamma_2$	3
				3309,96	Rb $K\beta_3$	4
				3310,6	Ho $L\beta_4$	2
				3310,86	Ir $L\beta_5$	3
				3311,2	Pa $L\eta$	4
				3311,6	Tb $L\beta_7$	2
				3311,8	Sm $L\gamma_2$	2
	$L\alpha_2$	2052,6	4105,2	4100,85	Rb $K\beta_5$	5
				4101,78	Cp $L\beta_2$	3

1	2	3	4	5	6	7
				4102,76	W $L\gamma_4$	4
				4103,1	Ho $L\gamma_2$	3
				4111,8	Re $L\eta$	3
	$L\alpha_1$	2041,9	4083,8	4079,25	Ir $L\alpha_2$	3
				4083,2	La $L\gamma_2$	2
				4088,3	Er $L\gamma_1$	3
				4083,9	Ho $L\gamma_3$	3
				4088,6	Ce $L\gamma_1$	2
	$L\beta_1$	1842,5	3685,0	3679,2	Tu $L\gamma_4$	3
				3681,32	Po $L\beta_1$	4
				3682,0	Ho $L\alpha_1$	2
64 Гадолиний				3682,24	U $L\alpha_2$	4
				3690,48	Hg $L\gamma_5$	4
	$L\beta_2$	1741,9	3483,8	3481,08	Fe $K\beta_5$	2
				3481,6	Nd $L\gamma_4$	2
				3482,1	Pd $L_{2,3}$	1
				3482,5	Np $L\beta_1$	5
				3484,8	Hg$L\eta$	3
				3485,0	Tb $L\beta_3$	2
				3485,56	Hg $K\gamma_6$	4
	$L\gamma_1$	1583,6	3177,2	3171,65	Th $L\gamma_3$	5
				3175,4	Eu $L\gamma_3$	2
				3176,20	Bi $L\gamma_2$	4
				3176,43	Re $L\gamma_1$	3
				3179,40	W $L\gamma_3$	3
				3183,60	Sb $L\beta_4$	1
	$L\alpha_2$	1982,3	3964,6	3959,6	Th $L\beta_2$	5
				3960,48	Se $K\beta_3$	4
				3961,80	Re $L\gamma_4$	4
				3962,48	Se $K\beta_2$	4
				3964,89	Pt $L\alpha_2$	3
				3965,20	Bi $L\beta_6$	4
				3970,25	Bi $L\gamma_2$	5
	$L\alpha_1$	1971,5	3943,0	3938,1	Tu $L\gamma_1$	3
				3938,30	Bi $L\gamma_3$	5

1	2	3	4	5	6	7
				3940,35	Bi $L\,l$	3
				3942,55	Zr $K\alpha_2$	5
				3942,8	Pt $L\gamma_5$	4
				3944,30	Bi $L\gamma_6$	5
				3948,30	Cd $L\alpha_1$	1
	$L\beta_1$	1772,7	3545,4	3539,15	Mo $K\alpha_1$	5
				3544,05	U $L\beta_3$	5
				3547,6	Np $L\alpha_1$	4
65 Тербий				3547,71	Yb $L\gamma_4$	3
				3547,71	Cp $L\gamma_2$	3
				3548,03	In $L\beta_1$	1
				3550,2	Sm $L\gamma_5$	2
	$L\beta_2$	1679,0	3358,0	3352,68	Pt $L\beta_1$	3
				3354,81	Ca $K\alpha_2$	1
				3355,4	Dy $L\beta_3$	2
				3355,88	Ra $L\beta_4$	4
				3358,58	Yb $L\alpha_2$	2
				3358,60	Tl $L\gamma_3$	4
				3359,45	Ra $L\gamma_6$	5
				3367,5	Tc $K\alpha_1$	5
	$L\gamma_1$	1526,6	3053,2	3048,85	Th $L\gamma_4$	5
				3051,52	Po $L\gamma_3$	4
				3051,78	Hg $L\beta_7$	3
				3051,8	Gd $L\gamma_3$	2
				3052,60	Th $L\beta_5$	4
				3053,6	Tu $L\beta_1$	2
				3054,52	Th $L\beta_1$	4
				3056,73	Pb $L\beta_6$	3
				3059,19	Ir $L\gamma_5$	3
	$L\alpha_2$	1915,96	3831,92	3825,45	Ag $L\beta_3$	1
				3829,56	Os $L\gamma_4$	4
				3829,68	Ir $L\gamma_3$	4
				3832,6	Eu $L\beta_1$	2
				3837,63	W $L\beta_1$	3
	$L\alpha_1$	1904,90	3899,80	3802,40	Pb $L\beta_5$	4

1	2	3	4	5	6	7
				3812,60	Mn $K\beta_1$	2
				3812,64	Bi $L\beta_2$	4
				3813,6	Tu $L\gamma_2$	3
				3814,4	Pd $L\gamma_5$	1
	$L\beta_1$	**1706,6**	**3413,2**	3408,15	Hf $L\gamma_3$	3
				3410	Eu $L\gamma_5$	2
				3410,92	Th $L\eta$	4
66 Диспрозий				3414,48	Os $L\beta_5$	3
				3415,71	Ir $L\beta_3$	3
				3418,50	Cd $L\gamma_5$	1
	$L\beta_2$	1619,8	3239,6	3234,96	Co $K\beta_1$	2
				3237,6	Ho $L\beta_7$	2
				3238,53	Pt $L\beta_7$	3
				3240,84	Tl $L\gamma_4$	4
				3241,50	Th $L\gamma_4$	5
				3242,45	In $L\gamma_5$	1
				3244,14	Au $L\beta_1$	3
	$L\gamma_1$	1469,7	2939,4	2934,3	Kr $K\alpha_1$	3
				2935,92	Tl $L\beta_5$	3
				2936,06	Ta $L\eta$	2
				2936,6	Tb $L\gamma_3$	2
				2936,8	Np $L\beta_2$	4
				2938,56	U $L\beta_7$	4
				2940,72	Pb $L\beta_2$	3
				2942,97	Pb $L\beta_1$	3
				2943,06	Pd $K\alpha_2$	5
				2945,18	Yb $L\beta_1$	2
	$L\alpha_2$	1852,1	3704,2	3698,60	Y $K\beta_3$	5
				3702,32	Ir $L\gamma_4$	4
				3703,5	Pa $L\beta_1$	5
				3703,96	Pt $L\gamma_3$	4
				3704,6	Sm $L\beta_7$	2
				3708	U $M\beta$	1
				3708,09	Re $L\beta_1$	3
				3709,40	Te $L\,l$	1

1	2	3	4	5	6	7
	$L\alpha_1$	1841,0	3682,0	3678,63	Yb $L\gamma_2$	3
				3679,2	Tu $L\gamma_4$	3
				3681,32	Po $L\beta_1$	4
				3682,24	U $L\alpha_2$	4
				3685,0	Gd $L\beta_1$	2
				3690,48	Hg $L\gamma_5$	4
	$L\beta_1$	**1643,5**	**3287,0**	3282,46	Te $L\alpha_1$	1
				3288,93	W $L\gamma_1$	3
				3291,45	Ta $L\gamma_3$	3
				3291,70	Te $L\alpha_2$	1
				3293,35	Nb $K\beta_5$	5
	$L\beta_2$	1563,7	3127,4	3116,70	Er $L\beta_3$	2
				3124,98	Br $K\alpha_2$	3
67 Гольмий				3125,20	Sr $K\beta_1$	4
				3127,2	Er $L\beta_6$	2
				3127,32	Sr $K\beta_3$	4
				3128,10	Mo $K\beta_5^{I}$	5
				3128,61	As $K\beta_2$	3
				3128,7	Ba $L\,l$	1
				3128,90	Mo $K\beta_5^{II}$	5
				3131,2	Cd $L\gamma_{2,3}$	1
				3132,66	Hf $L\alpha_1$	2
	$L\gamma_1$	1414,2	2828,4	2813,19	Ag $K\alpha_2$	5
				2824,90	Yb $L\beta_2$	2
				2826,8	Sn $L\gamma_{2,3}$	1
				2827,8	Dy $L\gamma_3$	2
				2828,1	Pa $L\alpha_1$	3
				2830,90	J $L\beta_6$	1
				2831,32	Mo $K\alpha_1$	4
				2831,6	Cp $L\beta_6$	2
				2833,40	Ru $K\beta_5^{I}$	5
				2834,15	Ru $K\beta_5^{II}$	5
				2835,24	U $L\beta_3$	4
	$L\alpha_2$	**1792,02**	**3584,04**	3579,16	Pt $L\gamma_1$	4
				3580,62	Ga $K\beta_2$	3

1	2	3	4	5	6	7
				3581,25	Ra $L\gamma_5$	5
				3584,24	Au $L\gamma_3$	4
				3584,46	Os $L\beta_1$	3
				3585,0	Nd $L\gamma_3$	2
				3586,11	Ga $K\beta_5$	3
				3588,45	Cp $L\gamma_6$	3
				3590,4	Pm $L\gamma_1$	2
	$L\alpha_1$	**1780,68**	**3561,36**	3555,34	Hf $L\,l$	2
				3560,52	Mo $K\alpha_2$	5
				3562,8	Tb $L\,\beta_4$	2
				3568	Eu $L\,\beta_7$	2
	$L\beta_1$	**1584,09**	**3168,18**	3163,92	Th $L\,\beta_4$	4
				3164,25	Os $L\,\gamma_5$	3
				3165,39	As $K\beta_1$	3
				3166,92	As $K\beta_3$	3
68 Эрбий				3167,68	Th $L\,\beta_2$	4
				3168,79	Sn $L\,\beta_2$	1
				3169,26	Bi $L\,\eta$	3
				3171,15	U $L\,\gamma_5$	5
				3171,65	Th $L\,\gamma_3$	5
				3175,4	Eu $L\,\gamma_3$	2
	$L\beta_2$	**1510,94**	**3021,88**	3016,14	Pb $L\,\beta_4$	3
				3017,24	Sb $L\,\beta_2$	1
				3019,95	U $L\,\beta_2$	5
				3023,0	Tu $L\,\beta_6$	2
				3023,37	Hg $L\,\beta_5$	3
				3024,87	Te $L\,\beta_2$	3
				3025,03	Sc $K\alpha_1$	1
				3028,37	Sc $K\alpha_2$	1
	$L\gamma_1$	1316,1	2722,2	2719,50	Ir $L\,\alpha_2$	2
				2722,26	Po $L\,\beta_3$	3
				2722,32	Ra $L\,\gamma_2$	4
				2722,45	Rh $K\beta_1$	5
				2722,6	Ho $L\beta_7$	2
				2724,35	J $L\,\gamma_3$	1

1	2	3	4	5	6	7
				2725,45	Rh $K\beta_3$	5
				2726,07	U $L\alpha_1$	3
	$L\alpha_2$	1733,9	3467,8	3462,70	In $L\beta_3$	1
				3463,20	Tl $L\gamma_1$	4
				3465,95	Ra $L\gamma_1$	5
				3466,50	Ir $L\beta_1$	3
				3469,44	Hg $L\gamma_3$	4
				3472,35	Zr $K\beta_5$	5
	$L\alpha_1$	1722,8	3445,6	3441,03	Os $L\beta_7$	3
				3441,33	Sb $L\alpha_2$	1
				3442,50	Zr $K\beta_2$	5
				3446,2	Sm $L\gamma_1$	2
				3446,8	K $K\beta_1$	1
				3449,62	Ta Ll	2
				3453,88	Kr $K\beta_4$	4
	$L\beta_1$	1526,8	3053,6	3048,85	Th $L\gamma_4$	5
				3051,52	Po $L\gamma_3$	4
				3051,78	Hg $L\beta_7$	3
69 Тулий				3051,8	Gd $L\gamma_3$	2
				3052,60	Th $L\beta_5$	4
				3053,2	Tb $L\gamma_1$	2
				3054,52	Th $L\beta_1$	4
				3056,73	Pb $L\beta_6$	3
				3059,19	Ir $L\gamma_5$	3
	$L\beta_2$	1460,2	2920,4	2913,38	Au Ll	2
				2918	Ho $L\gamma_5$	2
				2920,3	In $L\gamma_4$	1
				2921,17	Pd $K\alpha_1$	5
				2922,8	Pa $L\beta_3$	4
				2924,73	Bi $L\beta_4$	3
				2925,85	Sb $L\gamma_5$	1
				2926,2	Yb $L\beta_6$	2
	$L\gamma_1$	1312,7	2625,4	2620,92	Hg $L\gamma_2$	3
				2622,9	Cs $L\beta_3$	1
				2623,8	Er $L\gamma_3$	2

1	2	3	4	5	6	7
				2626,90	Bi $L\,l$	2
				2630,04	Kr $K\beta_1$	3
				2631,57	Kr $K\beta_3$	3
	$L\alpha_2$	1679,26	3358,58	3352,68	Pt $L\beta_1$	3
				3354,81	Ca $K\alpha_2$	1
				3355,4	Dy $L\beta_3$	2
				3355,88	Ra $L\beta_4$	4
				3358,0	Tb $L\beta_2$	2
				3358,60	Tl $L\gamma_3$	4
				3359,45	Ra $L\gamma_6$	5
				3367,5	Tc $K\alpha_1$	5
	$L\alpha_1$	1668,50	3337,00	3331,59	In $L\beta_2$	1
				3334,56	Po $L\alpha_1$	3
				3334,56	Ra $L\beta_2$	4
				3334,74	Ta $L\gamma_6$	3
				3336,50	Sn $L\beta_4$	1
				3337,98	Ir $L\beta_7$	3
				3338,52	Th $L\,l$	3
				3343,71	Ge $K\beta_2$	3
	$L\beta_1$	1472,59	2445,18	2940,72	Pb $L\beta_2$	3
				2942,97	Pb $L\beta_1$	3
				2943,06	Pd $K\alpha_2$	5
				2946,3	Kr $K\alpha_2$	3
70 Иттербий				2946,76	W $L\alpha_1$	2
				2946,9	Se $K\beta_5$	3
				2947,6	Tb $L\gamma_2$	2
				2949,2	Cp $L\eta$	2
				2949,5	Tc $K\beta_2$	5
	$L\beta_2$	1412,45	2824,90	2813,19	Ag $K\alpha_2$	5
				2826,8	Sn $L\gamma_2$	1
				2827,8	Dy $L\gamma_3$	2
				2828,1	Pa $L\alpha_1$	3
	$L\gamma_1$	1264,99	2529,98	2525,36	Th $L\gamma_6$	4
				2526,17	Mo $K\beta_3$	4
				2528,19	Tl $L\gamma_6$	3

1	2	3	4	5	6	7
				2530,0	Pa $L\gamma_1$	4
				2530,6	Tu $L\gamma_3$	2
				2537,32	Th $L\gamma_3$	4
	$L\alpha_2$	1626,90	3253,80	3248,24	Ra $L\beta_1$	4
				3252,80	Pb $L\gamma_3$	4
				3254,42	Re $L\,l$	2
				3254,52	Rb $K\beta_4$	4
				3258,0	Ra $L\beta_7$	4
	$L\alpha_1$	1616,17	3232,34	3224,8	Pa $L\beta_6$	4
				3230,30	Ru $K\alpha_2$	5
				3232,0	Ho $L\beta_3$	2
				3232,56	Hg $L\beta_6$	3
				3234,96	Co $K\beta_1$	2
	$L\beta_1$	1420,63	2841,26	2836,62	Po $L\beta_4$	3
				2837,4	Hg $L\,l$	2
				2840,6	Dy $L\gamma_2$	2
				2845,75	Sb $L\gamma_1$	1
				2847,8	Tb $L\gamma_4$	2
71 Кассиопей	$L\beta_2$	1367,26	2734,52	2726,07	U $L\alpha_1$	3
				2734	La $L\gamma_1$	1
				2735,4	Ho $L\gamma_2$	2
				2741,20	Re $L\gamma_1$	2
	$L\gamma_1$	1219,76	2439,52	2434,44	Bi $L\gamma_1$	3
				2435,62	Re $L\beta_2$	2
				2436,18	Ra $L\beta_1$	3
				2439,08	Th $L\gamma_4$	4
				2439,52	Yb $L\gamma_3$	2
				2439,60	Pb $L\gamma_3$	3
				2440,89	Rb $K\beta_4$	3
				2442,4	Y $L\gamma_{2,3}$	1
				2443,02	W $L\beta_7$	2
				2443,5	Ra $L\beta_7$	3
				2443,8	La $L\beta_4$	1
				2444,28	Rb $K\beta_2$	3

ляемых элементов выбраны самые сильные, тогда как линией сравнения нередко является слабая линия. Для сравнения могут быть выбраны другие пары линий, и табл. 63, следовательно, не является исчерпывающей.

Следует указать, что весьма подходящими эталонными веществами являются редкие элементы, так как очень мала вероятность того, что исследуемый образец содержит их в концентрации, которая может вызвать мешающее влияние, тем более, что нет необходимости иметь их в чистом виде. Смесь, содержащая 10% редкого элемента, в большинстве случаев оказывается вполне пригодной.

Приведенные в табл. 63 пары линий сравнения не всегда свободны от описанных выше нарушений. Для каждой отдельной линии эти мешающие элементы более подробно приведены в табл. 64.

В отдельных случаях в качестве сравнительного элемента можно брать один из находящихся в анализируемой пробе элементов в виде примеси.

Например, в практически чистом препарате диспрозия можно определить малые загрязнения гольмия сравнением Ho$L\alpha_1$ линии со слабой Dy$L\eta$ линией, причем (для расчета) определяется атомный фактор (Ho$L\alpha_1$:Dy$L\eta$).

Метод сравнения двух близко расположенных линий соседних элементов

Этот метод основан на сравнении двух близко расположенных линий соседних элементов, причем принимается, что при одинаковых атомных числах сравниваемые линии имеют равную интенсивность. Метод особенно удобен, когда требуется установить отношение количеств обоих элементов.

Для р. з. элементов известно отношение интенсивностей $L\alpha$-линий и $L\beta$-линий двух соседних элементов, значения которых приводятся в табл. 65. Данные этой таблицы показывают, что разница отношений интенсивностей двух соседних линий может достигать 1—30%. Таким образом, этот метод пригоден лишь для полуколичественного анализа на р. з. элементы.

Содержание иттрия по этому методу может быть определено по отношению интенсивностей Nb$K\alpha_1$-линии и Y$K\alpha_1$-линии [30]. Он же был использован для определения р. з. элементов в шифере [29,8] и в окислах из каменных метеоритов [24,8].

Метод измерения интенсивности линий (фотометрирование). Определение интенсивности линий производится обычно фотометром.

Интенсивность линий в этом случае регистрируется инструментом в виде фотометрических кривых.

Точность рентгеноспектрального анализа в значительной мере определяется точностью фотометрирования. Когда работают по методу смешения, каждый р. з. элемент может быть определен с ошибкой от 1 до 20%, в среднем ошибка составляет 2—4%. При

определении методом сравнения двух близко расположенных линий соседних элементов ошибка составляет ±30% [21—24, 26—28].

Метод внутренних коэффициентов [25]. В основе метода лежит экспериментально полученная кривая, выражающая зависимость коэффициента

$$K = \frac{[A/B]}{[SL\beta_1 A/SL\alpha_1 B]} \qquad (1)$$

как функцию отношения $SL\beta_1 A/SL\alpha_1 B$ в широком интервале концентрации определяемых элементов. В этих выражениях A и B — процентное содержание элементов в смеси, $SL\beta_1 A$ и $SL\alpha_1 B$ —соответствующие почернения линий сравнения р. з. элементов.

Зная зависимость $K = f(SL\beta_1 A/SL\alpha_1 B)$, определение можно провести следующим образом.

Таблица 65

Отношение интенсивностей $L\alpha_1$-линий и $L\beta_1$-линий двух соседних р. з. элементов

Сравниваемые элементы	Отношение интенсивностей $L\alpha_1$ линий	Отношение интенсивностей $L\beta_1$ линий
La : Ba	1,1	1,1
Ce : La	1,1	1,15
Pr : Ce	1,3	1,25
Nd : Pr	1,1	1,05
Eu : Sm	0,9	0,85
Gd : Eu	0,95	1,0
Tb : Gd	1,0	1,05
Dy : Tb	1,05	0,75
Ho : Dy	1,10	1,10
Er : Ho	1,05	1,05
Cp : Yb	1,05	1,05
Hf : Cp	0,8	0,9

Фотографируют рентгеновский спектр анализируемого образца и независимо от абсолютных количеств двух р. з. элементов A и B, которые можно обозначить соответственно через x и y, определяют непосредственным измерением отношение $SL\beta_1 A/SL\alpha_1 B$, которое для краткости можно обозначить через $a/в$. По кривым $K = f\cdot(SL\beta_1 A/SL\alpha_1 B)$ далее находят величину K_0,

которая связана с абсолютным содержанием пары р. з. элементов и отношением почернений линий выражением

$$x/y = K_0 (a/b)_0.$$

Затем в исследуемый образец домешивают определенную навеску *с мг* элемента, который находится в меньших количествах, и снова фотографируют. На полученном снимке определяют снова отношение почернений линий $(a/b)_1$, которому соответствует K_1.

Величина K_1 связана с количеством определяемой пары р. з. элементов в образце и почернениями линий на фотоснимке выражением

$$x/y + c = K_1 (a/b)_1.$$

Комбинируя полученные выражения для K_0 и K_1, можно получить уравнение для расчета количеств x и y по двум снимкам, которое имеет следующий вид:

$$y = \frac{x}{K_0 (a/b)_0} = \frac{cK_1 (a/b)_1}{K_0 (a/b)_0 - K_1 (a/b)_1}.$$

Все сказанное позволяет видеть, что, зная зависимость K от a/b для р. з. элементов, можно определить два элемента смеси на основании двух снимков и одного домешивания без предварительного исследования пробы. Отношение x/y может быть определено сразу из первого снимка без домешивания.

Так как зависимость $K = f(a/b)$ является общей для всех р. з. элементов, одного домешивания достаточно для количественного определения всех находящихся в смеси р. з. элементов (приблизительно при десятикратной разнице их процентного содержания). Таким образом метод требует лишь определения отношения содержания характерных пар элементов по линиям $L\beta_1$ и $L\alpha_1$.

Практически метод осуществляется следующим образом. Сначала получают основную кривую зависимости $K = f\,a/b$ и выясняют оптимальные условия проведения анализа.

Для получения основной кривой $K = f(a/b)$ изготовляют специальные смеси Nd и Ce, путем осаждения смеси этих элементов из водных растворов. Для полученных образцов смесей получают снимки при времени экспозиции, обеспечивающем колебание почернений линий $S = S_л - S_ф$ в пределах от 0,1 до 0,9, где $S_л$ — почернение линии и $S_ф$ — величина фона. Затем строят основную кривую $K = f(a/b)$, откладывая значение K на оси ординат, а отношение почернений линий Ce $L\beta_1$ и Nd $L\alpha_1$ — на оси абсцисс.

Полученная таким образом кривая по данным работы [25] остается неизмененной для следующих пар элементов: Ba и Ce, Nd и Sm, La и Pr, поэтому высказывается предположение, что эта кри-

окажется пригодной для анализа любой другой пары р. з. элементов.

Существенную роль в точности этого метода играют: оптимальный режим работы микрофотометра и процесса проявления, положение и подбор высоты антикатода, при которой интенсивность линий должна быть максимальной, выбор соответствующего по величине и ориентировке фокуса рентгеновской трубки в спектрографах и, наконец, правильный учет величины непрерывного фона в месте расположения линий, служащих для оценки количеств веществ по измерениям фона в точках, расположенных около этих линий. Например, неправильный учет фона повышает ошибку определения, доводя ее до 20—25% от определяемой величины вместо 4—6%. Для снижения ошибки определения за счет неправильного учета фона необходимо делать его замер на расстоянии 0,7 *мм* с двух сторон линий. Пригодными снимками в этом случае следует считать те, фон которых при измерении с обеих сторон не отличается по величине более чем на 4%. Когда двустороннее измерение фона затруднительно по каким-либо причинам (например, влияют посторонние линии), фон измеряют с одной стороны и подсчитывают почернение фона $S_ф$ по формуле:

$$S_ф = S_ф \text{ правой} + 2\% \quad \text{или} \quad S_ф = S_ф \text{ левой} - 2\%.$$

Точность метода. При использовании в качестве регистрирующего прибора визуального фотометра удается получить наиболее точные показания для линий, почернение которых находится в пределах 0,5—0,7. В этом случае средняя ошибка измерений не более 0,1%. Для линий с почернениями в пределах 0,3—0,5 средняя ошибка измерения составляет около 1% и при почернениях линий меньших чем 0,2 средняя ошибка измерений фотометра около 3,5%. Суммарная точность анализов по указанному методу составляет 4% от определяемой величины, если соблюдаются следующие условия:

1) получение однородного образца при его подготовке к анализу;

2) проведение экспозиций при строго определенном нормальном режиме работы рентгеновской трубки;

3) обязательное применение качающего устройства при анализе большинства р. з. элементов;

4) проведение 5—6 параллельных опытов в особенно ответственных случаях [25].

Приближенное количественное определение иттрия [27]

Для определения иттрия к пробам примешивают необходимое по расчету количество циркония.

Пробы тщательно перемешивают и получают снимки на универсальном вакуумном спектрографе с кристаллом гипса по ме-

тоду Кошуа. Полученные снимки фотометрируют на микрофотометре. Следует учитывать, что почернение S, вызванное α-линией K—серии спектра иттрия должно удовлетворять условию: $S_2 \leqslant S \leqslant S_1$, где S_1—почернение α_1-линии и S_2 почернение α_2-линии K-серии спектра циркония.

В этом случае при малом содержании иттрия для определения отношения интенсивности α_1-линии иттрия к α-линии циркония используют формулу:

$$M_0 = \frac{K-1}{S_1-S_2} \cdot S + \frac{(S_1-S_2)-(K-1\,S_2)}{S_1-S_2},$$

где M_0—отношение интенсивностей указанных линий и K—отношение интенсивностей эталонных линий дублета циркония, которое может быть принято равным двум, поэтому

$$M_0 = \frac{(S-S_2)+(S_1-S_2)}{S_1-S_2} = 1 + \frac{S+S_2}{S_1-S_2}.$$

Так как интенсивность α_1-линии циркония в два раза больше интенсивности α_2-линии его спектра, то при анализе на содержание иттрия по цирконию необходимо найденную величину разделить на 2.

В данном случае получаем: $M = {}^1/_2\ M_0$.

При большом содержании иттрия определение производят по α_2-линии иттрия, устанавливая отношение ее интенсивности к интенсивности $K\alpha_1$-линии циркония.

В этом случае, применяя ту же формулу, получают:

$$M_0 = 1 + \frac{S+S_2}{S_1+S_2} = M.$$

Расчет содержания иттрия производят по формуле:

$$P = P_0 M \cdot S/S_0 \cdot 1/L.$$

где P_0—число весовых частей циркония, примешанное к 100 весовым частям исследуемой пробы, S—почернение α_1-линии K-серии спектра иттрия, S_0—почернение α_2-линии K-серии спектра иттрия и L отношение интенсивности атомных концентраций обоих элементов. Смотри также [72, 73].

Абсорбционный анализ

Количественный абсорбционный рентгеноспектральный анализ для р. з. элементов до настоящего времени практически не нашел сколько бы то ни было широкого распространения и был исследован на водных растворах нитратов лантана, празеодима, неодима и самария [8].

Литература

1. Muthmann, Stuzel, Ber., 1899, **32**, 2653.
2. Yntema, J. Am. Chem. Soc., **1923**, **45**, 907.
3. Delauny, C. r., 1927, **185**, 354.
4. Moeller, Brentley no Partirdge, Rodden, Anal. Chem., 1950, 22, N3, 433.
5. Ridden, Research. Nat. Bur. Standarts, 1941, **26**, 557; 1942, **28**, 265; Moeller, Therald, Kremers. Ind. Eng Chem., Anal. Edit, 1945, **17**, 44 и 789; J. Am. Chem. Soc., 1944, **66**, 307; Spedding, Fulmer, Butler, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2812.
6. Боровик, Бурова, ДАН СССР, 1937, **16**, № 6, 319—20, С. Z. 1938, I, 1410.
7. Delanney, C. r., **185**, 354—56; C. Z., 1927, II, 1739.
8. Fresenins, Jander, Handbuch anal. Chem., 1944, **3**, (2), Berlin.
9. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948, 110, 177—78, 179—182, 190—91, 232.
10. Goldschmidt, Peters. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1931, 257—79; 1931, 257—79; C. Z., 1931, I, 1356—57.
11. Bauer, Z. anorg. allg. Chem., 1935, **221**, 209—24; C. Z., 1935, 1, 2218.
12. Mc Coy, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1938, **10**, 184—87; C. Z., 1939. II, 478:
13. Введенский. Изв. А. Н., сер. физ:, т: 4, №1, 154—57, 1940; Введенский, Мандельштам, Райский, Смирнов, Строганов, Сухенко, Методы спектрального анализа металлов. 1940, Мандельштам. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат. 1940; Прокофьев, Зав. лаб., 1941, № 1, 76; Прокофьев. ЖОХ, 1943, **13**, № 7—8, Сухенко. Спектральный анализ металлов и сплавов. Метрды анализа металлов., ИКАП, ОборонГиз, 1944. 462—561; Филиппов, Спектральный анализ и его применение. ОНТИ, Лен.-Москва, 1937.
14. Selwood. Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 1930, 2, 93—96; C. Z., 1930, 1, 3466.
15. Piccaedi. Atti. Accad. naz. Lincei, Rend., 1937, (6), **25**, 730—33, C. Z. 1938, I, 2312.
16. Söret, Arch. de Geneve, (3) 4, 261; J., 1880, 214.
17. Söret, C. r., **88**, 1077; J., 1870, 149.
18. Зайдель, Ларионов, Филиппов, ДАН СССР., 1936; **1**, 247—50, Зайдель, Ларионов, ДАН, 1937, **16**, 449; 1936, 3. (12), № 3, (98), 115—18; Зайдель, Nature, London, 1937, **159**, 248—49 C. Z. 1937, II, 729; Зайдель, Ларионов, Филиппов, Изв. АН сер. физ. 1938, № 3, 333—35; Зайдель, Ларионов, Изв. АН сер. физ., 1940, **4**, № 1, 25—27; Зайдель, Ларионов, Усп. физ. наук, 1939, **21**, вып. 2, 11; Зайдель, Изв. А. Н. сер. физ., 1941, **5**, № 2—3 111—113; Ларионов, Изв. АН, сер. физ. 1941, 5, № 2—3, 107—110.
19. Зайдель, Ларионов, Филиппов, ЖОХ, 1938, **8**, вып. 10, 943—47.
20. Хевеши, Рентгено-химический анализ и его применение ГОНТИ, Лен.—Моск., 1940.
21. Faessler, Ann. Phys., 1928, (4), **85**, 1089.
22. Hevesy Bohm, Faessler, Z Phys., 1930, **63**, 74.
23. Noddack, Eng. techn. Rontgenkunde, 1933, **3**, 67.
24. Noddack, Z. anorg. allg. Chem., 1935, **225**, 337—64; C. Z. 1936, I, 4411.
25. Вайнштейн, Туринская, ЖАХ, 1949, **4**, вып. 6, 323—31.
26. Боровской, Блохин, Рентгеноспектральный анализ, ОНТИ, 1939.
27. Протопопов, Зав. лаб., 1948, **14**, 52—58.
28. Боровской, Зав. лаб., 1948. **14**, 1335.
29. Minami, Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Klasse, IV, N: F.), 1935, **1**, 155.
30. Fassel, Wilhelm, J. Opt. Soc. Am., 1948, **38**, (6), 518—526; Редкоземельные металлы, 1957, М., Изд. ин. лит. 366—377.

31. Fassel, Cook, Krotz, Kehres, Spectrochim. Acta., 1952, 5, 201—209; Редкоземельные металлы, 1957, М, Изд. ин. лит. 378—386.
32. Fassel, Quinney, Krotz, Lentz, Anal. Chem., 1955, 27, 1010—1014; Редкоземельные металлы, 1957, М., Изд. ин. лит. 387—394.
33. Зайдель, Калитеевский, Разумовский, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, 1958, 239—250.
34. Зайдель, Калитеевский, Разумовский, Якимова, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, 1958, 251—257.
35. Зайдель, Липовский, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, 1958, 258—265.
36. Вайнштейн, Методы количественного рентгеноспектрального анализа, Изд. АН СССР, Москва, 1956.
37. Вайнштейн, Штауберг, Мосальский, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, 217—238.
38. Жигулевская, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 115; РЖХим., 1956, № 3, 7097; Автореферат диссерт. кандидата наук, Ин-т геологии АН Таджикской ССР, Сталинабад, 1954.
39. Зильберштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 2, 197—199; РЖХим., 1956, №5, 13174.
40. Исида, РЖХми., 1957, № 2, 4741.
41. Швагирадзе, Оптика и спектроскопия, 1958, 5, № 1, 88—90; РЖХим., 1959, № 2, 4310.
42. Акимов, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 271—74; РЖХим., 1957, № 16, 54666.
43. Акимов, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 809—811, РЖХим., 1958, № 2, 4293.
44. Акимов, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 545—551; РЖХим., 1959, № 3, 7152.
45. Кульская, Вдовенко, Укр. хим. журн., 1957, 23, вып. 6, 799—804; РЖХим., 1958, № 13, 43032.
46. Горный, Укр. хим. журн., 1957, 23, вып. 6, 792—796.
47. Зайдель, Калитеевский, Липовский, Разумовский, Якимова, Вестн. Ленинград. ун-та, 1956, № 22, 18—40; РЖХим., 1957, № 10, 34672.
48. Солодовник, Русанова, Кондрашина, ЖАХ, 1957, 12, № 3, 372—376; РЖХим., 1957, № 24, 77340.
49. Поляков, Русанов, Зав. лаб., 1957, 23, № 5, 564—69; РЖХим., 1957, № 24, 77341.
50. Богданова, Зав. лаб., 1950, 16, № 11, 1406; С. А., 1951, № 22, 10128g.
51. Яковлева, Зав. лаб., 1950, 16, № 10, 1254—56; С. А., 1953, 47, № 7, 3371i.
52. Клер, Хохлов, Зап. Ленинград, горн. ин-та, 1953, 29, № 2, 157—172; РЖХим., 1955, № 8, 13820.
53. Waring, Annell, Analyst Chem., 1953, 25, № 8, 1174—79; С.А., 1953, 47, № 22, 12121c; РЖХим., 1955, № 17, 37480.
54. Butler, Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 332—40; РЖХим., 1958, № 7, 21164.
55. Berman, Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 13, 271—272; 1958, № 6, 17550.
56. Kennedy, Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 11, 22—24; РЖХим., 1958, № 12, 36152; 1957, № 16, 54694.
57. Spitz, Simmler, Field, Roberts, Tuthill, Anal, Chem., 1954, 26, № 2, 304—307; РЖХим., 1955, № 16, 34700.
58. Hunemorder, Hess, Anal. Chem., 1957, 29, № 2, 236—238; РЖХим., 1957, № 19, 63804.
59. Brukl, Rossmanith, Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 569—77; РЖХим., 1958, № 7, 21200.
60. Feldman, Ellenburg, Anal. Chem., 1958, 30, № 3, 418-22; РЖХим., 1958, № 17, 57161.

61. Norris, Pepper, Anal. Chem., 1952, **24**, 1399—1403; C. A., 1953, **47**, № 1, 71b.
62. Smith, Wiggins, Spectrochim. Acta, 1948, 3, 327—40; C. A., 1949, 43, № 7, 2539d.
63. Hirt, Nachtrieb, Anal. Chem., 1948, **20**, 1077—78; C. A., 1949, 43, № 5, 1684a.
64. Mc Clelland, Analyst, 1950, 75, 392.
65. Fassel, J. Opt. Soc. Am., 1949, 39, 2.
66. Fassel, Quinney, Krotz, Lentz, Anal. Chem., 1955, **27**, № 6, 1010—14; РЖХим., 1956, № 6, 16370.
67. Fassel, Heidel, Anal. Chem., 1954, **26**, № 7, 1134—37; РЖХим., 1955, № 16, 34697.
68. Белегишанина, Гласник Хем. друшт., 1956, **21**, № 5, 271—76; РЖХим., 1958, № 3, 7590.
69. Кореиман, Аврова, Труды по химии и технологии, 1958, вып. 1, 138—143; РЖХим., 1959, № 1, 864.
70. Neunhoeffer, Z. anal. Chem., 1951, **132**, 91—94; C. A., 1951, **45**, №8, 3298e.
71. Комовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 1949, **13**, 248—49; C. A., 1949, **43**, № 18, 6933.
72. Cordovi, Steel, 1948, **123**, № 25, 88—94; C. A., 1943, **43**, 959h.
73. Heidel, Fassel, Anal. Chem., 1958, **30**, № 2, 176—79; РЖХим., 1958, № 15, 49997.
74. Барановский, Зав. лаб., 1958, **24**, № 5, 613—617; РЖХим., 1958, № 24, 81306.
75. Беспалова, Нарбутт, Зав. лаб., 1958, **24**, № 5, 617—619; РЖХим., 1958, № 24, 81307.
76. Blandin, Rose, C. r., 1957, 244, № 20, 2497—99; РЖХим., 1958, № 1, 872.
77. Salmon, Blackledge, Engrs. Bull., 1955, **39**, № 11, 6—7, 18—19; РЖХим., 1956, № 17, 54757.
78. Gatterer, Junkes, Spectrochim. Acta, 1939, **1**, 31—43.
79. Блохин, Методы рентгено-спектральных исследований. Гос. Изд. Ф. -М. Л., Москва, 1959 г.
80. Rose, Murata, Carron, Spectrochim. acta, 1954, **6**, № 2, 161—168; РЖХим., 1956, № 21, 68680.
81. Onstott, Brown, Anal. Chem., 1958, **30**, № 2, 172—174; РЖХим., 1958, № 18, 60608.
82. Полицина, Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 437—38; РЖХим., 1957, № 8, 27308.
83. Muto, Mamiya, Japan Analyst, 1958, **7**, № 1, 21—24; РЖХим., 1958, № 17, 57162.
84. Kimura, Harada, C. A., 1952, **46**, № 21, 10046g.
85. Wylie, J. Soc. Chem. Ind., 1950, **69**, 143—47; C. A., 1950, 44, № 21, 9865.
86. Stewart, Kato, Anal. Chem., 1958, **30**, № 2, 164—172; РЖХим., 1958, № 23, 77242.
87. Hartinger Holleck, Angew. Chem., 1955, **67**, № 21, 648—51; РЖХим., 1956, № 13, 39813.
88. Гришина, ЖАХ, 1959, **14**, вып. 4, 427—430.
89. Гришина, Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР. 1958, 266—76.
90. Гришина, Эмиссионный спектральный анализ препаратов р. з. элементов на малые р. з. примеси. Автореферат диссертации на степень канд. наук, МГУ, Москва, 1959 г.
91. Крюгер, Швангирадзе, ЖАХ, 1954, **9**, вып. 1, 11—21.
92. Меломед, Поляков, Земскова, Зав. лаб., 1960, **25**, № 5, 554—556.
93. Kniseley, Fassel, Quinney, Fremmel, Gordon, Hayles, Spectrochim. acta, 1958, **12**, № 4, 332—337.
94. Отраслевые технические инструкции Гиредмета.

95. Зайдель, Прокофьев, Райский, Таблицы спектральных линий, Гос. изд. ТТЛ, М.-Л., 1952.
96. Fassel, Wilhelm, J. Opt. Soc. Am., 1948, 38, № 6, 518—526.
97. Pina, J. de Recherches du CNRS, 1952, № 21, 260.
98. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, Госхимиздат, М., 1959, 189—193.
99. Полуэктов, Никонова, Укр. хим. журн., 1959, 25, № 2, 217—225.
100. Полуэктов, Исследования в области теории пламенно-фотометрического метода и его применения в анализе редких элементов. Автореф. докт. диссертации, Москва, 1960 г.
101. Pisidoni de Albinati, An. Asoc. quim. argentina, 1955, 43, № 2, 106—120; РЖХим., 1957, № 12, 40497.
102. Исида, РЖХим., 1957, № 2, 4698; J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1955, 76, № 1, 56—60, 60—63.
103. Mc Cleland, Analyst, 1949, 74, 529—536.
104. Smith, Wiggins, Analust, 1949, 74, 95—101.
105. Spicer, Ziegler, Anal. Chem., 1949, 21. 1422—23.
106. Short, Dutton, Anal. Chem., 1948, 20, № 11, 1073—76.
107. Selwood, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1930, 2, 93—96.
108. Hopkins, Mc Carty, Scribner, Lawrenz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1938, 10, 184—87.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Комплексообразование нашло применение с самого раннего периода изучения р. з. элементов. Ацидокомплексы типа двойных сульфатов и карбонатов были использованы для разделения смеси р. з. элементов на цериевые и иттриевые земли еще в начале девятнадцатого столетия. Несмотря на это, еще совсем недавно (менее двадцати лет тому назад) изучение этой области химии р. з. элементов находилось, можно считать, в зачаточном состоянии.

Увеличивающийся интерес к р. з. элементам и их соединениям, особенно к комплексным, связан, прежде всего, с наличием достаточных запасов их минералов, с ростом потенциальных сырьевых ресурсов и с разработкой новых эффективных методов техники их разделения. Указанные факторы привели к значительной активизации работы научно-исследовательских лабораторий, занимающихся ими как в СССР, так и за границей. Появилось много новых лабораторий и учреждений, которые начали заниматься их изучением. В результате число публикаций в области химии р. з. элементов в последние годы значительно возросло, в частности увеличилось число публикаций по химии их комплексных соединений. В дореволюционной России изучением р. з. элементов занимался ограниченный круг лиц, к числу которых относятся: Менделеев, Писаржевский, Орлов и частично продолжающий более интенсивно работу в наше время Зоозерский. Если в дореволюционной России по имеющимся в нашем распоряжении материалам опубликовали исследовательские работы в области р. з. элементов около десяти интересующихся ими исследователей, то в советский период, по самым скромным подсчетам (особенно в последние годы), их число составляет более ста [1]. Хотя число публикаций, относящихся к области р. з. элементов, в мировой литературе и особенно в отечественной литературе в последнее время значительно возросло, теоретическая сторона комплексообразования скандием, иттрием и лантанидами остается по настоящее время недостаточно освещенной и разработанной.

Трехвалентные ионы скандия, иттрия и лантанидов образуют довольно большое число комплексных соединений, прочность которых, однако, во многих случаях невелика. Они наиболее склонны образовывать координационные соединения с аддендами, содержа-

щими кислород. Последнее особенно ярко проявляется в водных растворах, когда ионы гидратированы и устойчивость их достаточна благодаря характерному сродству к иону кислорода. Менее выражена у них склонность к образованию комплексных соединений с сильно деформирующимися аддендами (с соединениями сульфидной серы, аммиаком, аминами и т. д.), что является следствием неблагоприятной электронной конфигурации ионов скандия, иттрия и р. з. элементов для орбитной гибридизации, которая обычно необходима для ковалентной связи.

Неблагоприятность электронной конфигурации для орбитной гибридизации очевидна из рассмотрения электронного строения ионов и атомов р. з. элементов, иттрия и скандия (см. том I, стр 146). Различие структуры отдельных р. з. элементов относится в основном к 4 *f*-электронным орбитам. С первого взгляда можно полагать, что эти орбиты могут осуществить орбитную гибридизацию и тем самым являются определяющими в образовании ковалентной связи в комплексных соединениях р. з. элементов. Однако 4 f-электронные орбиты полностью на первый взгляд экранированы электронами 5 *s*- и 5 *p*-орбит и тем самым исключается возможность сближения электронов 4 *f*-орбит с диполями или ионами аддендов. С другой стороны, 5 *s*- и 5 *p*-орбиты также не подвергаются гибридизации, что подтверждается спектрофотометрическими исследованиями. Гибридизация более высокой энергии 5 *s*-, 6 *p*- и т. д. орбит возможна при наличии около р. з. иона ярко проявляющих координационные свойства аддендов, являющихся по характеру универсальными аддендами [2], в основном же мало вероятна. Очень мало вероятно также образование ими прочной донорной π-связи в результате комплексообразования, так как для появления ее необходимо наличие значительного числа (больше трех) свободных *d*-электронов у центрального иона и вакантных *p*- или *d*-орбит у атома, через который осуществляется связь адденда с центральным атомом, чтобы проявилась соответственно $d_\pi - p_\pi$ или $d_\pi - d_\pi$-связи. Кроме того, для осуществления π-связи необходимо образование между центральным ионом и аддендом прочной σ-связи. Невысокие значения электросродства р. з. элементов, иттрия и скандия едва ли обусловливают достаточную прочность σ-связи. Одновременно сравнительно большие объемы р. з. ионов обусловливают слабое электростатическое взаимодействие их с другими ионами и диполями. С этой точки зрения за счет увеличения напряженности поля на поверхности иона должна проявляться большая прочность σ-связи в комплексных соединениях у ионов скандия и четырехвалентного церия. Действительно донорные π-связи образуют хлорид, бромид-, иодид-, роданид ионы, которые дают двойные соли, обладающие наибольшей устойчивостью в случае, если в качестве центрального иона выступает трехвалентный скандий. Например, гексароданоскандиат аммония настолько устойчив, что хорошо экстрагируется из водных растворов органическими растворителями.

Таким образом, электронная структура не является определяющим фактором в образовании р. з. ионами комплексных соединений. Некоторая же стабильность их комплексных соединений связана главным образом с ионным и ионодипольным притяжением [3]. Если образование комплексов р. з. элементами, иттрием и скандием происходит за счет электростатического притяжения, их устойчивость зависит от объемного фактора—размера иона. Трехвалентные положительные ионы р. з. элементов имеют относительно большие ионные радиусы по сравнению с другими трехвалентными положительными ионами. В то время как величины радиусов р. з. ионов и иттрия колеблются в пределах 0,99—1,22 Å, а радиус иона трехвалентного скандия равен 0,83 Å, у переходных трехвалентных элементов первого большого периода периодической системы они равны 0,65—0,70 Å. В результате у р. з. элементов по сравнению с другими трехвалентными ионами электростатическое притяжение ослаблено и в немалой степени зависит от координационного числа. Ввиду малой стабильности состав многих комплексных соединений р. з. элементов в сильной степени зависит от условий: температуры, концентрации реагентов, природы растворителя и т. д.

В литературе есть указания, что даже во внутрикомплексных соединениях связь между ионом лантанида и аддендом имеет ионный характер [158].

Уменьшение объема ионов р. з. элемента с увеличением порядкового номера и соответственно возрастание их ионных потенциалов от 2,5 до 3 и потенциалов ионизации от 36,5 до 41 [4] естественно приводит к усилению комплексообразующей способности и стабильности комплексов. В общем виде стабильность однозначных комплексов является функцией от обратной величины радиуса, потенциала ионизации и порядкового номера р. з. элемента, т. е.

$$K_{компл.} = f_1(z, r_a, v),$$

или

$$K_{компл.} = f_2\left(\frac{n}{r_i}\right),$$

и

$$K_{компл.} = f_3\left(\frac{n^2}{r_i}\right),$$

где z — порядковый номер р. з. элемента, r_a — атомный радиус, v — потенциал ионизации, r_i — ионный радиус, n — заряд иона комплексообразователя, n/r_i — ионный потенциал и n^2/r_i — напряженность поля иона.

Зависимость между константой стабильности и порядковым номером р. з. элемента для некоторых их комплексных соединений имеет вид

$$\lg K = A + B(z - 57),$$

где A и B — постоянные величины [3].

В соответствии с величиной напряженности поля ион иттрия должен образовывать комплексные соединения, которые по устойчивости должны быть сходными с комплексными соединениями диспрозия и гольмия. Это положение подтверждается имеющимися экспериментальными данными, опубликованными в периодической литературе, подкрепляет невозможность гибридизации f-электронных орбит р. з. ионов, которые у иттрия отсутствуют. Скандий, напряженность поля иона которого несколько больше, чем у р. з. ионов, как электростатический комплексообразователь дает наиболее устойчивые комплексные соединения и в водных растворах значительно большее их разнообразие.

У двухвалентных р. з. ионов (Eu^{2+}, Sm^{2+} и Yb^{2+}) устойчивость комплексов еще менее, чем у трехвалентных.

Костромина и Якубсон полярографическим методом показали, что при образовании комплексных лактатов и глюконатов трехвалентный ион иттербия имеет координационное число шесть, а двухвалентный — четыре. Одновременно со снижением координационного числа устойчивость комплексов двухвалентного иона с лактат-, тартрат- и глюконат-ионами в 10^6—10^7 раз меньше, чем иона трехвалентного иттербия [133].

Ион четырехвалентного церия, получающийся в результате потери атомом церия 4 f-электрона, имеет ионный радиус 1,02 Å и ионный потенциал 3,9[6]. По сравнению с трехвалентными р. з. ионами цери-ион, обладая меньшим ионным радиусом и большим ионным потенциалом и напряженностью поля, оказывает более значительное поляризующее действие на адденды. Это приводит к возрастанию энергии присоединения аддендов и к повышению степени ковалентности связи между центральным ионом и аддендом, поэтому образующийся комплексный ион приобретает большую устойчивость.

Более стабильные комплексные соединения цери-ион образует с аддендами, обладающими сравнительно большими ионными потенциалами или значительными дипольными моментами. Существенной особенностью цери-иона, как комплексообразователя, является значительное поляризующее действие на легко деформируемые ионы. Так, однозарядные ацидотипа адденды, например, ионы хлора, брома и йода, имеющие низкий ионный потенциал (Cl^- 0,54, Br^- 0,51 и J^- 0,45), электронные оболочки которых легко деформируются, не образуют устойчивых комплексов с цери-ионом. Последний, выступая в виде центрального иона, перетягивает к себе электрон партнера—адденда, причем более легко выделяется свободный йод, затем бром и, наконец, хлор. Ион хлора, по-видимому, дает с цери-ионом очень неустойчивую гексахлороцериевую кислоту $H_2[CeCl_6]$, которая образуется в виде темно-красного раствора, если растворять гексанитратоцериат аммония $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ в концентрированной соляной кислоте. Она разлагается с выделением свободного хлора медленно на холоду и быстро при нагревании. Существование

гексахлороцериевой кислоты подтверждается выделением из водно-спиртовых растворов солей типа $Am_2[CeCl_6]$, где Am — пиридин, хинолин, и другие амины. По нашим совместно с Механошиной неопубликованным данным, относящимся к 1947 году, следует, что такого типа соединение образует также белый стрептоцид, оно выделается в виде прекрасно образованных кристаллов из водно-спиртовых растворов.

В водных азотнокислых растворах цери-ион образует цериазотную кислоту $H_2[Ce(NO_3)_6]$, которая из 6 *N* растворов азотной кислоты при встряхивании с эфиром переходит почти полностью в эфирный слой, тогда как трехвалентные р. з. элементы появляются в эфирном слое при взбалтывании эфира с их растворами в 12 *N* азотной кислоте. Этой цери-азотной кислоте соответствует целый ряд солей типа $Me^{I}_2[Ce(NO_3)_6]$ и $Me^{II}[Ce(NO_3)_6]$ (см. том I, стр. 374—377).

Более высокий ионный потенциал фтор-иона (0,75) обусловливает устойчивость многих двойных церифторидов как щелочных металлов, так и большинства двухвалентных металлов. Ион скандия также образует с фтор-ионом довольно устойчивые в водных растворах двойные фториды. У трехвалентных р. з. элементов в водных растворах двойных фторидов не обнаружено, хотя у крайних членов тяжелых р. з. элементов они должны существовать, что, вероятно, можно будет доказать исследованием растворимости фторидов р. з. элементов в растворах фторидов щелочных металлов.

Увеличение ионного потенциала аддендов, соединяющихся с цери-ионом с образованием ацидокомплексов, если эти адденды являются восстановителями, как и галоген-ионы, приводит к получению более устойчивых цериацидокомплексов возможно за счет проявления σ- и π-связей. Это может быть проиллюстрировано, например, образованием цери-ионом устойчивых оксалатных комплексов, хотя оксалат-ион окисляется цери-ионом. Трехвалентные р. з. ионы не дают металлщавелевую кислоту, тогда как цери-ион образует церищавелевую кислоту состава $H_2[Ce(C_2O_4)_3]$ или $H_4[Ce(C_2O_4)_4]$, а с оксалатом аммония дает устойчивое соединение $(NH_4)_2[Ce(C_2O_4)_3]$ [7].

В литературе имеются указания [26], что связи металл-оксалат для ионов типа Th^{4+} являются ковалентными и связаны, по-видимому, с *E*-электронным переходом π-электронов группы C=O. Такое же положение имеет место, вероятно, при образовании комплексов цери-иона с оксалат-ионом, так как напряженность поля Ce^{4+} выше, чем Th^{4+}.

Усиление комплексообразующей способности цери-иона по сравнению с трехвалентными р. з. ионами хорошо демонстрируется проявлением склонности к образованию гетерополисоединений типа

$$Me^{I}_8[Ce(Mo_2O_7)_6]\cdot 8H_2O \text{ или } Me^{I}_8[Ce(W_2O_7)_6]\cdot 8H_2O \text{ [6, 8]}.$$

Комплексная природа этих соединений проявляется в том, что они не дают характерных реакций на четырехвалентный церий: перекись водорода не окисляется, щавелевая кислота переводит в це-

рооксалат частично при кипячении и т. д. Наши попытки получения гетерополисоединений трехвалентных р. з. элементов не имели успеха. Трехвалентные р. з. ионы, вероятно, гетерополисоединений не дают, так как их образуют элементы, которые, выступая в качестве центрального иона, имеют ионный потенциал не менее 3,5 (ионные потенциалы трехвалентных р. з. элементов равны 2,5—3). Далее, в то время как трехвалентные р. з. ионы с пирофосфат-анионом реагируют с образованием двойных пирофосфатов состава $MeLnP_2O_7$, где Me — щелочной металл и Ln — р. з. элемент, цери-ион образует комплексы типа $Me_4[Ce(P_2O_7)_2]$, в которых пирофосфат-анион, вероятно, имеет координационную емкость три.

Большая напряженность поля у цери-иона по сравнению с трехвалентными ионами лантанидов приводит к отсутствию у него склонности к образованию комплексных катионов типа аминатов. Если трехвалентные ионы лантанидов образуют аминаты типа $[Ln\,Am_n]^{3+}$, где Am — пиридин, антипирин, пирамидон и другие, то добавка аминов в раствор цери-иона вызывает выделение осадка гидроокиси. Вследствие значительной напряженности поля цериона соединения его в водных растворах, как и его кристаллические соли, едва ли могут существовать в виде простых солей. Вероятнее, их следует относить к ацидокомплексам. Так, цери-нитрат выделен только в виде основного нитрата и вероятнее всего его состав соответствует формуле $H_2[Ce(NO_3)_3(OH)_3]$, а тетрагидрат церисульфата относится к оксониевым солям состава $(H_3O)_2[Ce(SO_4)_2(OH)_2]$.

Таким образом у цери-иона по сравнению с трехвалентными р. з. ионами склонность к комплексообразованию значительно усилена за счет возросшей напряженности поля иона, которая ведет к увеличению степени ковалентности связи с аддендами в комплексных соединениях.

Свойства аддендов сказываются на стабильности комплексных соединений не менее, чем свойства центральных ионов (атомов). Важнейшими характеристиками аддендов, которые вступают в комплексообразование с р. з. ионами, являются заряд (у ионов) и дипольный момент (у молекул). Чем меньше радиус, больше заряд и дипольный момент, тем сильнее притяжение адденда центральным ионом и тем самым прочнее комплексное соединение. Легко поляризующиеся адденды (вернее атомы, через которые осуществляется связь адденда с центральным ионом) образуют более устойчивые комплексы с возрастанием порядкового номера р. з. элемента и еще более устойчивые—с ионом скандия и четырехвалентного церия в определенном соответствии с их повышающимися поляризационными характеристиками.

В случае образования комплексных соединений р. з. элементов с кислородсодержащими аддендами, когда связь центрального иона р. з. элемента с аддендом осуществляется через кислород, прочность комплексного соединения возрастает при понижении поляризующего действия иона неметалла в адденде на кислород.

Для пояснения сравним устойчивость образующихся комплексов р. з. ионов с однотипными анионами, например, с сульфит- и селенит-ионом. Ионный радиус серы в сульфит-ионе меньше ионного радиуса селена в селенит-ионе, заряды же обоих ионов одинаковы, поэтому напряженность поля S^{4+} больше, чем Se^{4+}. Наличие большей напряженности поля иона четырехвалентной серы по сравнению с ионом четырехвалентного селена обусловливает усиленное поляризующее действие на кислород. Увеличение деформации кислорода в адденде приводит к ослаблению связи его с центральным р. з. ионом, и комплексы р. з. ионов с сульфит-ионом должны быть менее устойчивы, чем с селенит-ионом. Напряженность поля иона серы в сульфат-ионе вследствие увеличения положительного заряда по сравнению с ионом серы в сульфит-ионе резко возрастает, и поляризующее действие на кислород сильно увеличивается. Кислород, деформируемый в сульфат-ионе в большей степени, будет связан менее прочно с центральным р. з. ионом, и стабильность сульфатных комплексов будет меньше, чем сульфитных. В соответствии с этим нам удалось недавно показать, что действительно сульфаты р. з. элементов более растворимы в воде, чем сульфиты—и последние, более, чем селениты, между же растворимостью и комплексообразованием р. з. элементов имеет место непосредственная связь (см. стр. 778).

В последнем десятилетии предпринят ряд исследований, в которых отражены изменения спектров абсорбции растворов или спектров отражения твердых солей р. з. элементов при комплексообразовании [70, 78, 80, 99, 100, 110, 123, 124, 145, 146, 156]. Между изменением спектров абсорбции и устойчивостью комплексов, образованных серией гомологических аддендов, например карбоновых кислот, на первый взгляд должна быть определенная зависимость. В работе [110] в порядке предварительного сообщения описывается попытка сравнения смещения основной полосы абсорбции 576 $m\mu$ в комплексах иона неодима с серией алифатических карбоновых кислот. В этом предварительном сообщении указывается на значительное различие между смещением полосы абсорбции 576 $m\mu$ при использовании, с одной стороны, монокарбоновых и, с другой,—дикарбоновых и поликарбоновых кислот. Если в комплексах с монокарбоновыми кислотами как аддендами смещение этой полосы абсорбции происходит в сторону низших частот параллельно уменьшению значений pK_1, то в комплексах с двух- и многоосновными карбоновыми кислотами наблюдается обратное явление, т. е. увеличение смещения этой полосы в сторону более низких уровней энергии совпадает с увеличением значений pK. Эти наблюдения, безусловно, требуют дальнейших подтверждений и, возможно, не оправдаются.

Громовой, Вараксиной, Пешковой [146] по сдвигу и изменению оптической плотности полосы самария 402 $m\mu$ показано, что соединения с лимонной и триоксиглутаровой кислотами обладают одного порядка прочностью и значительно устойчивее соединений с молоч-

ной кислотой. Аналогичные же исследования ими были проведены с Pr, Nd и Er [156].

Тихоновой и Сенявиным [126, 159], а также Субботиной [160] проведена сравнительная оценка устойчивости большого числа комплексных соединений с различными карбоновыми кислотами в качестве аддендов хроматографическим методом. В результате показано, что введение карбоксильной или гидроксильной групп в α-положение к карбоксильной группе так же, как и наличие двойной связи в органических соединениях, приводит к повышению устойчивости комплексных соединений. Напротив, увеличение углеродной цепи, введение фенилрадикала, этерификация органических кислот и замена карбоксильной группы на сульфогруппу понижает устойчивость комплексов и, наконец, амино- и гидроксильная группы в β- и γ-положениях практически не влияют на их устойчивость. Последнее положение следует проверить дополнительным экспериментальным материалом. Введение хлора в α-положение к карбоксильной группе и замена COOH-, OH- и NH_2-групп на CO-, SH- и $(CH_3)_2$-группы снижает комплексообразующую способность органического соединения как адденда. Замена карбоксильных групп на фосфиновые группы приводит к усилению комплексообразующей способности. Например, этилендиаминбисфосфиновая кислота, как установил Кабачник с сотрудниками [104, 174], дает более устойчивые комплексы с Y и Yb, чем этилендиаминтетрауксусная кислота.

При определенном соответствии электростатических и поляризационных характеристик адденда и центрального иона комплекса поляризуемость адденда должны зависеть от природы атома, с которым связан центральный р. з. ион, увеличиваясь по ряду O^{2-}, N^{3+}, Se^{2+}, S^{2-} и т. д. В таком же порядке должна повышаться склонность к образованию σ-связи. Этот порядок сохраняется при усилении напряженности поля центрального иона от La^{3+} к Cp^{3+}, Sc^{3+} и Ce^{4+}. Однако при комплексообразовании в водных растворах эти положения не выполняются вследствие несоответствия электростатических и поляризационных характеристик адденда и центрального трехвалентного р. з. иона и, по-видимому, частично трехвалентного иона скандия.

Двухвалентные р. з. ионы имеют очень подвижный 4 f-электрон, который может переходить при благоприятных условиях на 5 d-уровень, не теряя своей подвижности. В связи с этим представляет интерес исследование образования ими комплексных соединений с цианид-ионом, как аддендом с кратной связью и склонностью к образованию донорных π-связей.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Мерой стабильности комплексных соединений является изменение изобарного термодинамического потенциала при процессе обра-

зования комплекса, связанного с константой стабильности выражением $\Delta Z^{\circ}_{общ} = -RT\ln K_{общ.}$ и $\Delta Z^{\circ}_{ступ.} = -RT\ln K_{ступ.}$.

В качестве термодинамических характеристик процессов комплексообразования могут служить также общие и ступенчатые изменения энтальпии и энтропии. Обе эти величины дают возможность оценить процесс комплексообразования. К сожалению, их значения для процессов взаимодействия р. з. ионов с различными аддендами в литературе мало освещены.

Изменение энтальпии при процессе комплексообразования соответствует его тепловому эффекту, который может быть найден прямым калориметрическим измерением или расчетом на основании значений констант равновесия, измеренных при нескольких температурах, по уравнению изобары химических реакций следующего вида [5]

$$\frac{d\lg K}{d(1/T)} = \frac{\Delta H}{4{,}57}.$$

Для вычисления $\triangle H$ строят график в координатах $1/T - \lg K$. В узком температурном интервале величина ΔH приблизительно сохраняет постоянство и зависимость $\lg K$ от $1/T$ будет прямолинейной. Тангенс угла наклона прямой линии на графике в том случае будет численно равен $-\triangle H/4{,}75$.

При сохранении постоянства значения $\triangle H$ в интервале от T_1 до T_2 расчет может быть проведен по уравнению

$$\lg\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{4{,}57 \cdot T_1 T_2}$$

или

$$\mathrm{p}K_2 - \mathrm{p}K_1 = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{4{,}57 \cdot T_1 \cdot T_2},$$

а при выборе десятиградусного температурного интервала, например, 20—30° (средняя температура 25°)

$$\triangle H = 40{,}6\ \triangle \mathrm{p}K_{(20-30^{\circ})}\ ккал/моль.$$

При наличии ступенчатого комплексообразования естественно необходимо выполнять серию калориметрических измерений теплот смешения растворов соли р. з. элемента с серией различной концентрации растворов адденда. Введя поправки на теплоты разбавления исходных растворов соли р. з. элемента и адденда, получают среднюю теплоту образования комплекса $\triangle H$, которая связана с истинными значениями теплот образования отдельных комплексов $\triangle H_1$, $\triangle H_2$, $\triangle H_3$... соотношением

$$\Delta H = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 + n_3 \Delta H_3 + \ldots\ldots,$$

где n_1, n_2, n_3.... — соответственно доли комплексов $\mathrm{LnA_1}$, $\mathrm{LnA_2}$, $\mathrm{LnA_3}$,....

Исправленная теплота смешения связана с теплотами образования отдельных комплексов и их ступенчатыми константами стабильности выражением

$$\Delta H = \frac{K_1 \Delta H_1 [A] + K_2 \Delta H_2 [A]^2 + K_3 \Delta H_3 [A]^3 + \ldots}{1 + K_1 [A] + K_2 [A]^2 + K_3 [A]^3 + \ldots\ldots}.$$

Если экспериментально определены значения теплот образования отдельных комплексов и равновесная концентрация адденда, данное выражение может быть ориентировочно использовано для определения ступенчатых констант стабильности комплексов.

Эти закономерности в изменении ступенчатых констант стабильности могут быть перенесены и на изменения изобарного термодинамического потенциала ($\triangle Z$), которые при ступенчатом комплексообразовании обычно возрастают.

Большую роль в ступенчатом комплексообразовании играет энтропийный фактор, и поэтому изменения $\triangle Z$ и $\triangle H$ при этом должны иметь различный характер. В свою очередь изменения энтропии при реакциях комплексообразования бывают как изменениями отрицательными, которые связаны с уменьшением числа частиц, участвующих в комплексообразовании, так и изменениями положительными, которые связаны с дегидратацией или десольватацией аквокомплекса или сольватокомплекса в процессе комплексообразования. Как правило, изменение энтропии большее при вытеснении воды или другого растворителя аддендом с большой емкостью заместителя.

В ряду р. з. элементов от лантана к кассиопею гидратация иона усиливается, и комплексообразование должно сопровождаться большим изменением энтропии, если поляризационный фактор взаимодействия между центральным р. з. ионом и аддендом, который является составляющим энергии связи [4] $W = Wi + P$ (энергия поляризации), не приведет к изменению направления этой закономерности (см. стр. 776). Изменение энтропии в этом случае связано с теплотой гидратации ($L_{\text{п}}$) выражением

$$\Delta S = 0{,}1\, L_{\text{Ln}} + C,$$

где C — постоянная величина для однотипных реакций, при которых к р. з. иону присоединяется одно и то же число одних и тех же аддендов с образованием одинаковой пространственной конфигурации частиц.

В общем виде изменение энтропии при реакциях комплексообразования может быть рассчитано по известному уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta Z}{T}$$

при соблюдении стандартного состояния при определении $\triangle H$ и $\triangle Z$, так как на изменение энтропии оказывает влияние особенно сильно величина ионной силы раствора.

Наконец, следует иметь в виду, что при комплексообразовании присоединение следующей новой частицы сопровождается уменьшающимся изменением энтропии. Это ведет к уменьшению стабильности комплексов с усложнением их состава.

До настоящего времени термодинамика процессов комплексообразования р. з. ионов в литературе не получила должного освещения. Отдельные сведения по термодинамическим характеристикам некоторых комплексов приводятся при их описании в последующих параграфах.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСЧЕТА КОНСТАНТ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Р. З. ЭЛЕМЕНТОВ

Для определения констант стабильности комплексных соединений р. з. элементов в водных растворах используются все применяемые с этой целью методы. Довольно подробно экспериментальные методы определения констант стабильности и их расчет приведены в работе [5], поэтому мы опишем лишь отдельные примеры определения констант стабильности р. з. комплексов, которые имеют несколько специфичный характер. Остановимся на двух разновидностях: потенциометрическом и полярографическом методах.

pH-потенциометрический метод. Этот метод [98] был использован для определения констант стабильности р. з. комплексов путем титрования 1,284 N едким калием раствора смеси этилендиаминтетрауксусной кислоты 10^{-3}**М** (сокращенно H_4Edta), хлорида лантана ($0{,}2.10^{-4}$), азотной кислоты ($2{,}563.10^{-3}$**М**) и хлористого калия (0,1 **М**) при 20°С. В результате получают pH-кривые титрования, по которым рассчитывают концентрацию свободных ионов водорода.

На основании известных величин K_1 (pK_1 1,996), K_2 (pK_2 2,672), K_3 (pK_3 6,161) и K_4 (pK_4 10,262) этилендиаминтетрауксусной кислоты и концентрации свободных ионов водорода находят функцию образования n и величину $1/[A]$ расчетом, при проведении которого используются следующие выражения (концентрации приводятся в *мол./л*).

Общая концентрация лантанида в растворе

$$C_{Ln} = [Ln^{3+}] + [Ln\,HA].$$

Общая концентрация всех форм этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворе

$$C_A = [A^{4-}] + [HA^{3-}] + H_2A^{2-}] + [H_3A^{-}] + [H_4A] + n\,C_{Ln}$$

Общая концентрация протонов (водорода в ионной форме, способного к ионизации) в растворе

$$C_н = [H^+] + [HA^{3-}] + 2\,[H_2A^{2-}] + 3\,[H_3A^{-}] + 4\,[H_4A] + n\,C_{Ln}.$$

Отношение общей концентрации способного к ионизации водорода, связанного H_4Edta, к общей концентрации этилендиамин-

тетрауксусной кислоты, которая не связана с ионами лантанидов

$$n_A = \frac{[HA^{3-}] + 2[H_2A^{2-}] + 3[H_3A^-] + 4[H_4A]}{[A^{4-}] + [HA^{3-}] + [H_2A^{2-}] + [H_3A^-] + [H_4A]}$$

Отношение концентрации $Edta^{4-}$, которая не связана ни с лантанид-ионами, ни с ионами водорода, к концентрации всех форм этилендиаминтетрауксусной кислоты, которая не связана с лантанид-ионами

$$\alpha = [A^{4-}] / ([A^{4-}] + [HA^{3-}] + [H_2A^{2-}] + [H_3A^-] + [H_4A]).$$

Отношение связанной с лантанид-ионами этилендиаминтетрауксусной кислоты к общей концентрации лантанида в растворе, т. е. функция образования

$$n = [Ln\,HA] / C_{Ln} = \{C_A - ([A^{4-}] + [HA^{3-}] + [H_2A^{2-}] + [H_3A^-] + [H_4A])\} / C_{Ln}.$$

При комбинации выражений для C_A, C_H и n_A выражение для C_A примет вид

$$C_A = \{(C_H - [H^+] - n C_{Ln}) / n_A\} + n C_{Ln}.$$

Если принять во внимание, что H_4Edta четырехосновна, то

$$C_H = (C_к - C_щ) + K_w / [H^+] + 4 C_A,$$

где $C_к$ — начальная концентрация сильной кислоты (азотной) и $C_щ$ — концентрация прибавленной щелочи, а $C_к - C_щ$ — остаточная концентрация сильной кислоты.

Подставляя константы диссоциации для H_4Edta в выражение для n_A и проведя ряд преобразований, будем иметь

$$n_A = \frac{1 + 2[H^+]K_3 + 3[H^+]^2 / K_2K_3 + 4[H^+]^3 / K_1K_2K_3}{1 + K_4 / [H^+] + [H^+] / K_3 + [H^+]^2 / K_2K_3 + [H^+]^3 / K_1K_2K_3}.$$

Аналогично для α получается выражение

$$\alpha = \frac{K_4 / [H^+]}{1 + K_4[H^+] + [H^+] / K_3 + [H^+]^2 / K_2K_3 + [H^+]^3 / K_1K_2K_3}$$

и

$$n = \frac{C_A - \left(\dfrac{C_к - C_щ + K_w / [H^+] + 4C_A - [H^+] - n C_{Ln}}{n_A}\right)}{C_{Ln}} =$$

$$= \frac{C_A - (1 - 4/n_A) - (C_к - C_щ + K_w / [H^+] - [H^+] - n C_{Ln}) / n_A}{C_{Ln}}.$$

Величина [A] может быть получена из выражения

$$[A] = \alpha\,(C_н - [H^+])/n_A - nC_{Ln} = \alpha\,[(C_к - C_щ) + K_w/[H^+] + 4C_A - - [H^+] - nC_{Ln}]/n_A$$

Когда значения n и $1/[A]$ рассчитаны, по приведенным выражениям строят кривые зависимости n от $\lg 1/[A]$ и получают величину pK, которая соответствует значению $\lg 1/[A]$ при $n = 0{,}5$ [120].

Потенциометрический метод с дополнительным комплексообразователем и ионом металла [85]. Этот метод основан на использовании реакции

$$CuEdta^{2-} + H_3tren^{3+} + Ln^{3+} \rightleftarrows LnEdta^- + Cutren^{2+} + 3H^+, \qquad (I)$$

которая первоначально была применена с аналогичной целью на других элементах [119]. В реакции обозначение „tren" („трен") соответствует три-β-аминотриэтил-амину $N(CH_2 - CH_2 - NH_2)_3$, положительному иону трихлоргидрата которого отвечает состав H_3tren^{3+}. Три водорода трихлоргидрата триаминотриэтиламина в буферной области pH 4 — 5,5 в присутствии $Na_2[CuEdta]$ и $LnCl_3$ могут быть оттитрованы раствором едкого натрия.

„Трен" относится к сильным трехпротонным основаниям со значениями pK 10,29 ($\lg K_{Htren^+}$), 9,59 ($\lg K_{H_2tren^{2+}}$) и 8,56 ($\lg K_{H_3tren^{3+}}$). Его константа равновесия

$$\frac{[H_3tren^{3+}]}{[H^+]\,[tren]} = K = K_{Htren^+} \cdot K_{H_2tren^{2+}} \cdot K_{H_3tren^{3+}} = 10^{28{,}44}.$$

С ионом двухвалентной меди он образует очень устойчивый комплекс с константой стабильности [121]

$$K_{Cutren} = \frac{[Cutren^{2+}]}{[Cu^{2+}]\,[tren]} = 10^{19{,}1}.$$

Константа стабильности комплекса $CuEdta^{2-}$ почти одинакова с K_{Cutren} и равна

$$K_{CuEdta} = \frac{[CuEdta^{2-}]}{[Cu^{2+}]\,[Edta^{4-}]} = 10^{18{,}38}.$$

Комплексный ион двухвалентной меди с „треном" $Cutren^{2+}$ менее устойчив, чем $CuEdta^{2-}$ при pH менее 8,5. Если же к эквивалентной смеси $CuEdta^{2-}$ и H_3tren^{3+} прибавлять раствор едкого натрия, то между pH 8,5 и 9,5 протекает взаимодействие по уравнению

$$CuEdta^{2-} + H_3tren^{3+} \rightleftarrows Cutren^{2+} + HEdta^{3-} + 2H^+. \qquad (II)$$

В присутствии при этом процессе другого катиона, который способен к связыванию $HEdta^{3-}$, могут нейтрализоваться не только два, но и три водородных иона в области pH, которая лежит ниже буферной области данного процесса.

Реакция (1) протекает с р. з. ионами в области pH 4—5,5; причем тяжелые р. з. ионы аналогичны иону свинца (2) (pH 4), а легкие р. з. ионы ионам цинка и марганца (2) (pH 6).

Константа равновесия для реакции (1) может быть выражена уравнением

$$K_I = \frac{[LnEdta^-][Cutren][H^+]^3}{[CuEdta^{2-}][H_3tren^{3+}][Ln^{3+}]} = \frac{K_{Cutren^{2+}} \cdot K_{ZnEdta^-}}{K_{H_3tren^{3+}} \cdot K_{CuEdta^{2-}}}.$$

Для расчета константы равновесия K_I по числу эквивалентов щелочи, добавленной на эквивалент р. з. иона, „a“ и pH могут быть использованы следующие равенства (скобками обозначены концентрации)

$$[Cu^{2+}]_{общ.} = [CuEdta^{2-}] + \alpha\,[Cutren^{2+}] = 10^{-3} \qquad (а)$$

$$[Ln^{3+}]_{общ.} = [LnEdta^-] + [Ln^{3+}] = 10^{-3} \qquad (б)$$

$$[Edta]_{общ.} = CuEdta^{2-}] + [LnEdta^-] = 10^{-3} \qquad (в)$$

$$[tren]_{общ.} = [Cutren^{2+}] + [H_3tren^{3+}] = 10^{-3} \qquad (г)$$

$$[H^+]_{общ.} = [H^+] + 3\,[H_3tren^{3+}] = (3-a)\cdot 10^{-3}. \qquad (д)$$

Так как наличие смеси комплексов $Cutren^{2+}$ и $CuEdta^{2-}$ одновременно невозможно („трен“ образует четырехцикличный, а этилендиаминтетрауксусная кислота—шестицикличный или, по-крайней мере, пятицикличный комплекс), то уравнение (а) может быть отброшено, а концентрация комплекса Cutren рассчитана по следующему уравнению

$$\alpha\,[Cutren^{2+}] = [Cutren^{2+}] + [Cu^{2+}].$$

Концентрация свободного иона меди может быть получена расчетом при известных концентрации H_3tren и значениях pH

$$[Cu] = [Cutren]\,\frac{[H^+]^3 \cdot K_{H_3tren}}{[H_3tren^{3+}] \cdot K_{Cutren}}$$

и

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]^3 \cdot K_{H_3tren^{3+}}}{[H_3tren^{3+}] \cdot K_{Cutren^{2+}}}. \qquad (ж)$$

Концентрация H_3tren определяется из экспериментальных значений, концентрации ионов водорода и „a“ по уравнению (д). Величина α находится по уравнению (ж). Решая последовательно уравнения (г), (а), (в), (б), находят $[CuEdta^{2-}]$, $[Cutren^{2+}]$, $[LnEdta^-]$ и $[Ln^{3+}]$. Найденные концентрации вставляют в выражение для константы равновесия K_I и находят ее значение, а затем и величину K_{LnEdta^-}.

Ошибка расчета K_{LnEdta^-} увеличивается с возрастанием порядкового номера р. з. элемента, так как более точные результаты получаются в том случае, когда устойчивость $LnEdta^-$ немного больше, чем устойчивость $CuEdta^{2-}$ комплекса. По этой же причине реакция

$$CuEdta^{2-} + Ln^{3+} \rightleftarrows LnEdta^- + Cu^{2+} \qquad (III)$$

не должна протекать со значительным выходом продуктов правой части уравнения при смешении растворов $Na_2[CuEdta]$ и $LnCl_3$. Это способствует сдвигу равновесия (I) в правую сторону и значительному увеличению ошибки определения. Действительно для легких р. з. элементов до самария она достигает $\pm 0{,}06$ единиц $\lg K_{LnEdta^-}$, для тербия она равна $\pm 0{,}11$ и к кассиопею увеличивается до $\pm 0{,}4$ единиц.

По этой причине определение K_{LnEdta^-} для р. з. элементов, следуемых за тербием, по данному методу приводит к большой погрешности, и результаты могут быть получены более достоверными при использовании нижеописанного полярографического метода.

Полярографический метод [85]. Метод основан на определении полярографическим путем свободного иона меди (2) в присутствии $CuEdta^{2-}$ комплекса. Более точно определение может быть проведено в растворах, которые не содержат иона хлора. В качестве индифферентного реактива используется нитрат калия. В растворе нитрата калия смесь Cu^{2+} и $CuEdta^{2-}$ дает две отдельные волны. Первая волна обнаруживается как одноэлектронная волна с $E^1/_2 = -0{,}04$ *в* (по отношению к стандартному каломельному электроду), причем она наблюдается при восстановлении иона меди (2) до металла на поверхности ртутной капли. Вторая волна обнаруживается как одноэлектронная волна и появляется при восстановлении комплекса $CuEdta^{2-}$, ее $E^1/_2 = -0{,}32$ *в*. Диффузный ток между двумя волнами постоянен и пропорционален концентрации свободного иона меди (2).

Константа равновесия реакции (III) может быть рассчитана из процента свободного (не связанного в комплекс) иона меди (2) в смеси. При условии равенства общих концентраций

$$[Ln^{3+}]_{общ.},\ [Cu^{2+}]_{общ.} \text{ и } [Edta]_{общ.}$$

может быть использовано выражение

$$K_{III} = (\%\,Cu)^2 / (100 - \%\,Cu)^2.$$

Наконец, из константы равновесия реакции (III) может быть рассчитана константа стабильности комплекса

$$K_{III} = K_{LnEdta^-} / K_{CuEdta^{2-}}.$$

Данные, полученные этим методом, для тяжелых р. з. элементов являются более точными, чем полученные потенциометрическим методом. Расхождения полярографически полученных дан-

ных и потенциометрических можно видеть на рис. 92, кривая на котором имеет перегиб у гадолиния (гадолиниевый угол).

При использовании pH-потенциометрического метода [24, 28] были определены константы стабильности оксалоацетатных и малонатных комплексов, расчет которых производится следующим образом. Образование этих комплексов может быть выражено двумя равновесиями.

$$Ln^{3+} + A^{2-} \rightleftarrows Ln\,A^{+}$$

и

$$Ln\,A^{+} + A^{2-} \rightleftarrows Ln\,A_2^{-},$$

где A—адденд—кислотный остаток дикарбоновой кислоты. Термодинамические константы образования—константы стабильности этих двух равновесий могут быть выражены уравнениями

$$\bar{K}_1 = \frac{\{Ln\,A^{+}\}}{(Ln^{3+})\,(A^{2-})}$$

и

$$\bar{K}_2 = \frac{\{Ln\,A^{3-}\}}{\{Ln\,A^{+}\}\{A^{2-}\}}$$

(в фигурных скобках — активности).

В растворе ион лантанида и адденд — оксалоуксусная или малоновая кислоты — могут находиться в виде различных ионов, суммарная концентрация которых (в квадратных скобках—концентрации) будет соответствовать общей концентрации иона лантанида

$$[Ln]_{общ.} = [Ln^{3+}] + [Ln\,A^{+}] + [Ln\,A_2^{-}]$$

и общей концентрации дикарбоновой кислоты

$$[A]_{общ.} = [H_2A] + [HA^{-}] + [A^{-}] + [Ln\,A^{+}] + 2[Ln\,A^{-}].$$

При определенной ионной силе за счет MeX (в данном случае NaCl) по условию электронейтральности должно оправдываться уравнение

$$[Me^{+}] + [H^{+}] + 3[Ln^{3+}] + [Ln\,A^{+}] = [X^{-}] + [HA^{-}] + 2[A^{2-}] + [Ln\,A_2^{-}],$$

Обозначим константы ионизации дикарбоновых кислот через K_1 и K_2, которые для оксалоуксусной и малоновой кислот при 25°С соответственно равны (K_1) $2{,}79 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ и (K_2) $4{,}27 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}07 \cdot 10^{-6}$ и через γ_z — коэффициенты активности иона с зарядом z.

Тогда из вышеприведенных выражений будем иметь

$$[H_2A] = ([X^{-}] - [Me^{+}] - [H^{+}] - [Ln]_{общ.})/(2 + K_1/\{H^{+}\}\gamma_1).$$

Из этого уравнения и двух равновесий ионизации дикарбоновых кислот могут быть получены

$$[HA^-]=K_1([X^-]-[Me^+]-[H^+]-[Ln]_{общ.})/(2+K_1/\{H^+\}\gamma_1)[H^+],$$

$$[A^{2-}]=K_1\cdot K_2([X^-]-[Me^+]-[H^+]-[Ln]_{общ.})/(2+K_1/\{H^+\}\gamma_1)[H^+]^2$$

$$\{A^{2-}\}=K_1\cdot K_2([X^-]-[Me^+]-[H^+]-[Ln]_{общ.})/\gamma_3(2+K_1/\{H^+\}\gamma_1)[H^+]^2,$$

где γ_3—коэффициент активности иона дикарбоновой кислоты.

Концентрация связанного в комплексные ионы лантанид-иона соответствует

$$[Ln]_{связ.}=[A]_{общ.}-[H_2A]-[HA^-]-[A^{2-}].$$

Используя все приведенные выражения, выводят два параметра

$$\alpha=\frac{[Ln]_{общ.}\gamma_1}{\{A^{2-}\}(2[Ln]_{общ.}-[Ln]_{связ.})\gamma_3},$$

и

$$\beta=\frac{[Ln]_{общ.}-[Ln]_{связ.}}{\{A^{2-}\}(2[Ln]_{общ.}-[Ln]_{связ.}}$$

которые могут быть рассчитаны, если известны исходные концентрации всех составляющих данную систему и измерен ее pH.

Сочетанием уравнений для параметров α и β может быть получено выражение, которое связывает оба эти параметра

$$\alpha=\beta\overline{K_1}+\overline{K_1}\cdot\overline{K_2}$$

Величина K_1 определяется наклоном прямой, выражающей зависимость α от β (рис. 123), а K_2 имеет значение, соответствующее пересечению прямой с осью ординат.

Ионный коэффициент активности, необходимый при расчете констант стабильности, может быть получен по эмпирическому уравнению [122]

$$-\lg\gamma_z=0{,}5z^2\left(\frac{\mu^{1/2}}{1+\mu^{1/2}}+0{,}2\,\mu\right),$$

которое точно до $\mu=0{,}05$. Ионная сила μ может быть определена из уравнения [24, 28]

$$\mu=1/2([Me^+]+[H^+]+[X^-]+[Ln]_{общ.}+[HA^-]+4[A^{2-}]+$$

$$+\frac{8[Ln]_{общ.}}{1+\frac{K_1\{A\}\gamma_3}{\gamma_1}[1+K_2A^{2-}]}\Bigg)$$

Величины ионной силы и коэффициента ионной активности могут быть найдены методом последовательных приближений, причем два таких приближения обеспечивают точность величины ионной силы до $\pm 2\%$.

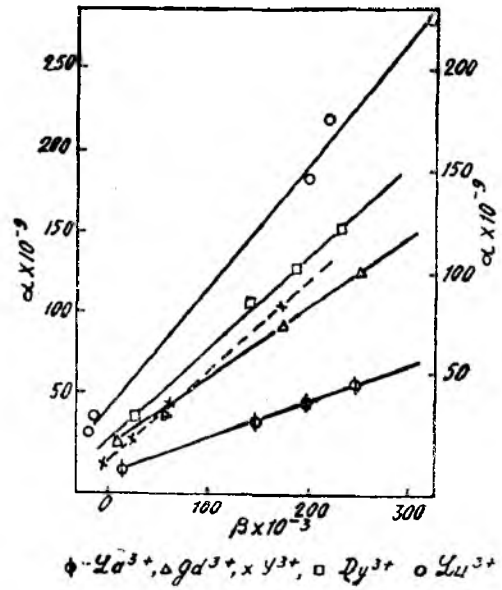


Рис. 123. Зависимость между параметрами α и β.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ Р. З. ИОНОВ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

Для р. з. элементов наиболее характерно трехвалентное состояние, поэтому, прежде всего, остановимся на рассмотрении комплексных соединений, являющихся производными трехвалентных скандия, иттрия и р. з. ионов, а затем четырехвалентного церия.

Хотя число видов комплексных соединений р. з. элементов, в которых они выступают в роли центрального атома, довольно ограничено, все же в настоящее время они могут быть классифицированы с учетом литературных данных [2, 3] следующим образом.

А. Комплексные ацидоассоциаты

1) Ацидоассоциатные катионы $[Ln\,A_n]^{(3-n)+}$ с $n < 3$.
2) Нейтральные ассоциаты $[Ln_n^{3+}A_3^{n-}]^0$.
3) Ацидоассоциатные анионы (ацидокомплексы) $[Ln\,A_n]^{(n-3)-}$ с $n > 3$.

Б. Внутрикомплексные соединения (нейтральные клешневидные молекулы или клешневидные комплексные ионы)

1) Внутрикомплексные соли.
2) Внутрикомплексные катионы.
3) Внутрикомплексные анионы (клешневидные ацидокомплексы).

В. Комплексы с нейтральными аддендами

1) Гидраты.
2) Аммиакаты.
3) С другими неорганическими соединениями.
4) С органическими соединениями.
   а) аминаты,
   б) алкоголаты,
   в) кетонаты,
   г) эфираты и т. д.

Дальнейшее изложение материала будет проведено в соответствии с этой классификацией.

А. Комплексные ацидоассоциаты

1) Ацидоассоциатные катионы

Этого типа соединения соответствуют комплексам состава $[Me\,A_n]^{(3-n)+}\,B^-_{3-n}$, где A и B могут быть анионами разного или одного и того же состава. Они обнаруживаются в водных растворах различными методами современной экспериментальной техники.

Методами спектроскопии обнаружены двухзарядные гидроксокатионы лантана и церия типа $Ln\,OH^{2+}$ и двухзарядный перхлоратокатион церия $Ce\,Cl\,O_4^{2+}$. Ионным обменом установлены двухзарядные хлоро-,бромо-,иодо-,нитрато- и ацетатокатионы церия $[Ce\,A]^{2+}$ и однозарядные сульфато-, сульфито-и ацетатокатионы церия $[Ce\,A_2]^+$. Однозарядные оксалоацетатокатионы $[Ln\,Oxac]^+$, ацетатокатионы многих р. з. ионов, малонатокатионы, двухзарядные фторокатионы и ацетатокатионы обнаружены в водных растворах потенциометрическим методом. Методом электропроводности, растворимости и ионного обмена [29] выявлено существование однозарядных комплексных сульфато-и оксалатокатионов.

Для четырехвалентного церия установлено образование сульфатоассоциата $[Ce\,SO_4]^{2+}$ [33] и хроматоассоциата $[Ce\,Cr\,O_4]^{2+}$ [40]. В растворах амидосульфоновокислого церия спектральными методами доказано существование комплекса $[Ce\,SO_3\,NH_2]^{2+}$ [41].

Характеристики равновесных систем образования этих комплексных р. з. ионов приведены в табл. 66, где указаны также литературные источники, в которых описаны перечисленные комплексы.

Таблица 66

Некоторые характеристики равновесий образования комплексов типа LnA^{2+}, LnA_2^+ и LnA^+

Комплексный ион	Равновесие	Температура	Ионная сила	Метод	K стаб.	pK	Литература
$ScOH^{2+}$	$Sc^{3+} + OH^- = ScOH^{2+}$	25	3	Потенциом.	2.10^{12}	12,30	34—36
$LaOH^{2+}$	$La^{3+} + OH^- = LaOH^{2+}$	25	0	Спектр	2.10^3	3,30	5,11
$CeOH^{2+}$	$Ce^{3+} + OH^- = CeOH^{2+}$	25	Перем.	"	5.10^{14}	14,7	5,12
LaF^{2+}	$La^{3+} + F^- = LaF^{2+}$	25	0	Потенциом.	$5,9.10^2$	2,77	5,9
CeF^{2+}	$Ce^{3+} + F^- = CeF^{2+}$	25	0	"	$1,6.10^3$	3,20	5,9
		—	—	"	1.10^4	4,0	2,10
GdF^{2+}	$Gd^{3+} + F^- = GdF^{2+}$	25	0	"	$2,9.10^3$	3,46	5,9
$CeCl^{2+}$	$Ce^{3+} + Cl^- = CeCl^{2+}$	18	0	Ион. обм.	1,2—1,7	0,07—0,23	2,10
$CeBr^{2+}$	$Ce^{3+} + Br^- = CeBr^{2+}$	Комн.	0	"	2,41	0,38	2,5,10
CeJ^{2+}	$Ce^{3+} + J^- = CeJ^{2+}$	25	0	"	0,00	1	2,10
$CeClO_4^{2+}$	$Ce^{3+} + ClO_4^- = CeClO_4^{2+}$	25	0	Спектр	$0,85.10^2$	1,93	5,13
		25	4,5	"	0,85	0,07	5,13
$CeNO_3^{2+}$	$Ce^{3+} + NO_3^- = CeNO_3^{2+}$	—	—	Экстракц.	11,0	1,04	1,38
		—	—	Ион. обм.	2,5	0,40	2,25
$Ce(NO_3)_2^+$	$Ce^{3+} + 2NO_3^- = Ce(NO_3)_2^+$	—	—	Экстракц.	32	1,50	138
$LaCH_3COO^{2+}$	$La^{3+} + CH_3COO^- = La(CH_3COO)^{2+}$	20	2	Потенциом.	$0,36.10^2$	1,55	27
$CeCH_3COO^{2+}$	$Ce^{3+} + CH_3COO^- = CeCH_3COO^{2+}$	20	1	Ион. обм.	$0,48.10^2$	1,68	5,14

Продолжение таблицы 66

Комплексный ион	Равновесие	Температура	Ионная сила	Метод	К стаб.	pK	Литература
$CeCH_3COO^{2+}$	$Ce^{3}+CH_3COO^{-}=CeCH_3COO^{2+}$	20	2	Потенциом.	$0{,}48.10^2$	1,69	27
$NdCH_3COO^{2+}$	$Nd^{3+}+CH_3COO^{-}=NdCH_3COO^{2+}$	20	2	"	$0{,}80.10^2$	1,90	27
$La(CH_3COO)_2^{+}$	$La^{3+}+2CH_3COO^{-}=La(CH_3COO)_2^{+}$	20	2		3.10^2	2,48	27
$Ce(CH_3COO)_2^{+}$	$Ce^{3+}+2CH_3COO^{-}=Ce(CH_3COO)_2^{+}$	20	1	Ион. обм.	$4{,}5.10^2$	2,65 2,69	5,14 27
$Ce(CH_3COO)_2^{+}$	$Ce^{3+}+2CH_3COO^{-}=Ce(CH_3COO)_2^{+}$	20	2	Потенциом.	$4{,}9.10^2$	3,0	27
$Nd(CH_3COO)_2^{+}$	$Nd^{3+}+2CH_3COO^{-}=Nd(CH_3COO)_2^{+}$	20	2	"	$10{,}2.10^2$		30
$Y(C_3H_4OH.COO)_2^{+}$	$Y^{3+}+2CH_3CH(OH)COO^{-}=Y(CH_3CHOH\cdot COO)_2^{+}$	—	—	Ион. обм.	$9{,}2.10^4$	4,96	2,25
$CeSO_3^{+}$	$Ce^{3+}+SO_3^{2-}=CeSO_3^{+}$	—	—	Ион. обм.	$1{,}1.10^8$	8,04	5,15
YSO_4^{+}	$Y^{3+}+SO_4^{2-}=YSO_4^{+}$	25	0	Электропр.	3.10^3	3,47	5,15—18
**) $LaSO_4^{+}$	$La^{3+}+SO_4^{2-}=LaSO_4^{+}$	25	0	Раствор	$4{,}4.10^3$	3,64	5,20
**) $CeSO_4^{+}$	$Ce^{3+}+SO_4^{2-}=CeSO_4^{+}$	25	0	Раствор., спектр.	$2{,}5.10^3$	3,40	5,19
"	"	25	0,5—0,9	Ион. обм.	$0{,}61.10^2$	1,78	21,22
**) $PrSO_4^{+}$	$Pr^{3+}+SO_4^{2-}=PrSO_4^{+}$	25	2	Электропр.	$4{,}2.10^3$	3,62	31 5,15
**) $NdSO_4^{+}$	$Nd^{3+}+SO_4^{2-}=NdSO_4^{+}$	25	0	"	$4{,}4.10^3$	3,64	5,15
**) $SmSO_4^{+}$	$Sm^{3+}+SO_4^{2-}=SmSO_4^{+}$	25	0	"	$4{,}6.10^3$	3,66	5,15
**) $GdSO_4^{+}$	$Gd^{3+}+SO_4^{2-}=GdSO_4^{+}$	25	0	"	$4{,}6.10^3$	3,66	5,15
**) $HoSO_4^{+}$	$Ho^{3+}+SO_4^{2-}=HoSO_4^{+}$	25	0	"	$3{,}8.10^3$	3,58	5,15

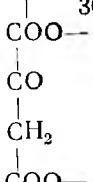
Продолжение табл. 66

Комплексный ион	Равновесие	Температура	Ионная сила	Метод	К стаб.	pK	Литература
**) $ErSO_4^+$	$Er^{3+} + SO_4^{2-} = ErSO_4^+$	25	0	»	$3{,}8.10^3$	3,58	5,15
**) $YbSO_4^+$	$Yb^{3+} + SO_4^{2-} = YbSO_4^+$	25	0	»	$3{,}8.10^3$	3,58	5,15
$CeC_2O_4^+$	$Ce^{3+} + C_2O_4^{2-} = CeC_2O_4^+$	25	0	Раствор	$3{,}3.10^6$	6,52	5,23
»	»	20	2	»	$1{,}1.10^6$	6,04	125
$NdC_2O_4^+$	$Nd^{3+} + C_2O_4^{2-} = NdC_2O_4^+$	25	0	»	$1{,}6.10^7$	7,21	5,23
$YbC_2O_4^+$	$Yb^{3+} + C_2O_4^{2-} = YbC_2O_4^+$	25	0	»	2.10^7	7,30	5,23
*) $LaC_4H_2O_5^+$	$La^{3+} + C_4H_2O_5^{2-} = LaC_4H_2O_5^+$	25	0	pH-потенц.	$1{,}8.10^5$	5,25	5,24
$GdC_4H_2O_5^+$	$Gd^{3+} + C_4H_2O_5^{2-} = GdC_4H_2O_5^+$	25	0	»	$3{,}5.10^5$	5,54	5,24
$DyC_4H_2O_5^+$	$Dy^{3+} + C_4H_2O_5^{2-} = DyC_4H_2O_5^+$	25	0	»	$4{,}6.10^5$	5,66	5,24
$YC_4H_2O_5^+$	$Y^{3+} + C_4H_2O_5^{2-} = YC_4H_2O_5^+$	25	0	»	$4{,}3.10^5$	5,63	5,24
$CpC_4H_2O_5^+$	$Cp^{3+} + C_4H_2O_5^{2-} = CpC_4H_2O_5^+$	25	0	»	$7{,}5.10^5$	5,87	5,24
***) $LaC_3H_2O_4^+$	$La^{3+} + C_3H_2O_4^{2-} = LaC_3H_2O_4^+$	25	—	Потенциом.	$1{,}10^5$	5,0	28
»	»	30	—	»	$1{,}13.10^5$	5,11	28
$GdC_3H_2O_4^+$	$Gd^{3+} + C_3H_2O_4^{2-} = GdC_3H_2O_4^+$	25	—	»	$2{,}45.10^5$	5,39	28
$CpC_3H_2O_4^+$	$Cp^{3+} + C_3H_2O_4^{2-} = CpC_3H_2O_4^+$	25	—	»	$5{,}25.10^5$	5,72	28
»	»	30	—	»	7.10^5	5,84	28

*) $C_4H_2O_5^{2-}$ — анион оксалоуксусной кислоты

**) См. также т. 1, стр. 286

***) $CH_2(COO)_2^{2-}$ — малонат-ион



Как видно из табл. 66, величина pK при сравнении двухзарядных комплексов церия возрастает по ряду аддендов—анионов

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < J^- < CH_3COO^- < ClO_4^- < F^- < HO^-$$

и для однозарядных комплексов церия по ряду

$$SO_4^{2-} < CH_2(COO)_2^{2-} < CH_2CO(COO)_2^{2-} < C_2O_4^{2-} < SO_3^{2-},$$

что согласуется с высказанными на стр. 721 положениями зависимости стабильности комплексных соединений р. з. элементов от поляризационных характеристик аддендов-анионов. Увеличение поляризуемости иона в ряду Cl^-, Br^-, J^- приводит к возрастанию стабильности двухзарядных комплексов церия; сохраняется порядок усиления связи аниона-адденда в однозарядных комплексах в зависимости от поляризации кислорода в адденде ионом неметалла (ср. со стр. 721).

Для большинства как однозарядных, так и двухзарядных ацидоассоциатных комплексных р. з. катионов закономерного изменения величин pK до настоящего времени не установлено, хотя у двухзарядных фторокатионов и однозарядных оксалокатионных компонентов замечена тенденция к возрастанию pK с увеличением порядкового номера р. з. иона, в случае двухзарядных ацетатокатионов величина pK закономерно возрастает от лантана до неодима и у однозарядных оксалоацетато- и малонатокатионов от лантана до кассиопея.

Изменение величины pK ($\pm 0{,}02$) в зависимости от порядкового номера р. з. элемента для однозарядных оксалоацетатов может быть описано выражением

$$pK = 5 + 0{,}05(Z - 57)$$

и для малонатов —

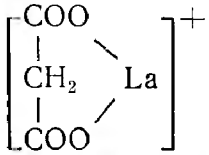
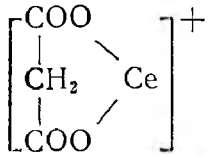
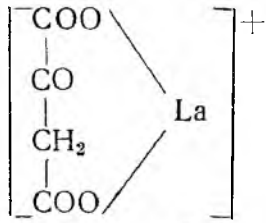
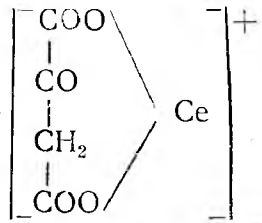
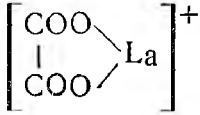
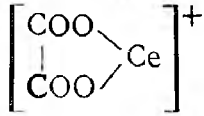
$$pK = 5{,}25 + 0{,}044(Z - 57).$$

В случае оксалоацетатокатионов значительно отклоняется от вышеприведенной прямолинейной зависимости значение pK для иттербия.

Для двухзарядных ацетатокатионов изменение величины pK ($\pm 0{,}01$) в зависимости от порядкового номера имеет вид

$$pK = 1{,}55 + 0{,}12(Z - 57).$$

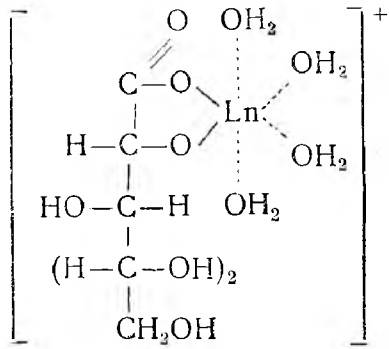
Уменьшение внутримолекулярной поляризации кислорода органических аддендов-анионов также приводит к увеличению стабильности комплексов. Подтверждением этому могут служить следующие данные

Вид адденда	Состав комплексного иона	pK	Состав комплексного иона	pK
Ацетат	$[(CH_3COO)_2La]^+$	2,48	$[(CH_3COO)_2Ce]^+$	2,65
Малонат		5,0		5,05*
Оксалоацетат		5,25		5,29
Оксалат		6,20*		6,52

* Рассчитаны нами интерполяцией.

Они показывают, что увеличение числа карбоксильных групп в органическом адденде ацидоассоциатного комплекса с одной (ацетат) до двух (малонат и оксалат) стабилизирует комплексное соединение. Разделение карбоксильных групп в адденде метильной группой (ср. оксалат и малонат) уменьшает стабильность комплекса, а промежуточная цепь — CO — CH_2 — (ср. малонат, оксалоацетат) усиливает ее; однако сравнение с органической кислотой, где она отсутствует, показывает (ср. оксалат и оксалоацетат), ослабление стабильности комплекса.

В последнее время Фиалков и Костромина [154] опубликовали состав комплексного ацидоассоциатного катиона лантана с глюконовой кислотой, который образуется при pH 4,5 и имеет строение



2) Нейтральные ассоциаты

Соединения этого типа $[Ln_n^{3+} A_3^{n-}]^\circ$ соответствуют средним солям, которые описаны в т. I [40]. Устойчивость их в водном растворе всецело определяется произведением растворимости соединения, а константа стабильности соответствует константе ассоциации ионов в молекулу. Например, для равновесия

$$Ce^{3+} + PO_4^{3-} \rightleftarrows Ce\,PO_4$$

она равна $3{,}4.10^{18}$, а pK равен 18,53 [2,25]; а для равновесия

$$La^{3+} + P_3O_9''' \rightleftarrows La\,P_3O_9$$

она соответствует 3.10^3, и pK равен 3,47 [37], и для равновесий при 20° и ионной силе 1,0

$$La^{3+} + 3CH_3COO^- \rightleftarrows La(CH_3COO)_3$$

$$Ce^{3+} + 3CH_3COO^- \rightleftarrows Ce(CH_3COO)_3$$

$$Nd^{3+} + 3CH_3COO^- \rightleftarrows Nd(CH_3COO)_3$$

соответственно величины $K_{\text{стаб.}}$ равны $9{,}5\cdot10^2$, $1{,}35.10^3$ и $5{,}2.10^3$ и pK 2, 98, 3, 13 и 3,71 [27].

Поведение этих соединений при соприкосновении с растворителем нами рассмотрено на стр. 775—778, и их свойства с точки зрения поляризационных представлений оценены на стр. 721—723.

3) Ацидоассоциатные анионы (ацидокомплексы)

Склонность к образованию большого количества комплексных соединений типа двойных солей, которые нашли широкое применение в классических методах фракционной кристаллизации, очень характерна для р. з. ионов. Соединениям соответствует общая формула $[LnA_n]^{(n-3)-}$. Они образуются чаще всего в процессе кристаллизации, хотя не исключена возможность существования их в насыщенном растворе. Такого типа процессы связаны в большей степени с образованием симметричного расположения частиц в кристаллической решетке кристалла, чем с проявлением существования сложных частиц в растворе.

К такого типа соединениям относятся двойные сульфаты, сульфиты, карбонаты, нитраты, нитриты, фториды и ряд других двойных солей, получение которых описано подробно в работе [40]. Некоторые характеристики устойчивости ацидокомплексов приведены в табл. 67. Коротко охарактеризуем каждый класс соединений.

Двойные галогениды р. з. элементов выделяются трудно. В литературе описаны двойные фториды и хлориды, указания о двойных бромидах и иодидах отсутствуют. Едва ли можно считать единственное иодсодержащее соединение состава $2LaJ_3.3ZnJ_2.27H_2O$[40] за комплексное соединение с центральным ионом лантана.

Таблица 67

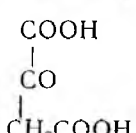
Некоторые характеристики равновесий образования комплексов типа $[LnA_n]^{(zn-3)-}$, где z — заряда адденда и n — число аддендов

Комплексный	Равновесие	Температура, °С	Ионная сила	Метод	К стаб. / K_1	pK / pK_1	Литература
$CeP_2O_7^-$	$Ce^{3+}+P_2O_7^{4-}=CeP_2O_7^-$	25	0,5	Ион. обм.	$1{,}7\ 10^7$	17,23	[5,25]
$LaP_4O_{12}^-$	$La^{3+}+P_4O_{12}^{4-}=LaP_4O_{12}^-$	25	0	Электропр.	$4{,}6\ 10^6$	6,66	[5,37]
ScF_6^{3-}	$Sc^{3+}+6F^-=ScF_6^{3-}$	—	—	—	$2{,}10^{17}$	17,3	[5,38]
$Ce(C_2O_4)_2^-$	$Ce^{3+}+2C_2O_4^{2-}=Ce(C_2O_4)_2^-$	25	0	Раствор	$\frac{3{,}2\ 10^6}{9{,}1\ 10^3}$	$\frac{10{,}5}{3{,}96}$	[5]
$Ce(C_2O_4)_3^{3-}$	$Ce^{3+}+3C_2O_4^{2-}=Ce(C_2O_4)_3^{3-}$	25	0	»	$\frac{2{,}10^{11}}{6{,}6}$	$\frac{11{,}3}{0{,}82}$	[5]
$Nd(C_2O_4)_2^-$	$Nd^{3+}+2C_2O_4^{2-}=Nd(C_2O_4)_2^-$	25	0	»	$\frac{3{,}2\ 10^{11}}{2{,}10^4}$	$\frac{11{,}5}{4{,}3}$	[5]
$Yb(C_2O_4)_2^-$	$Yb^{3+}+2C_2O_4^{2-}=Yb(C_2O_4)_2^-$	25	0	»	$\frac{5{,}10^{11}}{2{,}6\ 10^4}$	$\frac{11{,}7}{4{,}41}$	[5,23]
*) $Dy(C_4H_2O_5)_2^-$	$Dy^{3+}+2C_4H_2O_5^{2-}=Dy(C_4H_2O_5)_2^-$	25	0	»	$\frac{1{,}4\ 10^{10}}{3{,}10^4}$	$\frac{10{,}14}{4{,}48}$	[5,24]
$Gd(C_4H_2O_5)_2^-$	$Gd^{3+}+2C_4H_2O_5^{2-}=Gd(C_4H_2O_5)_2^-$	25	0	pH-потенциом.	$\frac{1{,}1\ 10^{10}}{3{,}4\ 10^4}$	$\frac{10{,}07}{4{,}53}$	[5,24]
$Yb(C_4H_2O_5)_2^-$	$Yb^{3+}+2C_4H_2O_5^{2-}=Yb(C_4H_2O_5)_2^-$	25	0	»	$\frac{6{,}8\ 10^9}{1{,}6\ 10^4}$	$\frac{9{,}83}{4{,}20}$	[5,24]

Продолжение табл. 67

Комплексный	Равновесие	Температура, °С	Ионная сила	Метод	$\frac{\text{К стаб.}}{K_1}$	$\frac{\text{pK}}{pK_1}$	Литература
$Cp(C_4H_2O_5)_2^-$	$Cp^{3+}+2C_4H_2O_5^{2-}=Cp(C_4H_2O_5)_2^-$	25	0	pH-потенциом.	$\frac{3,9\ 10^{10}}{5,3\ 10^4}$	$\frac{10,59}{4,72}$	[5,24]
$Pr(H_2Cit)_3$	$Pr^{3+}+3H_2Cit^-=Pr(H_2Cit)_3$	25	0	Ион. обм.	$2,5\ 10^3$	3,4	[5,39]
$Y(H_2Cit)_3$	$Y^{3+}+3H_2Cit^-=Y(H_2Cit)_3$	25	0	„	$4,10^3$	3,6	[5,39]

*) $C_4H_2O_5$ — оксалоацетат



Двойные фториды скандия могут быть выделены из водных растворов, тогда как р. з. элементы образуют их только при кристаллизации расплава смеси р. з. фторидов и фторидов щелочных металлов. Скандий образует двойные фториды четырех типов [40]:

$$NH_4[ScF_4],\quad (MH_4)_2[ScF_5],\quad (MH_4)_3[Sc_2F_9],$$

$$Me_3[ScF_6],\quad \text{где Me} = Na,\ K,\ MH_4,\quad [Co(NH_3)_6]^{3+}.$$

Двойные фториды типа $Me_3[ScF_6]$ наиболее устойчивые и существуют в разбавленных растворах, образование остальных требует определенных концентраций растворов фторида аммония. В литературе имеются указания на выделение из водных растворов четверного фторида иттрия $NaCaCdYF_8$, который едва ли является индивидуальным соединением.

Методом термического анализа установлено, что из расплавов смеси фторидов тяжелых р. з. элементов (Sm, Y, Er) и щелочных металлов кристаллизуются двойные фториды $Me_3[LnF_6]$ с координационным числом центрального иона 6, тогда как первые члены ряда лантанидов—ионы лантана и церия—образуют соединения типа $Me[LnF_4]$ с координационным числом 4. Наконец, для иона празеодима характерно образование обоих типов комплексов.

На первый взгляд этот факт противоречит основному взгляду на взаимосвязь между объемом центрального иона комплекса и его координационным числом, по которому увеличение объема центрального иона комплекса обычно приводит к росту его координационного числа.

В соответствии с этим ионы легких р. з. элементов, как более объемистые (с большим ионным радиусом), должны давать комплексы с одинаковым или большим координационным числом, чем тяжелые р. з. ионы, которые имеют меньший объем. Однако этот факт находится в полном соответствии с элекростатическими представлениями о природе двойных фторидов р. з. ионов, которые образованы электростатическим комплексообразователем — центральным р. з. ионом и электростатическим аддендом—фтор-ионом. Увеличение напряженности поля центрального р. з. иона по ряду лантанидов от лантана к кассиопею приводит к усилению электростатического взаимодействия с фтор-ионами и тем самым обусловливает возрастание координационного числа центральных ионов тяжелых р. з. элементов по сравнению с легкими р. з. элементами.

На устойчивость двойных фторидов в немалой степени оказывает влияние контраполяризующее воздействие на фтор-ион внешнесферного щелочного металла. Комплексы типа $Me_3[LnF_6]$ устойчивы только при объемистых внешнесферных катионах и описаны для цезия, рубидия и калия. Ни двойного фторида лития, ни двойного фторида натрия этого типа не выделено. Напротив, комплексы типа $Me[LnF_4]$ образуются между фторидами церия и лантана и фторидами рубидия, калия и натрия. Фторид празеодима с фторидом натрия двойного фторида не образует, а из расплава с фторидом ка-

лия дает комплекс $K[PrF_4]$ и с фторидами рубидия и цезия — двойные фториды типа $Me_3[PrF_6]$. Двойные фториды натрия типа $Na.[Ln_3F_{10}]$ описаны для иттрия, гольмия, эрбия и тулия. Эти факты показывают, что образование двойных фторидов натрия с р. з. элементами возможно при координационном числе не выше 4.

Двойные хлориды р. з. элементов очень неустойчивы и существуют только в случае объемистых внешнесферных катионов. При кристаллизации из водных растворов выделены лишь двойные хлориды празеодима, неодима, самария состава $Cs_3[LnCl_6].5H_2O$ и лантана $Cs_3[LaCl_6].4H_2O$. Кроме того, описаны двойные хлориды лантана, церия и неодима с тетрафенилфосфонием состава $LnCl_3.(C_6H_5)_4PCl.8H_2O$, которые выделяются из растворов в 96%-ном этиловом спирте [40]. Методами термического анализа обнаружены конгруэнтно плавящиеся соединения типа $Me_2[LnCl_5]$ и $Me_3[LnCl_6]$, где Me—K, Rb, Cs, Ln—La, Ce, Nd [127], а методами полярографии и электропроводности в системе $LnCl_3$—HCl—H_2O обнаружено существование комплексных анионов $[LnCl_4]^-$ [131—133].

Двойные хлориды типа $LnCl_3.4(CH_3)_3N.HCl$, где Ln—La, Ce, Pr и Nd, получены из 96%-ного этилового спирта и имеют т. пл. соответственно 287, 289, 295 и 296°. Они растворимы в воде и метиловом спирте и несколько менее в диэтиловом спирте, нерастворимы в эфире, ацетоне, бензоле, толуоле, ксилоле, дихлорэтане, хлороформе, хинолине, пиридине, бромбензоле, изобутиловом и изоамиловом спиртах [140]. Двойные хлориды с хлорной ртутью, золотом, платиной, сурьмой, висмутом и оловом едва ли являются производными от р. з. ионов, которые в них вероятнее всего входят во внешнюю сферу комплекса.

Значительно повышенная напряженность поля цери-иона по сравнению с трехвалентными р. з. ионами и с ионом скандия обусловливает образование четырехвалентным церием **двойных фторидов**, которые могут быть получены из водных растворов в присутствии свободной плавиковой кислоты не только с внешнесферным ионом калия $K_3[Ce_2F_{11}].2H_2O$, но и с двухвалентными ионами цинка, кальция, никеля, кобальта и меди состава $Me[Ce_2F_{11}].7H_2O$[40]. Двойные церихлориды с солянокислыми солями аминов [40] выделяются обычно из спиртовых растворов в виде кристаллических веществ состава $[AmH]_2[CeCl]_6$, где Am—пиридин, хинолин, триэтиламин и тетраметиламин. Надо полагать, что эти соединения церия (4) могут быть получены со значительно большим количеством аминов, алкалоидами и многими другими азотсодержащими органическими соединениями из неводных растворов.

Комплексные соединения р. з. ионов с однозарядными аддендами, содержащими кислород, более многочисленны, чем ацидоассоциаты с галогенами. К ним относятся двойные нитриты, нитраты и метафосфаты. Наиболее широко освещены в литературе двойные нитраты с одно- и двухвалентными металлами [40].

Состав двойных нитратов с одновалентными металлами отвечает общей формуле $Me_2[Ln(NO_3)_5 \cdot H_2O] \cdot z\,H_2O$, где Me—$NH_4$,

K, Rb, Cs, Tl и $[(C_6H_5)_4P]^+$ (тетрафенилфосфоний), Ln—La, Ce, Pr, Nd и Gd (только с аммонием). Кроме того описаны: $3NH_4NO_3 \cdot 2Ce(NO_3)_3 \cdot 12H_2O$, $K[La(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]$, $K[Ce(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]$, $Rb[Ln(NO_3)_4 \cdot H_2O]$ (?) и $RbH[La(NO_3)_5 H_2O] \cdot 5H_2O$. Двойные нитраты с двухвалентными металлами могут быть представлены соединениями общей формулы $3Mg(NO_3)_2 \cdot 2Ln(NO_3)_3 \cdot z H_2O$ или $Mg_3[Ln(NO_3)_6]_2 \cdot z H_2O$, где Me—Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Cu, а Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd. Обнаружение иного состава двойных нитратов, например, $7Zn(NO_3)_2 \cdot 5La(NO_3)_3 \cdot 56H_2O$ следует считать, пожалуй, неправильным и полученным за счет каких-то неточностей анализа.

При сопоставлении двойных нитратов, содержащих ионы одновалентных и двухвалентных металлов, нетрудно заметить, что во-первых, вокруг р. з. иона координирует пять нитрат-ионов и, вероятно, одна молекула воды, во-вторых, все шесть координационных мест заняты нитрат-ионами. Такое различие координации нитрат-иона вокруг р. з. иона в данных соединениях может быть объяснено двусторонней поляризацией кислорода в момент образования кристалла двойного нитрата. В нитрат-ионе кислород поляризован достаточно сильно пятивалентным азотом, и напряженность поля иона у легких р. з. элементов недостаточна, чтобы в его сферу действия были втянуты все шесть нитрат-ионов, поэтому в молекуле вокруг р. з. иона удерживается только пять нитрат-ионов, и, по-видимому, одна молекула воды. Надо полагать, что усиление напряженности поля иона у тяжелых р. з. элементов по ряду лантанидов может привести к образованию двойных нитратов с одновалентными металлами с шестью нитрат-ионами в координационной сфере.

Для скандия следует ожидать двойных нитратов с одновалентными металлами с координационным числом шесть за счет нитрат-иона, безусловно то же самое должно наблюдаться у цери-иона. Действительно двойные нитраты четырехвалентного церия с координацией нитрат-иона, равной шести, встречаются в виде соединений

$Me^I_2[Ce(NO_3)_6]$ и $Me^{II}[Ce(NO_3)_6]$, где Me^I—MH_4, Cs, Rb, а Me^{II}—Mg, Zn, Ni, Co, Mn.

Усиление контраполяризационного действия при внешнесферном двухвалентном катионе приводит к ослаблению поляризации кислорода за счет пятивалентного азота, и центральный р. з. ион склонен координировать шесть нитрат-ионов. Двойные нитраты с литием, которые в литературе не описаны, с этих позиций также должны быть с координацией нитрат-иона, равной шести.

В случае нитритов поляризация кислорода трехвалентным азотом значительно ослаблена по сравнению с пятивалентным азотом, и координация нитрат-иона вокруг р. з. иона для всего ряда лантанидов соответствует шести. Описанные в литературе двойные нитриты имеют состав

$Me_3[Ln(NO_2)_6].H_2O$, где Me—Na, K, Tl, а Ln—La, Ce, Pr, Nd, и $Me^I_2Me[Ln(NO_2)_6]$, где Me^I_2Me—K_2Li, Tl_2Na и Rb_2Na, а Ln — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Y.

Гексанитриты состава $Me^I_3Ln[Me^{II}(NO_2)_6]_2$, где Me^I—K, Rb, NH_4, Ln—Ce и Y, и Me^{II}—Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} и Cu^{2+} и другие аналогичного состава [42] содержат р. з. ион во внешней сфере и к комплексным соединениям р. з. элементов, по-видимому, не относятся.

При подходе с вышеописанных позиций двойные нитриты как комплексные соединения при равнозначной координации должны быть более прочными, чем двойные нитраты. В свою очередь двойные метафосфаты должны обладать большей стабильностью, чем двойные нитраты и нитриты. Мы надеемся, что дальнейшие исследования этих классов соединений послужат подтверждением этого мнения. В настоящее время описаны лишь метафосфаты некоторых р. з. элементов общей формулы $Na_2[NaLn(PO_3)_6]$ [40], которые еще недостаточно изучены. Ясно только, что комплексные ацидоассоциаты метафосфат-иона с р. з. ионами существуют в водных растворах, тогда как двойные нитриты и нитраты проявляются в твердой фазе при кристаллизации.

Скандий, иттрий и р. з. элементы из сернокислых растворов выделяются в виде кристаллических веществ, представляющих комплексные кислоты состава $H_3[Ln(SO_4)_3]$, где Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y и Sc. По данным Якубсон и Костроминой, в водных растворах более вероятно существование комплексных ионов $[Ln(SO_4)_2]^-$ [131]. Все эти кислоты относятся, вероятно, к солям оксония состава $(H_3O)_3[Ln(SO_4)_3]$, а для скандия также $H_3O[Sc(SO_4)_2].H_2O$. Существование их в растворе доказывается электролизом, при котором происходит накапливание р. з. элементов на аноде.

Несмотря на то, что у большинства р. з. ионов сульфат-комплексные кислоты имеют состав $H_3[Ln(SO_4)_3]$, которые устойчивы, вероятно, за счет малого контраполяризующего действия иона оксония на адденд — сульфат-ион, двойные сульфаты одновалентных ионов представлены более часто соединениями общего состава $Me[Ln(SO_4)_2]\cdot zH_2O$, где Me—$NH_4^+$, $[AmH]^+$ (Am — пиридин и хинолин), $[N_2H_5]^+$, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и Tl^+, Ln—La, Ce, Pr, Nd и в отдельных солях Sm, Gd, Er и Y. Остальные разнообразные типы двойных сульфатов [40] можно описать общей формулой $xMe_2SO_4 . yLn_2(SO_4)_3\cdot zH_2O$, где x, y и z колеблются в широких пределах. Они являются скорее результатом кристаллообразования, чем комплексообразования.

К этому же типу двойных сульфатов относится двойной сульфат кадмия $Cd[Ce(SO_4)_2]\cdot zH_2O$. Своеобразны двойные сульфаты с гексаммин- и пентамминаквокобальти-ионами $[Co(NH_3)_6][La(SO_4)_3]\cdot zH_2O$, где Ln—La и Ce, и $[Co(NH_3)_5H_2O][Ce(SO_4)_3]\cdot zH_2O$.

Цери-ион при наличии в растворе сульфат-иона образует гидроксосульфокислоты $H_4[Ce(OH)_4(SO_4)_2]$, $H[Ce(OH)_3SO_4]$ и церисерную кислоту $H_4[Ce(SO_4)_4]$, производными которой являются многие

двойные церисульфаты типа $Me_4[Ce(SO_4)_2]\cdot zH_2O$, где Me—$Na^+$, K^+, NH_4^+, Tl^+. Следует указать также, что этилендиамин с церисульфатом в сернокислых растворах образует комплексное соединение состава $[NH_3—(CH_2)_2—NH_3]\ [Ce\ (SO_4)_4]$ [101]. Другие двойные сульфаты не характерны [40].

В твердом виде выделены три типа двойных сульфитов: $Me_3[Ln(SO_3)_3]$, $Me[Ln(SO_3)_2]$, где Ln—La и Ce, а Me—Na, K, NH_4, и $Me_6[Ln_4(SO_3)_9]\cdot 2H_2O$, где Me—K и NH_4, Ln—La и Ce. Скандий образует двойной сульфит состава $(NH_4)[Sc(SO_3)_2]\cdot zH_2O$. При насыщении сернистым газом растворов сульфитов р. з. элементов образуется кислота $H_3[Ln(SO_3)_3]$, существование которой доказано посредством анионного обмена [40]. При нейтрализации ее едким натрием сначала происходит образование двойного сульфита $Na_3[Ln(SO_3)_3]$, который при дальнейшем подщелачивании переходит через менее основной $Na_3\ [Ln(SO_3)_2\ (OH)_2]$ в более основной сульфит $Na_3[Ln(SO_3)\ (OH)_4]$.

Двойные тиосульфаты выделены двух типов:

$Na_5\ [Ln(S_2O_3)_4]$ и $Me_3\ [Ln(S_2O_3)_3]$, где Ln—La, Ce, Pr, Nd и Sm, а Me—K и NH_4.

Селениты образуют два типа комплексных кислот состава $H\ [Ln(SeO_3)_2]\cdot 2H_2O$ или $3H_2O$, Ln—Ce, Pr, Er, Gd, Yb и $H_3[Ce.SeO_3)_3].H_2O$, которые выделяются из водных растворов в кристаллическом виде.

С селеновой кислотой скандий образует скандий-селеновую кислоту $H\ [Sc\ (SeO_4)_2]\cdot 2H_2O$ и основной селенат $[ScSeO_4OH\cdot 2H_2O]$ или $H_3O\ [ScSeO_4(OH)_2]$. Двойные селенаты скандия с натрием и калием трудно растворимы в воде, но их состав не установлен. Состав большинства двойных селенатов р. з. элементов и щелочных металлов соответствует общей формуле $Me\ [Ln(SeO_4)_2]\cdot zH_2O$, где Me—Na, K, NH_4 и Rb (соль неодима), а Ln—La, Nd, Sm, Gd, Er и Yb, формула двойного празеодимиселената калия $K_3\ [Pr(SeO_4)_3]\cdot 2\ H_2O$.

Двойные хроматы калия $K[Ln(CrO_4)_2]\cdot zH_2O$, где Ln—La, Pr, Sm, Gd и двойные молибдаты $Me[Ln(MoO_4)_2].zH_2O$ по составу аналогичны соответствующим сульфатам и селенатам. Из расплава выделяются подобные по составу вольфраматы $Me[Ln(WO_4)_2]$ и многие другие [40], например,

$Na_8[Ln_2(WO_4)_7]$, где Ln—La, Ce, Yb;

$Na_6[Ln_4(WO_4)_9]$, где Ln—La, Sm, Y;

$(NH_4)_4[Ln_2W_{16}O_{53}]\cdot z\,H_2O$, где Ln—La, Ce, Pr;

$Me_5[La_2W_{16}O_{56}]\cdot z\,H_2O$, где Me—$Ag_2$, Ba;

$Me_6[Ln\,W_{16}O_{54}]\cdot zH_2O$, где Me—Ag, Ba/2, NH_4 и Ln—Nd, Pr.

Наконец, двойные парамолибдаты р. з. элементов и аммония выделяются состава $(NH_4)_6Ln_2Mo_{14}O_{48}.24H_2O$, где Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm. Комаровский и Коренман [45] считают комплексными соединениями выделенные ими соли состава $(NH_4)_3[LnMo_7O_{24}].12H_2O$, где Ln—La и Ce.

Усиление комплексообразующей способности цери-иона обусловливает его склонность к образованию гетерополисоединений $(NH_4)_8[Ce(Mo_2O_7)_6].8H_2O$; $(NH_4)_6H_2[Ce(Mo_2O_7)_6].10H_2O$; $(NH_4)_8[Ce(W_2O_7)_6].8H_2O$; $Ag_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$; $Ag_8[CeW_2O_7)_6]$; H_8 $[Ce(Mo_2O_7)_6]$; $[(CH_3)_2NH_2]_8$ $[Ce(Mo_2O_7)_6].20H_2O$ [40, 44, 107], характерных двухслойных комплексов.

К многоосновным неорганическим ацидоаддендам относятся ионы-полимеризаты метафосфорной кислоты, ионы ортофосфорной и пирофосфорной кислот. Тетраметафосфат-ион образует с ионом лантана ацидоассоциат $[Ln\ P_4O_{12}]^-$, величина K которого равна $4{,}6.10^6$ и $pK=6{,}66$ [5,37]. В водном растворе кондуктометрически обнаружен двойной цери-пирофосфат $Na_4[Ce(P_2O_7)_2]$, в котором пирофосфат-ион имеет координационную емкость, равную трем [6]. Других комплексов с фосфат-ионами не обнаружено.

Двойные карбонаты представлены несколькими типами. Наиболее характерным типом их является $Me[Ln(CO_3)_2].zH_2O$, где Me—Na, K, NH_4 и Tl, а Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y и Sc. Другие типы двойных карбонатов соответствуют составу $Me_5[Ln(CO_3)_4]$ zH_2O, где Me—Na, K и Ln — Sc, Er, и $Tl_4[Ln_2(CO_3)_5]$, где Ln — La, Ce, Pr, Nd и Y. Едва ли можно полагать, что в растворе могут существовать комплексные соли типа $K_3[Me(CO_3)_3]$, как указывается в литературе [43].

Головня и Поспелова [128] описали двойной церокарбонат гуанидина $(CN_3H_6).[Ce(CO_3)_2].2H_2O$, тетракарбоцероата гуанидина $(CN_3H_6)_5[Ce(CO_3)_4].2H_2O$ и тетракарбоцероата кабольтигексаммина $[Co(NH_3)_6]_5[Ce(CO_3)_4]_3$, а также пентакарбоцероат-производные типа $(NH_4)_5[Co(NH_3)_6]_3[Ce(CO_3)_5]_2.12H_2O$ и $(CN_3H_6)_5[Co(NH_3)_6]_3$ $[Ce(CO_3)_5]_2.12H_2O$. По Рябчикову [152] в этих соединениях церий находится в четырехвалентном состоянии, однако Головня и Поспелова [153] убедительным экспериментальным материалом опровергают возражения Рябчикова.

Еще в начале девятнадцатого столетия отмечалась большая растворимость оксалатов иттриевых земель по сравнению с оксалатами цериевых земель в растворах оксалата аммония. Эта подмеченная еще в то время особенность оксалатов связана с образованием комплексов ацидотипа. Было установлено, что скандий образует четыре комплексные скандийщавелевые кислоты состава $H[Sc(C_2O_4)_2]$, $H_3[Sc(C_2O_4)_3]$, $H_4[Sc_2(C_2O_4)_5]$ и, наконец, $H_8[Sc_2(C_2O_4)_7]$. Для первой, второй и четвертой комплексных скандийщавелевых кислот выделены производные соли натрия, калия и аммония $Me[Sc(C_2O_4)_2]$, $Me_3[Sc(C_2O_4)_3].zH_2O$, $(NH_4)_8[Sc_2(C_2O_4)_7].7H_2O$. Такого же типа соли калия выделены для

иттрия: $K[Y(C_2O_4)_2]\cdot 0{,}5H_2O$, $K_3[Y(C_2O_4)_3]\cdot 9H_2O$ и $K_8[Y_2(C_2O_4)_7]\cdot$ NH_4 $[ScF_4]$, $(NH_4)_2$ $[ScF_5]$, $(NH_4)_3$ $[Sc_2F_9]$, Me_3 $[ScF_6]$, где Me—Na, $.12H_2O$. Для лантана описаны соединения $Me[La(C_2O_4)_2]\cdot 8H_2O$, где Me—$NH_4$, K и Na и для лантана и церия $Me_4[Ln_2(C_2O_4)_5]\cdot$ $\cdot zH_2O$, где Me—Na, K, наконец, для церия, самария, европия гадолиния и диспрозия — соединения состава $Me[Ln(C_2O_4)_2]\cdot zH_2O$, где Me — Li, K, Na. Показатель константы стабильности $[Ce(C_2O_4)_2]^-$ равен 3,76 [125].

Ряд солей других дикарбоновых кислот ведет себя аналогично с солями щавелевой кислоты. Однако увеличение углеродной цепи кислоты приводит к ослаблению устойчивости комплексов за счет уменьшения взаимного поляризационного влияния карбоксильных групп. Так, если взять малеиновую, янтарную, адипиновую, пимелиновую, азелаиновую и себациновую кислоты, то две последние образуют с р. з. ионами только простые соли, тогда как остальные кислоты по комплексообразующей тенденции могут быть расположены в ряд:

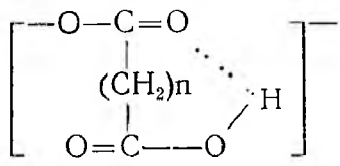
Малеиновая > янтарная > адипиновая > пимелиновая.

Этот ряд уменьшающейся комплексообразующей способности подтверждается следующими данными по показателям констант стабильности комплексов $[LaX]^+$ [94]:

X	p*K*	X	p*K*
Малонат	4,88	Фталат	4,80
Суционат	3,95	Малеат	4,55
Глутарат	3,82	Фумарат	3,01
Адипат	4,09		

Отношение растворов солей р. з. элементов к растворам аммонийных солей этих кислот и последующим добавкам растворов осадителей ($K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4OH и $(NH_4)_2C_2O_4$), по опытным результатам Терентьевой [43, 46], приведено в табл. 68.

Комплексы р. з. ионов со многими дикарбоновыми кислотами, как видно из данных табл. 68, с течением времени распадаются, давая простую труднорастворимую соль, причем менее устойчивые комплексы легких р. з. элементов разрушаются быстрее, чем тяжелых. Терентьева [43] объясняет это явление тем, что дикарбоновые кислоты в растворе находятся в виде ионов



Ион водорода в этом комплексном ионе обменивается на р. з. ион с образованием комплексного иона

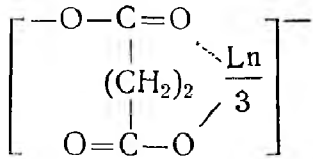
Таблица 68

Отношение растворов солей р. з. элементов к растворам аммонийной соли дикарбоновых кислот и их смесей к растворам осадителей*) [43,46]

Раствор соли р. з. элемента	Добавляемый реактив осадителя	Характер действия раствора аммонийной соли дикарбоновых кислот отдельно и при добавлении раствора осадителя					
		малеиновая	янтарная	глутаровая	адипиновая	пимелиновая	азелаиновая, себациновая
La, Ce, Pr	без добавки осадителя	при избытке прозрачный раствор выделяет через 20—30 минут осадок	при избытке прозрачный раствор. выделяющий при длительном стоянии осадок	—	осадок, не растворяющийся в избытке раствора соли	осадок, не растворяющийся в избытке раствора соли	осадок, не растворяющийся в избытке раствора соли
»	$K_4[Fe(CN)_6]$	прозрачный раствор осадка не дает	—	—	—	—	—
Er и Y	без добавки раствора осадителя	при избытке прозрачный раствор	при избытке прозрачный раствор	при избытке прозрачный раствор	при избытке прозрачный раствор	первоначально образующийся прозрачный раствор выделяет осадок	осадки не растворяются в избытке раствора соли
»	$K_4[Fe(CN)_6]$	осадка нет	осадок выделяется не сразу	осадка нет	через несколько минут выделяется осадок	—	—
»	NH_4OH	осадка нет	осадок гидроокиси	осадок гидроокиси	осадок гидроокиси	—	—
»	$(NH_4)_2C_2O_4$	осаждение немедленное	осаждение немедленное	осадок	осадок	—	—

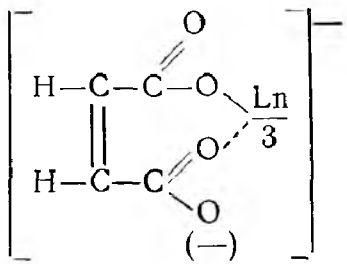
Раствор соли р.з. элемента	Добавляемый реактив осадителя	Характер действия раствора аммонийной соли дикарбоновых кислот отдельно и при добавлении раствора осадителя					
		малеиновая	янтарная	глутаровая	адипиновая	пимелиновая	азелаиновая, себациновая
Y	КОН	осадка нет	—	—	—	—	—
Er	КОН	осадок гидроокиси	—	—	—	—	—

*) По способности к разрушению комплексных соединений р. з. элементов ионы осадителя располагаются в следующий ряд: $[Fe(CN)_6]^{4-} < OH^- < C_2O_4^{2-} < F^-$ [43].

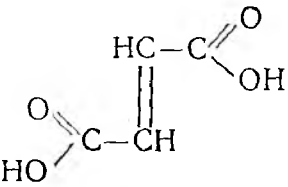


Этот неустойчивый комплексный ион, находясь в растворе в виде аммоний-соли, с течением времени распадается с выделением труднорастворимой простой соли р. з. элемента и простой аммонийной соли.

Из дикарбоновых ненасыщенных кислот комплексные соединения с р. з. ионами образуют малеиновая и цитраконовая кислоты (цис-изомеры), но не их транс-изомеры фумаровая и мезаконовая кислоты. Такое поведение этих кислот по отношению к р. з. ионам может быть объяснено уменьшением взаимной поляризации карбоксильных групп в транс-положении и усилением его в цис-положении. Ненасыщенная β-дикарбоновая кислота цис-строения подобно дикарбоновым кислотам склонна к образованию ионов



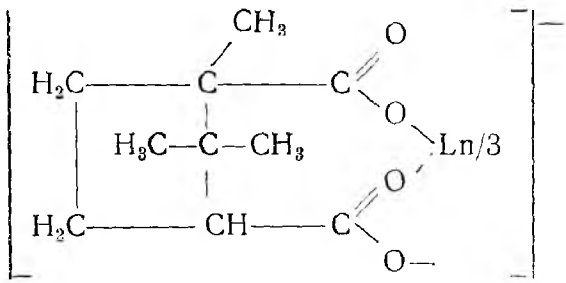
В транс-положении (в фумаровой кислоте)



Карбоксильные группы, направленные в разные стороны, находятся на значительном расстоянии друг от друга в пространстве и из-за стерических затруднений не склонны к образованию побочной связи ни с ионом водорода, ни с р. з. ионом. Комплексы малеиновой и цитраконовой кислот в водном растворе не разрушаются при добавлении раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4OH.

Легкорастворимые комплексы малеиновой кислоты в присутствии бромистоводородной кислоты постепенно превращаются в труднорастворимые простые соли фумаровой кислоты.

В 1956 г. Додонов и Пиркес [129] описали камфараты лантана, церия, празеодима и неодима и их свойства. Они указывают, что в разрез литературным данным (см. [40] стр. 462) камфараты умеренно растворимы в воде и их растворимость увеличивается при охлаждении и уменьшается при нагревании. По мнению Терентьевой [43], камфарная кислота, так как она образует внутренние ангидриды, должна давать с р. з. ионами не очень устойчивые комплексные соединения:

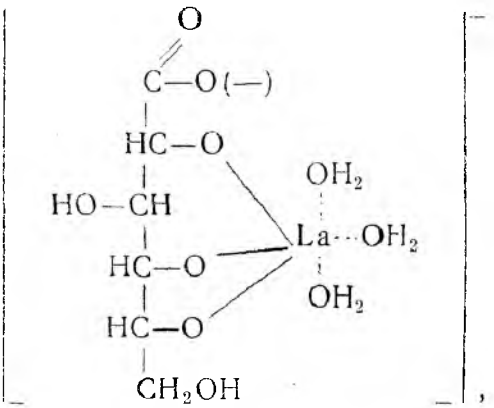


Однако до настоящего времени склонность камфаратов к комплексообразованию не выявлена.

Трикарбоновые кислоты, как насыщенные — трикарболлиловая кислота $CH_2(COOH) — CH(COOH) — CH_2 — COOH$, так и непредельная аконитовая кислота $HOOC — CH = C(COOH) — CH_2 — COOH$ образуют еще более устойчивые комплексные соединения, чем дикарбоновые [40, 43, 46]. Такие осадители, как $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4OH из водных растворов комплексов осадков не выделяют; $(NH_4)_2C_2O_4$ вызывает только слабую опалесценцию. Наконец тетракарбоновые кислоты, как удалось показать нам на примере этантетракарбоновой кислоты $(HOOC)_2 — CH — CH — (COOH)_2$, образуют еще более устойчивые комплексы.

Кетонодикарбоновые кислоты при одинаковом числе углеродных атомов образуют более устойчивые комплексные соединения с р. з. ионами, чем дикарбоновые кислоты. Так, оксалоацетаты (см. стр. 739) имеют одинаковые величины свободной энергии образования ацидоассоциатов с малонатами [28], хотя у малоновой кислоты число углеродных атомов меньше, чем у щавелевоуксусной кислоты. Надо полагать, что карбонильная группа в щавелевоуксусной кислоте вносит свой вклад в поляризацию атома кислорода, через который осуществляется связь карбоксильных групп кислоты.

Полиоксимонокарбоновые кислоты типа глюконовой кислоты с ионом лантана, по Фиалкову и Костроминой [154], образуют однозарядные ацидоассоциаты при соотношении центрального атома и адденда 1:1 при pH 9,5 следующего строения:



Образование их протекает по схеме

$$[La\,A\,(H_2O)_5)]^{2+} \xrightarrow{pH\sim 4,5} [LaA(H_2O)_4]^{+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [La\,A\,(H_2O)_3]^{0} \xrightarrow{pH\sim 9,5} [La\,A(H_2O)_3]^{-}$$

Кроме карбоновых кислот к образованию ацидокомплексов склонны также полифенолы, у которых гидроксильные группы находятся в ортоположении. Соединения этого типа выделяются из сильно щелочных растворов и имеют состав $Me_3[Ln(C_6H_4O_2)_3]\cdot H_2O$ или $Me_2H[Ln(C_6H_4O_2)_3]$ или $En_3[Ln(C_6H_4O_2)_3]_2$, где Ln—р. з. элемент, Me — щелочной металл или NH_4 и En — этилендиамин [40, 48].

Б. Внутрикомплексные соединения (нейтральные клешневидные молекулы или клешневидные комплексные ионы)

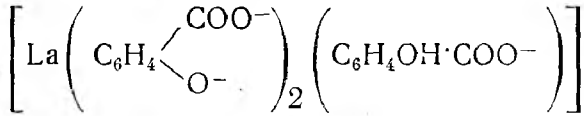
1. Внутрикомплексные соли

К этой группе соединений относятся все средние соли органических оксикислот, аминокислот, дикетонов и гетероциклических

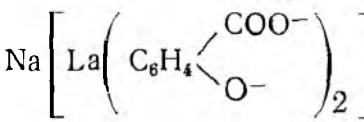
аминоспиртов. Замыкание кольца р. з. ионом имеет место в них за счет побочной связи с кислородом гидроксильной и карбоксильной групп или с азотом гетероциклического или простого амина. Следует отметить, что ароматические оксикислоты, в которых карбоксильная и гидроксильная группы находятся в орто-положении, образуют с р. з. ионом кольцо только при pH более 10.

Так, например, установлено, что салициловая кислота с р. з. элементами не дает комплексных соединений и взаимодействует с ними при pH 6—7 с образованием простых солей типа $Me(C_6H_4OH{\cdot}COO)_3{\cdot}zH_2O$, растворимость которых в воде уменьшается с увеличением концентрации салицилата натрия в растворе [130, 141, 143, 144].

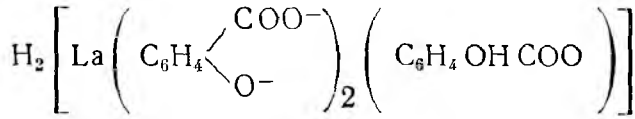
Однако растворы салицилата натрия с pH 10—13 (за счет добавки едкого натрия) растворяют салицилат лантана с образованием, как установлено физико-химическими методами исследования, комплексных соединений состава:



и



pK которых соответственно равны 16,57 и 16,83. Оба эти соединения выделены в твердом виде. Рассчитанные константы кислотной диссоциации

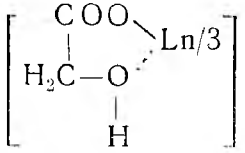


K_1 и K_2 (константы нестойкости) соответственно равны $3{\cdot}10^{-8}$ и $1{\cdot}10^{-10}$ [142].

Изучение распределения салицилатов скандия, иттрия, церия, лантана между изоамиловым спиртом и водным раствором в зависимости от pH среды показало, что в интервале pH 1,5—4 реакция образования салицилатов протекает по уравнению [164]: $[Ln(HC_6H_4OHCOO)]^{2+} + C_6H_4OHCOOH \rightleftarrows Ln(C_6H_4OHCOO)_3 + 2H^+$. В соответствии с характером атома кислорода или азота, через который осуществляется побочная связь р. з. иона с аддендом, все внутрикомплексные соли можно разделить на внутрикомлексные соли с гидроксильной, кетонной, нитрильной, азотгетероциклической и аминной побочной связью.

а) Внутрикомплексные соли с гидроксильной побочной связью. Первоначально к этому типу соединений

были отнесены гликолевокислые соли, водные растворы которых имеют малую электропроводность. Р. з. ион в соли соединен основной связью с кислородом карбоксильной группы и побочной связью — с кислородом гидроксильной группы, образуя циклическое соединение, и структурная формула гликолевокислых солей р. з. элементов может быть выражена следующим образом



Это циклическое соединение является плохим электролитом, и водные растворы его обладают слабой электропроводностью. По электропроводности растворов была установлена внутрикомплексная природа молочнокислых солей р. з. элементов (лактатов), которые сохраняются, не меняя состава, даже в присутствии избытка лактат-иона в растворе [30]. Как гликоляты, так и лактаты, будучи внутрикомплексными солями, относительно мало растворимы в воде по сравнению с солями одноосновных карбоновых кислот. Однако миндальная и аналогичные фенолпроизводные монокарбоновые кислоты не склонны к образованию этих солей.

Еще труднее растворимы средние соли р. з. ионов с аддендами — многоосновными оксикарбоновыми кислотами, такими, как винная, оксиглутаровая, оксиадипиновая, лимонная, слизиевая [43] и другие, которые подробно рассмотрены в т. 1 стр. 469—477 [40]. Устойчивость этих соединений должна зависеть от числа как карбоксильных, так и гидроксильных групп, однако экспериментального материала еще совершенно недостаточно, чтобы сделать какие-либо определенные заключения.

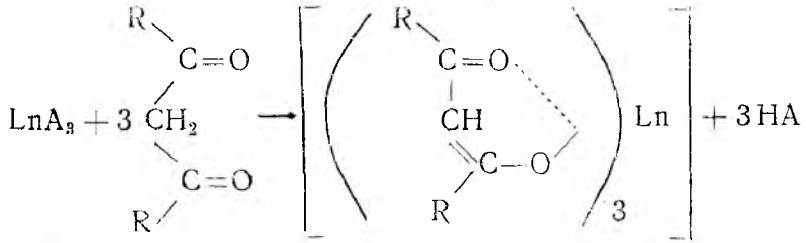
Триоксиглутаровая кислота в слабокислых или нейтральных растворах с ионом лантана образует внутрикомплексные соли

состава $[OOC(CHOH)_2CHO.COO\,La\,.\,H_2O]$ (I)

и $[La_2\{OOC(CHOH)_2\,.\,COO\}_3]$ (II).

Первая соль осаждается в виде белого мелкокристаллического осадка при смешении растворов триоксиглутаровой кислоты, хлорида лантана и едкого натрия в отношении 1:1:3. Маточный раствор при этом должен иметь pH около 5. Вторая соль образуется в виде белого аморфного вещества при добавлении равного объема метилового спирта к смеси растворов хлорида лантана и триоксиглутаровой кислоты соотношения 2:3. При получении обеих солей осадки отфильтровывают, промывают 50%-ным метиловым спиртом (II) или водой (I) и сушат при 105°С. Обе соли нерастворимы в воде, но растворимы в неорганических кислотах и растворах щелочей.

б) Внутрикомплексные соли с кетонной побочной связью. К этому классу соединений относятся внутрикомплексные соли β-дикетонов, которые получаются по схеме:



Первыми из этого класса соединений были получены ацетилацетонаты (Acac) общей формулы $Ln(CH_3.CO.CH.CO.CH_3)_3$, где Ln—лантан, церий, празеодим, неодим и самарий, европий, иттрий, скандий, церий (4), которые представляют большой интерес, так как кристаллизуются без воды и хорошо растворяются в органических растворителях. Они склонны к присоединению аммиака, пиридина и других молекул с образованием продуктов присоединения типа 2LnAcac. Am и 2LnAcac. 2Am, где Am—NH_3, C_5H_5N, ацетонитрил. Последовательные константы стабильности ацетилацетонатов увеличиваются с повышением ионного потенциала, причем между логарифмом первой константы стабильности и порядковым номером имеется прямолинейная зависимость (см. т. 1, стр. 392). Эта зависимость между первой константой стабильности и напряженностью поля р. з. иона может быть представлена выражением

$$\lg Rf_1 = 5{,}1 + 0{,}67\left(\frac{e}{r^2}\right),$$

где e — заряд р. з. иона и r — ионный радиус по Гольдшмидту.

Ацетилацетонаты лантанидов в неполярных растворителях, по данным эбуллиоскопических измерений, находятся в виде димеров, в ацетоне — в виде мономеров. Для растворов ацетилацетонатов в диоксане наблюдается понижение точки кипения растворителя, причина этой аномалии не выяснена [54].

Последовательные показатели константы стабильности и полная константа стабильности ацетилацетонатов, определенные потенциометрическим титрованием в растворе водно-ацетоновой смеси (25:75) изменяются так же, как и в водном растворе (сравни т. 1, стр. 392 [40].

Ацетилацетонат	pK_1	pK_2	pK_3	pK	Литература
La	6,15	4,67	3,68	14,50	[51]
Pr	6,91	5,63	4,51	17,05	[52]
Nd	6,91	5,65	4,54	17,10	[52]
Y	7,73	6,00	4,77	18,50	[51]

Кроме ацетилацетонатов выделены также внутрикомплексные соли с бензолацетоном и дибензолметаном общей формулы соответственно

$Ln(C_{10}H_9O_2)_x \cdot 2H_2O$ (I) и $Ln(C_{15}H_{11}O_2)_x \cdot H_2O$ (II), где Ln — La, Pr, Nd, Sm, Gd и Ce^{4+}, а x = 3 или 4 (для Ce^{4+}).

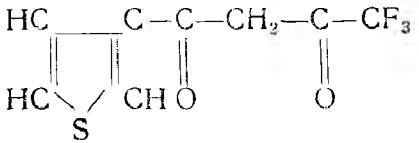
Последовательные (ступенчатые) показатели констант стабильности и полная константа стабильности бензоилацетонатов, определенные потенциометрически в водно-ацетоновом растворе (25:75), следующие:

Бензоил-ацетонат	pK_1	pK_2	pK_3	pK	Литература
La	6,33	5,33	4,54	16,20	[53]
Pr	7,02	6,16	5,12	18,30	[53]
Y	8,24	6,74	5,59	20,57	[53]
Y	6,55	4,85	3,0	14,4	[148]*)

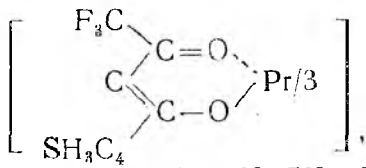
*) По методу распределения в водном растворе.

Эти данные при сравнении с вышеприведенными данными для ацетилацетонатов показывают, что бензоилацетонаты образуют с р. з. ионами более устойчивые комплексы, чем ацетилацетонаты.

Изучением методом экстракции водных растворов хлорида празеодима бензольным раствором тиноилфторацетона



установлено, что ион празеодима образует внутрикомплексную соль состава

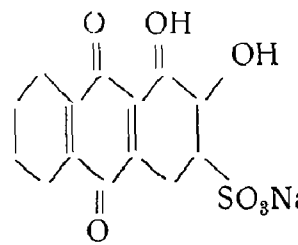


которая находится в бензоле [40, 43, 50]. Надо полагать, что подобные соединения образуют остальные р. з. ионы, что подтверждается рядом работ по экстракционному разделению р. з. элементов [116, 117]. Следует также отметить, что замещение в метильной группе ацетилацетона водорода фтором повышает растворимость соединения в органических растворителях, следовательно, гексафтороацетилацетонаты будут более растворимы, чем трифторацетонаты [43, 49].

Изучение спектров поглощения растворов ацетилацетонатов празеодима, неодима, самария, эрбия и гольмия в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, метиловом, этиловом и нормальном бутиловом спиртах, ацетоне и толуоле [108] показало, что эти растворы сильно поглощают свет в области 2740 А. В результате комплексообразования это поглощение особенно усилено в случае ацетилацетоната эрбия. В области 3600 Å при комплексообразовании наблюдается смещение максимума поглощения по сравнению с простыми солями р. з. элементов. Кроме того, образование ацетилацетонатов сопровождается расщеплением основных полос поглощения, которое усиливается в растворителях с низкой диэлектрической постоянной. Эти изменения связаны, вероятно, с воздействием электрических полей анионных групп на 4f-электроны р. з. ионов. В результате комплексообразования затрагиваются, по-видимому, отдельные электронные переходы 4f-электронов, так как у ацетилацетонатов р. з. ионов подвергаются изменениям не все, а лишь некоторые полосы поглощения.

Кривые термолиза оксихинолятов иттрия, лантана, церия (3), празеодима, неодима, самария и гадолиния сходны и состоят из трех участков: первый участок соответствует потере в весе около 1% и приходится на область температур 250—300°С, второй относится к окислению органической части вещества и протекает при 350—525°С и, наконец, третий участок находится в области температур 700—800° и связан с полным разрушением соединений до окислов [115].

Комплексные соединения ализарина S



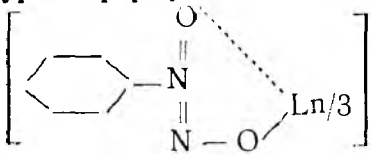
с р. з. ионами и ионом иттрия образуются при соотношении центрального иона к адденду 1:1 в водно-ацетоновом растворе. Для комплексного соединения лантана характерен максимум поглощения при 520 мμ, а для соединения иттрия—при 510 мμ. В буферном 2*N* растворе уксусной кислоты и ацетата аммония реакция с ализарином S очень чувствительна за счет образующихся интенсивно окрашенных лаков [43, 112, 113, 149].

в) Внутрикомплексные соли с нитрозной побочной связью.

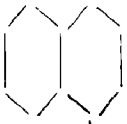
К этому классу соединений относятся купферонаты и неокупферонаты р. з. элементов [40]:

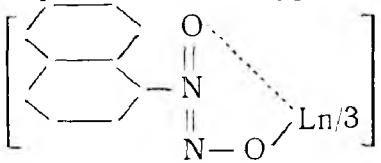
Купферон с р. з. ионами дает труднорастворимые в воде и органических растворителях комплексы. $O=N=NONH_4$

Они предложены для количественного выделения р. з. элементов из раствора. Изучение экстракции купферонатов лантана и самария хлороформом и метилизобутилкетоном показало, что они извлекаются лучше метилизобутилкетоном, чем хлороформом, максимальная степень извлечения метилизобутилкетоном соответственно равна 80 и 90%. Показатель концентрации адденда при максимальном извлечении для купферона La равен 3, для купферона самария — 4[64,66]. Надо полагать, что этим соединениям соответствует структурная формула



где р. з. ион связан главной связью с кислородом гидроксильной группы и побочной связью с кислородом нитрилогруппы. Наиболее подробно для этих комплексов изучено термическое поведение. Установлено, что кривые термолиза купферонатов лантана, празеодима, неодима и самария имеют одинаковый характер [67] с промежуточными плато при 150—180, 280—290 и 450—600°. Эти плато на кривых термолиза не соответствуют стехиометрическому разложению соединений, а относятся к разлагающейся смеси продуктов. На кривых термолиза купферонатов церия (3) и иттрия промежуточных плато нет, и для этих соединений наблюдается разложение сразу до окислов. Купферонаты церия (4) и гадолиния мало устойчивы и начинают разлагаться уже при комнатной температуре.

Неокупферон  с р. з. ионами образует аналогичные купферонатам соединения—неокупферонаты, которым, вероятно, может быть приписана структура $O=N=N-ONH_4$

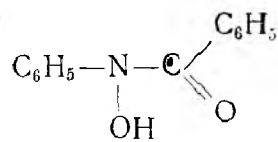


Неокупферонаты, как и купферонаты, более подробно изучены с термической стороны [65]. Все они начинают разлагаться при 80°С и превращаются в окислы при различных температурах: соединение лантана при температуре выше 605°, церия (3) выше 460°, церия (4) выше 488°, празеодима выше 648°, неодима выше 750°, самария выше 660°, гадолиния выше 490° и иттрия выше 523°С.

Кривые термолиза для неокупферонатов лантана, празеодима, несдима, самария очень сходны и образуют первый тип кривых, второго типа кривые термолиза имеют неокупферонаты иттрия и гадолиния, наконец, кривые пиролиза неокупферонатов церия (3) и церия (4) составляют третий тип кривых, которые отличаются от кривых как первого, так и второго типа.

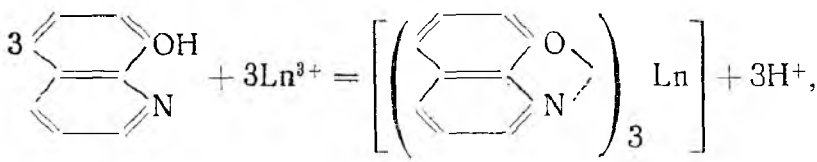
При температуре 80° разложение приводит к потере веса, которая соответствует 1 мол. воды. Однако анализом установлено, что неокупферонаты легких р. з. элементов кристаллизационной воды не содержат. Это вызывает предположение, что при термолизе происходит внутримолекулярная перегруппировка, которая приводит к отщеплению одной молекулы воды. Соединения, которые образуются после отщепления одной молекулы воды, устойчивы у легких р. з. элементов до 260°. Соединения иттрия, гадолиния и церия менее устойчивы и разлагаются при 210—220°, причем состав промежуточных соединений не отвечает каким-либо стехиометрическим соотношениям.

Терентьева [43] указывает, что для р. з. элементов хорошими аддендами должны быть гидроксамовые кислоты, например, N-фенил-бензогидроксамовая кислота



является хорошим комплексообразующим аддендом для лантана.

г) Внутрикомплексные соли с азотгетероциклической побочной связью. Представителями этого класса соединений являются комплексные соединения р. з. ионов с оксином (8-оксихинолином) и его производными. Образование их протекает по уравнению



где Ln—La, Ce^{3+}, Pr. Nd. Pm. Sm, Y, Sc [40, 43, 55—59].

Они хорошо извлекаются из водных растворов органическими растворителями, например, хлороформом, метилизобутилкетоном

(гексоном), что является, пожалуй, основным показателем их внутрикомплексной природы. Понижение pH извлечения органическими растворителями из водных растворов (например, для неодима pH извлечения равен 9,4, а для эрбия — 8,3) показывает, что прочность оксинатов возрастает с уменьшением радиуса р. з. иона.

Максимумы светопоглощения растворов оксихинолятов церия (3) и церия (4) находятся соответственно при 395 и 495 мμ. Это свойство оксихинолятов предлагается для использования при определении микрограммных количеств церия [111]. Сравнительное изучение экстракции оксихинолятов лантана и самария хлороформом и метилизобутилкетоном указывает, что извлечение лучше протекает при экстракции хлороформом, показатель концентрации адденда (pA) для оксихинолята лантана соответствует 5,5, для оксихинолята самария — 6. Таким образом уменьшение радиуса р. з. иона приводит к улучшению экстракции [66].

Появление в цикле оксина заместителя водорода в разных положениях отражается на устойчивости комплексов (см. стр. 557), видимо за счет влияния заместителей на прочность связи иона с азотом или кислородом. Выяснение влияния различных заместителей в цикле оксина на прочность связи р. з. иона с кислородом и азотом может быть одним из дальнейших многообещающих исследований в этом направлении.

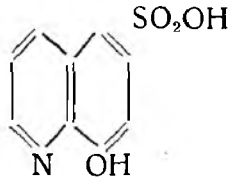
Из производных оксина наиболее изучены комплексные соединения лантана, церия (3), празеодима, неодима, самария, иттрия и скандия с 5,7-дихлор-(II), 5,7-дибром-(III), 5,7-дийод-(IV) и 2-метил и 2-метил-8-оксихинолином (V), которые получаются как оксинаты (I) при определенных pH раствора [60—62].

При прибавлении 2-метил-8-оксихинолина к раствору хлорида церия (3) при pH 7—8 образуется жёлто-коричневый осадок, который устойчив только в атмосфере азота. На воздухе осадок темнеет и в течение 1 мин. превращается за счет окисления кислородом в пурпурового цвета соединение состава $Ce(C_{10}H_8NO)_4$, которое быстро разлагается при растворении в 2 *N* уксусной кислоте и медленно, будучи растворено в хлороформе. Спектр поглощения в хлороформе имеет размытый максимум при 485 мμ [114].

Термографическим изучением установлено, что начало разложения их находится в пределах 65—125°C, причем термическая устойчивость этих комплексов уменьшается в следующей последовательности: (I) ≥ (II) ≥ (IV) > (III) > (V). Таким образом, введение в качестве заместителей двух атомов галогена приводит к уменьшению термической устойчивости и тем больше, чем тяжелее галоген. Особенно сильно снижает термическую устойчивость комплексов введение метильной группы в метаположение по отношению к азоту. Для одинаковых соединений термическая устойчивость изменяется по ряду: La > Ce > Pr > Nd > Sm > Y, исключая

случаи со II и IV, для которых комплексы с иттрием более термически устойчивы, чем с самарием. Превращение комплексов в окислы происходит в интервале температур 395—805° в порядке III, I, II, IV. Наиболее низкой температурой превращения комплекса в окисел обладает соединение церия и наиболее высокой — соединения лантана.

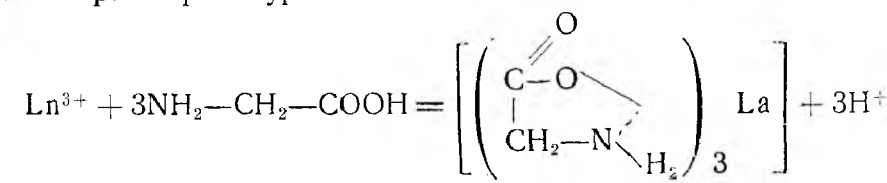
Довольно подробно изучены в последнее время [63, 69] комплексы ионов лантана, церия (3), празеодима, неодима, самария, гадолиния и эрбия с 8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой



Потенциометрическим методом определены при 25, 32,3 и 40°С и различных ионных силах значения последовательных ступенчатых констант стабильности, из которых рассчитаны значения $\lg K$, изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии для $\mu=0$ и 25°С. Все данные помещены в табл. 69. Если выразить графически зависимость $\lg K_1 = f\left(\frac{z^2}{r}\right)$, где z — заряд р. з. иона и r — его ионный радиус, то все точки ложатся на прямую линию, которая аналогична прямой такой же зависимости для комплексов щелочноземельных элементов (точки для комплексов с ковалентной связью ложатся обычно высоко). Это может быть свидетельством о наличии ионного характера связи между р. з. ионом и аддендом в данных соединениях. Величины K в большей степени зависят от $\Delta°S$, чем от $\Delta°H$. Это указывает на то, что в данных комплексных соединениях связь р. з. иона с аддендом осуществляется через атом кислорода и поэтому их не следует, пожалуй, относить к классу соединений с азотгетероциклической побочной связью и правильнее бы рассматривать при комплексных соединениях с гидроксильной побочной связью.

д) Внутрикомплексные соли с аминной побочной связью.

К этому классу внутрикомплексных солей относятся соединения р. з. ионов с аминокислотами. Простейший представитель аминокислот — аминоуксусная кислота (гликоколь) реагирует с р. з. ионами в растворе по уравнению



образуя внутрикомплексную соль. Растворы этой соли не выделяют гидроокиси лантанида при прибавлении раствора аммиака [43].

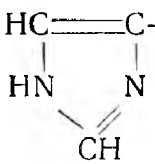
-аминопропионовая кислота (α-аланин) действует так же, как аминоуксусная кислота, однако константы стабильности ее комплексов немного выше, чем константы стабильности комплексов аминоуксусной кислоты (табл. 70), исключая иттрий, для которого константа стабильности аминопропионата ниже, чем аминоацетата.

Таблица 70

Показатели констант стабильности глицинатов, аланинатов некоторых р. з. элементов [70, 71]

Р. з. ион	Глицинат	Аланинат	Р. з. ион	Глицинат	Аланинат
Y	12,5	12,0	Gd	11,9	12,0
La	11,2	11,6	Dy	12,2	12,5
Pm	11,5	11,9	Er	12,7	13,2
Sm	11,7	12,0	Yb	13,0	13,9

Несмотря на значительное утяжеление молекулы гистидина



по сравнению с гликоколем, он, как

и гликоколь, способен реагировать с гидроокисями р. з. элементов в нейтральных или щелочных растворах с образованием комплексов. Если эти растворы, как и при действии растворов гликоколя, получены так, что отфильтрован избыток гидроокиси, то при осаждении щавелевой кислотой сперва выпадают оксалаты тяжелых р. з. элементов. При растворении же гидроокисей в избытке раствора гистидина или гликоколя из раствора в первую очередь будет осаждаться оксалат лантана, а за ним в порядке возрастания порядкового номера все остальные.

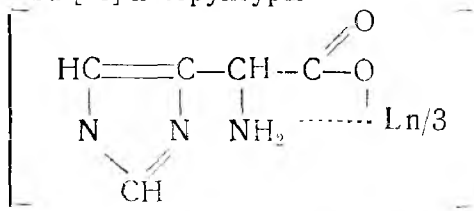
В первом случае связывающими атомами в аддендах являются кислород карбонильной группы и азот аминогруппы, во-втором — только кислороды карбонильных групп, число которых должно быть в комплексном ядре больше трех. Такое поведение р. з. ионов в растворах аминокислот, вероятно, зависит от числа координированных аддендов около центрального иона и, следовательно, с наличием различной координации. Однако это предположение должно быть подтверждено дополнительными исследованиями, тем более, что оно нашло возражение со стороны некоторых исследователей [2, 43].

Таблица 69

Константы стабильности и рассчитанные термодинамические характеристики образования комплексов р. з. ионов с 8—оксихинолинат-сульфоновой кислотой [63].

Р. з. ион	Температура, °С	При ионной силе: 0												0,138			0,270			0,414		
		pK_n			$-\Delta^\circ F$, ккал./мол.			$-\Delta^\circ H$, ккал./мол.			$\Delta^\circ S$, кал/град.мол.			pK_n			pK_n			pK_n		
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
La^{3+}	25	5,63	4,5	3,7	7,7	6,1	5,0±0,1	2,4±2,8	4,2±3,8	4,5±6,2	18±9	6±13	2±21	5,42	4,47	3,52	5,36	4,57	3,73	5,25	4,49	3,72
	32,3													5,44	4,47	3,50	5,28	4,46	3,64	5,13	4,41	3,68
	40													5,47	4,48	3,58	5,24	4,29	3,33	5,07	4,32	3,59
Ce^{3+}	25	6,05	5,0	3,9	8,2	6,8	15,4±0,1	7,3±2,8	4,2±4	4,6±3	15±9	9±13	3±10	5,90	4,90	3,90	5,67	4,81	3,95	5,47	4,69	3,92
	32,3													5,82	4,85	3,88	5,59	4,76	3,89	5,53	4,76	3,97
	40													5,75	4,80	3,85	5,50	4,53	3,73	5,40	4,63	3,86
Pr^{3+}	25	6,17	5,20	4,3	8,4	7,1	5,9±0,1	3,4±2,5	2,8±2,5	4,8±7,7	17±8	14±8	14±15	6,02	5,12	4,20	5,91	5,12	4,33	5,65	4,98	4,29
	32,3													6,0	5,14	4,28	5,76	4,97	4,23	5,68	4,96	4,24
	40													5,90	5,01	4,11	5,74	4,90	4,06	5,65	4,95	4,25
Nd^{3+}	25	63	5,30	4,4	8,6	7,2	6,0	3±3,2	2,8±3,4	2,8±3	19±10	15±11	11±10	6,07	5,19	4,32	5,98	5,22	4,48	5,78	5,11	4,44
	32,3													6,12	5,28	4,42	5,80	5,09	4,39	5,70	5,06	4,42
	40													6,02	5,18	4,34	5,79	5,01	4,23	5,71	4,04	4,37
Sm^{3+}	25	6,58	5,70	4,76	9	7,8	6,49	2,9±2,5	3,6±2,5	3,8±1,6	20±8	14±8	9±5	641	5,58	4,79	6,28	5,54	4,80	6,11	5,42	4,73
	32,3													640	5,58	4,76	6,16	5,45	4,69	6,02	5,34	4,69
	40													6,33	5,50	4,69	6,10	5,31	4,58	6,06	5,35	4,65
Gd^{3+}	25	6,64	5,73	4,9	9,1	7,82	6,7	3,5±2,3	4,3±1,9	4,7±2,8	19±8	12±6	7±9	6,50	5,69	4,89	6,35	5,63	4,89	6,25	5,59	4,92
	32,3													6,49	5,59	4,89	6,23	5,52	4,83	6,14	5,51	4,82
	40													6,38	5,57	4,77	6,22	5,43	4,64	6,13	5,46	4,79
Er^{3+}	25	7,16	6,18	5,22	9,8	8,4	7,1	5,4±2,5	5,7±2,5	5,6±2,7	15±8	9±9	5±9	7,05	6,15	5,25	6,72	5,96	5,22	6,63	5,90	5,17
	32,3													6,88	6,00	5,14	6,57	5,86	5,13	6,47	5,80	5,13
	40													6,76	5,87	4,99	6,63	5,77	4,96	6,49	5,77	5,10

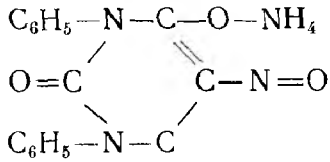
Р. з. ионы образуют с гистидином соединение, выделенное в твердом виде, состава [71] и структуры



Для моноаминодикарбоновых и диаминодикарбоновых кислот качественно обнаружена склонность к образованию комплексных соединений. При действии реактивов осадителей установлено, что утяжеление молекулы моноаминодикарбоновой кислоты приводит к уменьшению устойчивости комплекса [43]: аспаргиновая кислота $HOOC—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ дает более устойчивые комплексы, чем α-глутаминовая кислота $HOOC—CH(NH_2)—(CH_2)—COOH$. В твердом виде выделены: соединение с цистином $Ln_2(C_6H_{10}O_4N_2S_2)_3$ в виде моноклинных розеток, с глутаминовой кислотой $Ln_2(C_5H_7O_4N)_3$; пластинки ромбической формы, с аспаргиновой кислотой $Ln_2(C_4H_5O_4N)_3$ — моноклинные призмы.

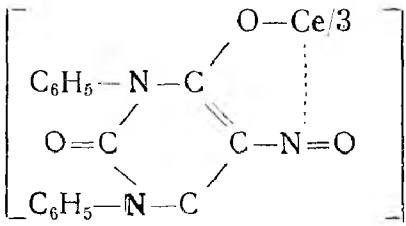
Утяжеление молекулы аминокарбоновых кислот, особенно за счет ароматических привесков также снижает устойчивость комплексов. Так, даже первая из ароматических аминокислот — антраниловая кислота образует с р. з. ионами объемистые осадки, которые трудно растворяются в избытке осадителя. Осадки р. з. соединений с аммонийной солью фенилантраниловой кислоты в избытке реактива не растворяются [43].

При взаимодействии концентрированного водного раствора церосоли с насыщенным раствором аммонийной соли дифенилвиолуровой кислоты



получается кристаллическое желто-коричневое соединение, температура разложения которого выше 290° и максимум абсорбции в ацетоне соответствует 450 мμ [72].

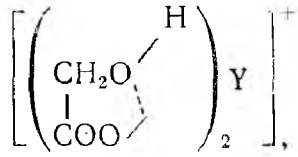
Соединение имеет состав $Ce(ДФВ)_3$, где ДФВ дифенилвиолурат-ион, относится к внутрикомплексным соединениям со структурой [43]



Наличие побочной связи между церием и азотом в этом соединении следует подтвердить экспериментально, вполне возможно, что побочная связь в соединении осуществляется через кислород нитрозо-группы.

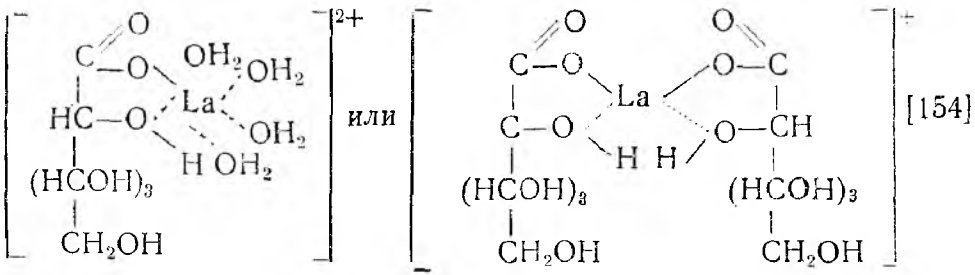
2. Внутрикомплексные катионы

Р. з. ионы склонны к образованию внутрикомплексных катионов со многими аддендами. Так, недавно [30] показано, что молочная кислота с иттрием образует комплексный катион



константа стабильности которого равна $9{,}0 \cdot 10^5$ и pK 5,95.

Потенциометрическим титрованием, измерением электропроводности и переноса ионов показано, что в кислых растворах иона лантана триоксиглутаровая кислота образует комплексный катион $[(HOOC\cdot(CHOH)_3\cdot COO)\ La(H_2O)]^{2+}$ или $[(OOC\cdot(CHOH)_3\cdot COO)\ La\ (H_2O)m]^{+}$ [32], глюконовая кислота в кислой среде при различных соотношениях центрального атома — иона лантана и адденда —



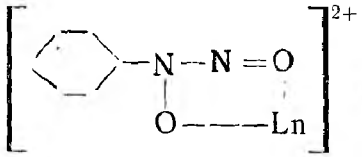
[154]

Дальнейшие исследования в области комплексных соединений р. з. элементов расширят наши знания о внутрикомплексных катионах, которые содержатся в растворах при определенных pH раствора.

Несколько более изучены внутрикомплексные катионы многих р. з. элементов с дикетонами: ацетилацетоном и бензилацетоном. Как ацетилацетон (Acac), так и бензилацетон (Bz) образуют соединения типа $Ln\,Acac_2^+$, $Ln\,Acac^{2+}$, $Ln\,Bz_2^+$ и $Ln\,Bz^{2+}$, константы стабильности которых представлены в т. 1 стр. 392, табл. 128 [51—53]. Сравнение устойчивости ацетилацетонатных внутрикомплексных катионов с бензоилацетонатными показывает, что первые менее устойчивы, чем последние.

Методами кондуктометрического и высокочастотного титрования [68] установлено образование между ионами лантана, церия,

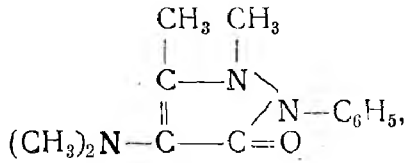
празеодима, неодима и самария и купфероном внутрикомплексного соединения катионного типа с содержанием одной молекулы купферона



В 50 %-ном воднодиоксановом растворе установлено взаимодействие р. з. ионов с оксином (Ox) с образованием соединений состава $[LnOx]^{2+}$ [171]. В то же время методом экстракции при использовании радиоактивного изотопа Y^{90} показано, что около иона иттрия при pH 8,6—8,8 координируется две молекулы оксина, т. е. в растворе присутствует катион $[YOx]^{+}$ [57].

Подробно охарактеризованы внутрикомплексные катионы р. з. ионов и 8-оксихинолин-5-сульфоновой кислоты, устойчивость которых выше устойчивости внутрикомплексных катионов оксинатов (см. табл. 69). Повышение устойчивости, вероятно, связано с тем, что координация в комплексах с 8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой осуществляется за счет кислородов гидроксильной и сульфогруппы.

Внутрикомплексные катионы с зарядом, равным трем, образуют р. з. ионы с пирамидоном (*N*-диметилантипирином) [40]

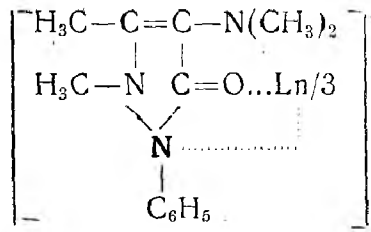


по уравнению реакции

$$Ln X_3 + 3C_{13}H_{17}ON_3 = [Ln(C_{13}H_{17}ON_3)_3]X_3$$

где Ln—La, Ce, Pr, Nd, Er, Y, а X—Cl^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, $[Cr(CNS)_6]^{3-}/_3$, $[Hg(CNS)_4]^{2-}/_3$.

Характерное координационное число шесть для р. з. ионов здесь насыщается тремя молекулами пирамидона. Таким образом, каждая молекула пирамидона имеет координационную емкость, равную двум, и структура комплексного катиона может быть представлена следующим образом [46]



Водные растворы хлоридов, нитратов, хлоратов и иодидов комплексных катионов р. з. ионов с пирамидоном взаимодействуют с растворами сульфатов и оксалатов, при этом разрушается внутренняя сфера комплексов и образуются труднорастворимые сульфаты и оксалаты.

Если на водные растворы пирамидоновых комплексов действовать растворами гексароданохромиата калия [40, 43] или тетрароданомеркуроата аммония [40, 73], то выпадают осадки, хотя и разрушения внутренней сферы комплекса не происходит. Реакции, происходящие при этом, могут быть представлены следующими уравнениями

$$[Ln(C_{13}H_{17}ON_3)_3]X_3 + K_3[Cr(CNS)_6] = [Ln(C_{13}H_{17}ON_3)_3][Cr(CNS)_6] + 3KX$$

и

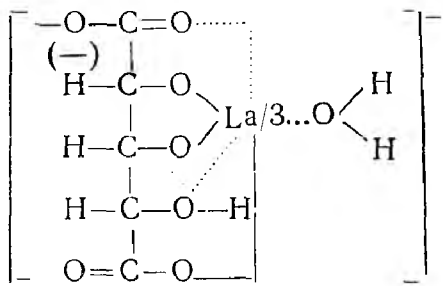
$$2[Ln(C_{13}H_{17}ON_3)_3]X_3 + 3(NH_4)_2[Hg(CNS)_4] = [Ln(C_{13}H_{17}ON_3)_3]_2[Hg(CNS)_4]_3 + 6NH_4X.$$

Попытки осуществить такого типа реакции с рядом других роданидов тяжелых металлов и $K_3[Fe(CN)_6]$ оказались безуспешными.

3. Внутрикомплексные анионы (клешневидные ацидокомплексы)

а) Внутрикомплексные анионы с оксиполикарбоновыми остатками. Яркими представителями этого класса соединений являются соединения триоксиглутаровой [32] возможно винной, лимонной и других моноокиси- и полиоксиполикарбоновых кислот.

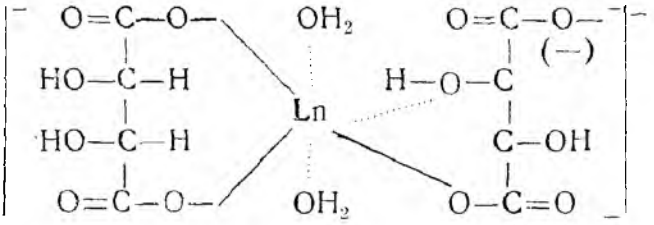
Триоксиглутаровая кислота в щелочных растворах с хлоридом лантана образует ацидокомплекс состава $[(OOC(CHO)_2{:}{:}CHOH.COO)La{:}H_2O]$, структура которого может быть представлена следующим образом



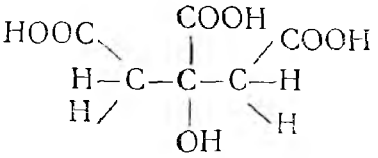
Соль натрия $Na[LaC_5H_4O_7]$ получена добавлением едкого натрия к смеси растворов триоксиглутаровой кислоты и триоксиглутарата лантана $La_2(C_5H_6O_7)_3$ (см. стр. 755) соотношения 3:1 до

растворения образующегося сначала осадка и затем равное по объему количество метилового спирта. Образующийся при прибавлении метилового спирта аморфный осадок промывают водой, метиловым спиртом и сушат при 105°. Маточный раствор имел pH раствора 12,7. Соль хорошо растворима в воде [32].

Винная кислота образует с р. з. ионами ацидокомплексы типа $[Ln(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2]H$, хотя следует предупредить, что это соединение и его натриевая соль выделены только для церия [40]. Структура соединения, если принять координационное число р. з. ионов равным шести, может быть изображена следующим образом



Лимонная кислота



сочетает три карбоксильные и одну гидроксильную группы, это сочетание особенно сильно отражается на ее (как адденда) комплексообразующие свойства. При действии лимонной кислоты на растворы солей р. з. элементов заметных изменений не происходит. Если в растворе имеется достаточный избыток лимонной кислоты, осадков не появляется при прибавлении щелочи, и р. з. ионы не обнаруживаются с помощью обычных для них осадителей и даже такого осадителя, как фтор-ион.

Процесс образования ацидокомплекса протекает в две стадии: сначала образуется труднорастворимая в воде внутрикомплексная соль

$$Me_3C_6H_5O_7 + LnCl_3 = LnC_6H_5O_7 + 3MeCl,$$

затем эта соль растворяется в избытке раствора цитрата с образованием ацидокомплекса

$$LnC_6H_5O_7 + Me_3C_6H_5O_7 = Me_3[Ln(C_6H_5O_7)_2]$$

или суммарно этот процесс можно выразить уравнением

$$LnCl_3 + 2H_3C_6H_5O_7 = H_3[Ln(C_6H_5O_7)_2] + 3HCl\ [47].$$

Получение и свойства отдельных ацидокомплексов лимонной кислоты с р. з. ионами нами описаны в т. 1, на стр. 471—476 [40]. Существование внутренней сферы $[Ln(C_6H_5O_7)_2]^{3-}$ доказано различными методами. Прежде всего при полярографическом исследовании растворов цитратных ацидокомплексов показано, что полуволна, характерная для р. з. элемента, не обнаруживается. Это указывает на значительную прочность внутренней сферы комплекса. При пропускании нейтральных растворов ацидокомплекса через катионообменную колонку комплексный ион не поглощается. Особенно наглядно наличие в растворе ацидокомплекса подтверждается при пропускании постоянного тока через раствор цитратного ацидокомплекса. В этом случае в анодном пространстве выпадает простой цитрат р. з. иона. Это свидетельствует о том, что р. з. ион входит в отрицательную напряженную сферу, которая под влиянием электрического тока направляется к аноду, где распадается с образованием простого цитрата.

Р. з. ион в цитратных ацидокомплексах проявляет координационное число шесть, лимонная кислота в комплексах проявляет координационную емкость, равную трем.

Кроме довольно простого ацидоцитратного комплекса, который указан выше, в литературе имеются указания на образование церием (3) ряда других более сложных комплексов, которые не распространены на другие р. з. элементы (см. т. 1, стр. 474—476 [40]).

На прочность ацидоцитратных комплексов влияет радиус р. з. иона. По последовательности поглощения на катионитах при определенном pH р. з. ионы могут быть расположены в ряд (см. стр. 271—287, 723)

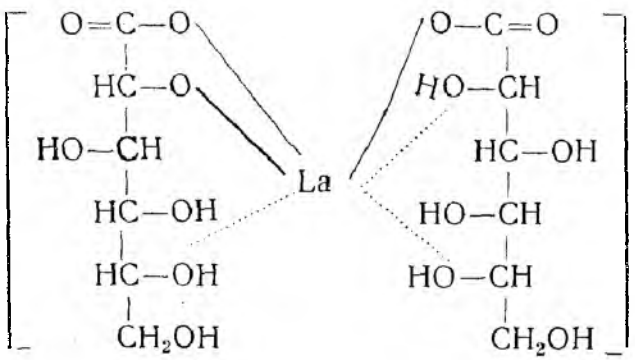
$$La > Ce > Pr > .... > Dy > Y > Ho ... > Cp,$$

который совпадает с рядом уменьшения радиусов р. з. ионов. На основании этого можно утверждать, что прочность ацидоцитратных комплексов увеличивается с уменьшением ионного радиуса р. з. иона.

Подробное исследование цитратных комплексов иттербия проведено Сенявиным и Сорочан [74], которыми установлено, что при отношении Yb^{3+} к цитрат-иону в растворе, равном двум (при pH 6), трем (при pH 5) и четырем (при pH 4), иттербий связан в ацидокомплексы, центральный атом которых не координирует ионы $HCit^{2-}$ (Cit — цитрат-ион) и H_2Cit^--комплекс состава $[Yb(HCit)_3]^{3-}$ образуется только при pH 4 при большом избытке лимонной кислоты. Основными комплексами в растворах являются $[Yb(Cit)_2]^{3-}$ и $[YbH\ Cit_2]^{2-}$. Эти авторы допускают существование при pH 6 только комплекса $[Yb(Cit)_2]^{3-}$ при изменении отношения цитрат-иона к иону иттербия от 1,5 до 2,5, причем константа стабильности этого комплекса изменяется от $1{,}4 \cdot 10^8$ до $0{,}7 \cdot 10^8$. На основании изменения значений констант стабильности в области

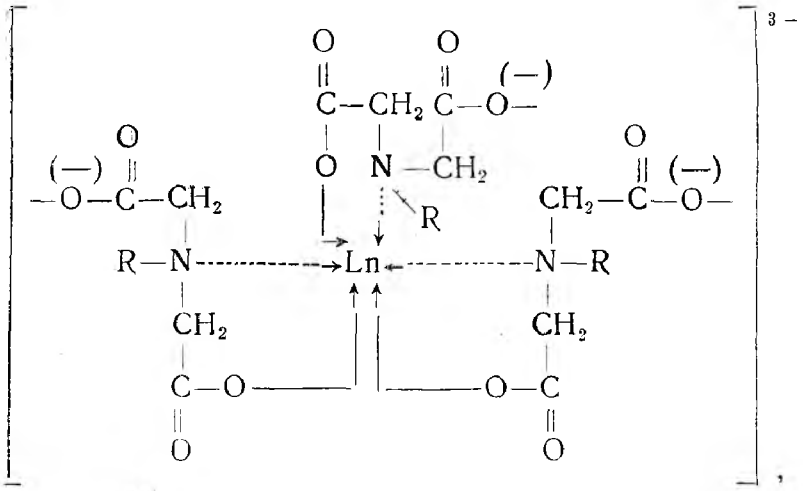
pH 5—6 они предполагают образование оксикомплексов и продуктов замещения водорода гидроксильной группы в цитрат-ионе иттербием. В этой области pH при малых концентрациях цитрат-иона они допускают образование комплексов $[YbOHCit]$, $[Yb(OH)_3Cit]^{3-}$ и $[YbCit]^-$, для которых константы стабильности имеют порядок величин соответственно 10^{16}, 10^{36} и 10^8.

Глюконовая кислота при pH выше 9,5 дает ацидокомплексы состава $Na[LaA_2]$ при соотношении иона лантана и глюконовой кислоты 1:2, которому Фиалков и Костромина [154] приписывают строение



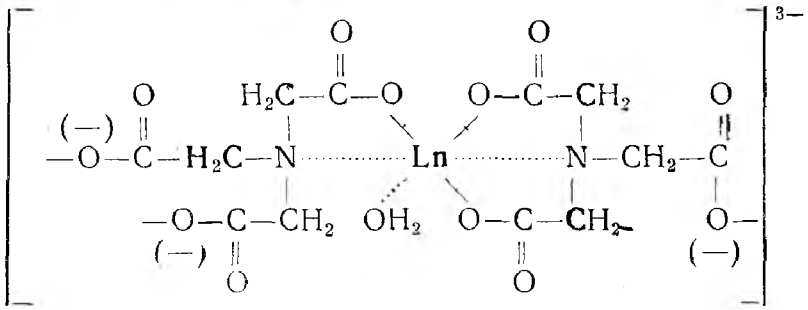
Внутрикомплексные анионы с аминополиуксусными остатками. Этот класс соединений наиболее изучен. В качестве аддендов выступают аминополикислоты, в составе молекулы которых на один атом азота приходится больше, чем одна группа — CH_2COOH. Аминополиуксусные кислоты и их соли получили название «комплексоны». Уже в самом начале исследования этого класса соединений р. з. элементов была отмечена более значительная их прочность, чем внутрикомплексных соединений с аминокислотами [75, 76] (сравни табл. 70 и 71). В литературе указывается на комплексообразование между отдельными р. з. ионами и следующими ди-, три-, тетра-, пента-уксусными аминокислотами: гидразиндиуксусной, бензилиминодиуксусной, о-карбоксиамин-N, N-диуксусной [77], урамил-N, N-диуксусной [78], 3-окси-4-карбокси-анилин-N-диуксусной, бензгидрил-амин-N-диуксусной [93], 1,2-диоксиантрахиноил-3-метиламин-N,N-диуксусной [90], нитрилотриуксусной [78, 79] N-оксиэтилендиаминтриуксусной [91], этилендиаминтетрауксусной [81—86, 88] циклогександиаминтетрауксусной [88], о-диаминциклогексантетрауксусной, о-фенилдиаминтетрауксусной, N-окси-диэтилендиаминтетрауксусной, диокситриэтилендиаминтетрауксусной [92], гексаметилендиаминтетрауксусной [89, 93] и диэтилентриаминпентауксусной [87, 92].

Аминдикарбоновые кислоты образуют ацидокомплексы состава $[LnA_3]^{3-}$ (A = адденд кислотного остатка аминдикарбоновой кислоты, которым соответствует следующее строение:



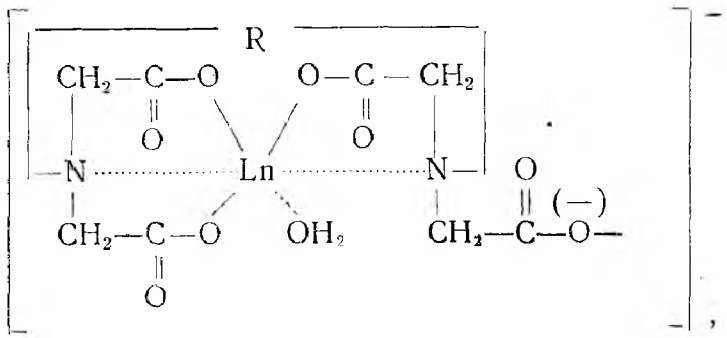
где радикал R—H, NH_2—, органический радикал и прочие группы.

Для аминотриуксусных кислот характерен состав ацидокомплексных ионов $[LnA_2...OH_2]^{3-}$ следующего строения



или вместо побочных связей с азотом с побочными связями от карбонильного кислорода карбоксильной группы (см. т. 1, стр. 411 [40]).

Аминотетрауксусные кислоты с р. з. ионами дают ацидокомплексные ионы [LnA ... H_2O] следующей структуры



где R— органическая часть вещества, связанная с азотом.

Константы стабильности комплексов р. з. ионов с аминополиуксусными кислотами

Р. з. ион	НДА*)				Trilo**)		Edta***)				ДЦГТА****)	ГЕДТА*****)	
	Потенциометрическим методом [78]				Полярографич. методом [96]	[70]	Потенциомет. методом [85]	Полярографич. методом [85]	Потенциометрич. методом [98]	Потенц. и полярограф. метод. [97]	Потенц. и полярограф. методами	Потенциом. методом [91]	Полярограф. методом [91]
	pK_1	pK_2	pK_3	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK
Sc^{3+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,1	—	—	—
Y^{3+}	4,1	3,1	0,1	7,2	11,41	14,9	17,38	17,56	18,0	18,09	19,15	14,49	14,8
La^{3+}	3,8	2,8	0,1	6,6	10,37	10,05	14,72	15,95	15,30	15,50	16,26	13,22	—
Ce^{3+}	—	—	—	—	10,70	—	15,39	15,6	16,05	15,98	16,76	14,08	—
Pr^{3+}	—	—	—	—	10,88	11,7	15,75	15,8	16,55	16,40	17,31	14,30	—
Nd^{3+}	—	—	—	—	11,06	—	16,06	16,0	16,75	16,61	17,68	14,71	—
Pm^{3+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm^{3+}	4,1	2,9	0,1	7,1	11,33	12,4	15,55	16,3	17,2	17,4	18,38	15,15	15,3
Eu^{3+}	—	—	—	—	11,43	—	16,69	16,5	—	17,35	18,62	15,21	—
Gd^{3+}	—	—	—	—	11,62	12,7	16,70	16,6	17,2	17,37	18,77	15,10	15,4
Tb^{3+}	—	—	—	—	—	—	17,25	17,38	—	17,93	19,50	15,10	—
Dy^{3+}	—	—	—	—	11,55	13,9	17,57	17,75	17,75	18,30	19,69	15,08	15,3
Ho^{3+}	—	—	—	—	—	—	17,67	18,31	—	—	—	15,06	15,4
Er^{3+}	—	—	—	—	—	15,2	17,98	18,55	18,15	18,85	20,68	15,17	15,4
Tu^{3+}	—	—	—	—	—	—	18,59	19,07	—	19,32	20,96	15,38	15,5
Yb^{3+}	4,5	3,2	0,1	7,8	12,08	16,0	18,68	19,39	18,70	19,51	21,12	15,64	15,8
Cp^{3+}	—	—	—	—	—	—	19,06	19,65	—	19,83	21,51	15,78	16,0

*) Гидразиндиуксусная кислота
**) Нитрилотриуксусная кислота
***) Этилендиаминтетрауксусная кислота
****) 1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота
*****) Гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота

Порядок величины показателя константы стабильности (pK) ацидокомплексов р. з. ионов с амино- и аминополиуксусными кислотами изменяется в зависимости от размеров и структуры органических радикалов, связанных с азотом амино-полиуксуснокислой группы, для имино- и аминодиуксуснокислых соединений в пределах 6—8, для аминотриуксуснокислых соединений в пределах 10—14, для аминотетрауксуснокислых соединений в пределах 15—21 и, наконец, для аминопентауксуснокислых соединений из-за усиления стерических затруднений он остается на уровне аминотетрауксуснокислых соединений. Это наглядно демонстрируется значениями констант стабильности, которые помещены в табл. 71. и сравнением значений следующих констант стабильности и ионной магнитной восприимчивости ацидокомплексов неодима аминотетра- и аминопентауксусных кислот, помещенных в табл. 72.

Уменьшение ионной магнитной восприимчивости комплексов может быть объяснено частичной компенсацией парамагнетизма непарных 4 f-электронов за счет образования ковалентных связей неподеленными парами электронов атомов азота амина. Для комплексов с этилендиаминтетрауксусной, ортодиаминциклогексантетрауксусной, диэтилентриаминпентауксусной и ортофенилендиаминтетрауксусной кислотами величина ионной магнитной восприимчивости линейно уменьшается с ростом pK комплекса. Резкое отступление от этой закономерности у комплексов с оксидиэтилендиаминтетрауксусной и диокситриэтилендиаминтетрауксусной кислот объясняется дополнительной компенсацией парамагнетизма иона неодима неподеленной парой электронов атома кислорода эфира, это влияние на величину естественно очень незначительно по стерическим причинам [109].

Наличие спиртовой группы в молекуле аминополиуксусной кислоты повышает устойчивость ацидокомплексов на несколько порядков, что видно из сравнения (см. выше) показателя константы стабильности комплекса нитрилотриуксусной и гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты.

Наибольшее внимание исследователей уделено гидразиндиуксусной кислоте, как представителю ряда аминодиуксусных кислот. Она была использована в качестве элюанта для выделения лантана из смеси р. з. элементов [77]. Показано [78], что гидразиндиуксусная кислота сокращенно НДА образует устойчивые комплексы с р. з. ионами при соотношении Ln:НДА=1:3.

Спектрофотометрические исследования показывают [78], что абсорбционные спектры комплексов НДА с неодимом сходны со спектрами комплексов этого элемента с этилендиаминтетрауксусной, циклогександиаминтетрауксусной, нитрилотриуксусной и другими аминополиуксусными кислотами [99]. Однако характерный для комплексов двух последних кислот внутренний эффект расщепления Штарка для полосы 576 мμ появляется только в щелочной среде. При pH<6 различие спектров растворов иона неодима

и комплекса мало заметно и только при pH 8,2 расщепление полосы 576 мμ отчетливо. Это позволяет сделать заключение, что при pH $\leqslant 6$ растворы комплексов иона неодима с НДА имеют присущий Nd^{3+} абсорбционный спектр, и при pH$>$6 появляются особенности в абсорбционном спектре, которые характерны для комплексов с «комплексонами». Таким образом, комплексы иона неодима с НДА в кислой области неустойчивы, однако они становятся стабильными в нейтральных или щелочных растворах.

Растворы гидразиндиацетата аммония и хлорида неодима при подкислении выделяют комплексную кислоту состава $H_3[Nd\ NH_2—N(CH_2COO)_2]_3.7H_2O$, которая легко растворяется в воде и водном растворе аммиака, но не перекристаллизовывается из этих растворов. Растворы с pH 6 не растворяют этого соединения [78]. В водных растворах, вероятно, существуют соли, производные от этой кислоты.

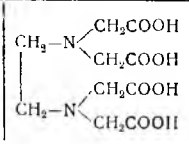
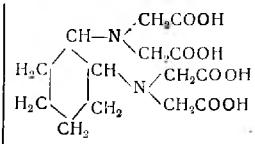
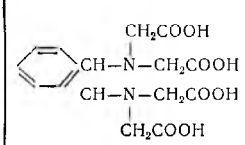
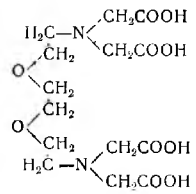
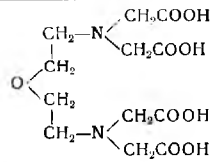
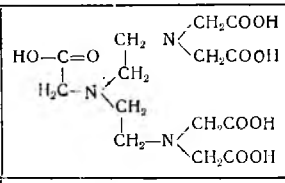
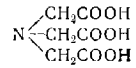
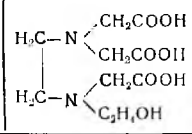
Если просмотреть данные табл. 71, то можно видеть, что устойчивость комплексов р. з. ионов с НДА возрастает по ряду р. з. элементов от лантана до иттербия.

Ацидокомплексы с нитрилотриуксусной кислотой известны в водных растворах главным образом в виде р. з. ион-динитрилотриацетоатов щелочного металла, так как при сливании их с водным раствором гексамин-кобальтинитратом выпадает осадок состава $[Co(NH_3)_6][Ln\{N(CH_2COO)_3\}_2]$. Константы стабильности этих комплексов в ряду лантанидов возрастают. По величине константы стабильности нитрилотриацетатного комплекса иттрий в ряду лантанидов занимает место около диспрозия, однако его место по величине константы стабильности ацидокомплекса с гидроксиэтилендиаминтриацетатом (см. табл. 71) в этом ряду находится между празеодимом и неодимом. При элюировании адсорбированных на ионообменной смоле р. з. ионов растворами гидроксоэтилэтилендиаминтриацетата иттрия содержится в промежуточной фракции между фракциями неодима и самария [91].

Следует отметить, что кривая изменения показателя констант стабильности ацидокомплексов гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты с р. з. ионами по ряду лантанидов проходит через максимум у европия и через минимум у гольмия. Такое явление не проявляется у других ацидокомплексов с аминополиуксусными кислотами, если не считать явления «гадолиниевого угла» [82], которое отмечено для ацидокомплексов с этилендиаминтетрауксусной (Edta) и 1,2—диаминциклогексантетрауксусной (ДЦГТА) кислотами. «Гадолиниевый угол» на кривой зависимости констант стабильности ацидокомплексов р. з. ионов с этилендиаминтетрауксусной кислотой от их порядковых номеров наблюдается в виде прерывности, которую в свое время подметил Клемм на кривой изменения ряда свойств р. з. элементов и обосновал предложенное им разделение всех лантанидов на цериевую и иттриевую группы с границей раздела на гадолинии.

Таблица 72

Ионные магнитные восприимчивости и показатели констант стабильности ацидикомплексов неодима и аминоуксусных кислот

Название кислоты	Структурная формула кислоты	Ионная магнитная восприимчивость ($\chi_{ион} \cdot 10^6$)		pK комплекса типа [Ln A]–	Литературный источник
		твердых	в растворе		
Этилендиаминтетрауксусная кислота		32,2	31,9	17,02	[92, 109]
о-Диаминоциклогексантетрауксусная кислота		31,8	31,6	17,64	[92, 109]
о-Фенилендиаминтетрауксусная кислота		34,2	34,0	15,97	[92, 109]
Диокситриэтилендиаминтетрауксусная кислота		30,2	—	14,59	[92 109]
Оксидиэтилендиаминтетрауксусная кислота		30,9	—	15,16	[92, 109]
Диэтилентриаминпентауксусная кислота		33,3	33,4	15,20	[92 109]
Нитрилотриуксусная кислота		—	—	11,06	[96]
Гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота		—	—	14,71	[91]
Октагидрат сульфата неодима	$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	[35,9]			[109]

Несколько большей стабильностью относительно комплексов с $Edta^{4-}$ обладают ацидокомплексы с $ДЦГТА^{4-}$ (см. табл. 71), величины констант стабильности которых на один порядок больше. Такое положение несколько не согласуется с общей закономерностью уменьшения констант стабильности ацидокомплексов с утяжелением органического радикала, связанного с азотом аминоуксусной кислоты. Спектрофотометрическими измерениями [100] также показано, что внутренний эффект расщепления Штарка для определенных полос поглощения у ацидокомплексов неодима и эрбия с $ДЦГТА^{4-}$ более отчетлив, чем у ацидокомплексов с $Edta^{4-}$.

Этилендиаминтетрауксусная кислота с р. з. ионами образует комплексную кислоту состава H[LnEdta] [123, 139], которая выделяется в виде кристаллического осадка при подкислении растворов солей Me^{I}[Ln Edta] или Ln[Ln Edta]$_3$, а также взаимодействием окислов или солей р. з. элементов с H_4Edta на холоду или при нагревании [135, 136]. Кристаллы кислоты содержат различные количества гидратной воды: кислоты лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния 6 *мол.*, кислоты гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия от 2,7 до 5,2 *мол.* воды [134]. Растворимость этих комплексных кислот мала и уменьшается от самария к лантану [134, 136, 137]: для комплексной кислоты лантана она равна $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ *мол./л*, для комплексной кислоты самария $5{,}81 \cdot 10^{-2}$ *мол./л* и, наконец, растворимость комплексных кислот тяжелых р. з. элементов одного порядка с комплексной кислотой самария [134]. Кислота образует с диэтиламином соль $(C_2H_5)_2NH \cdot HCe\ Edta$, строение которой подтверждено опытами по переносу ионов [139].

В виде отдельных кристаллических соединений главным образом со щелочными металлами и алкалоидами типа $Me[LnA].zH_2O$ и р. з. ионами типа $Ln[LnA]_3 \cdot zH_2O$ выделены ацидокомплексные соли р. з. ионов с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Они подробно описаны в т. 1, стр. 411—415 [40]. Выделены также авто-соединения типа Ln[Ln A]$_3$, в которых один р. з. ион входит во внутреннюю сферу, другой — в наружную [163]. В обеих сферах также могут находиться разные р. з. ионы. В последнем случае центральным атомом комплекса будет являться более сильный комплексообразователь, а наружным — более слабый, т. е. во внутренней сфере всегда будет находиться р. з. ион с большим порядковым номером, а во внешней—с меньшим. Вполне возможно, например, получение соли La[Yb Edta]$_3$, но нельзя выделить соль Yb[La Edta]$_3$.

Полярографическим методом на ртутном катоде [88] по смещению потенциала полуволны установлено, что двухвалетный европий в кислой среде (pH 4,5) образует комплексы с $Edta^{4-}$ и $ДЦГТА^{4-}$ типа H_2[EuДЦГТА] и H_2[EuEdta], в области pH 4,5—5,5 выявляются комплексы [HEuEdta]$^-$ и [HEuДЦГТА]$^-$, и в области pH 5,5—10 обнаруживаются также ионы $[EuEdta]^{2-}$ и $[EuДЦГТА]^{2-}$. В более щелочной области эти же ионы образуются из ионов $[EuOHEdta]^{2-}$ и $[Eu(OH)ДЦГТА]^{2-}$; одновременно найдены pK для этих комплексов, значения которых соответствуют [88].

Комплексный ион	pK	Комплексный ион	pK
$[Eu\ Edta]^{2-}$	1,32	$[Eu\ ОНДЦГТА]^{2-}$	22,9
$[EuДЦГТА]^{2-}$	1,65	$[HEuEd\ ta]^{-}$	~ 2,6
$[Eu\ OH\ Edta]^{2-}$	18,65	$[HEuДЦГТА]^{-}$	~ 3,1

Таким образом, при восстановлении трехвалентного европия на ртутном катоде происходит одновременно процесс комплексообразования иона аминополиуксусной кислоты с образующимся двухвалентным европием.

К клешневидным ацидокомплексам относятся такие двойные ацетилацетонаты типа $(NH_4)_2\,[Ln(C_5H_7O_2)_4]$, где Ln — Ce, Pr.

Измерением удельной электропроводности изомолярных смесей и потенциометрическим титрованием щелочью смесей гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4ГМДТА) и хлоридов р. з. элементов обнаружено взаимодействие с образованием двух типов комплексов H[LnГМДТА] и Ln[LnГМДТА]$_3$ [89, 93].

В. Комплексы с нейтральными аддендами

1. Гидраты. О растворимости и комплексообразовании в водных растворах.

Р. з. ионы, как электростатические комплексообразователи, образуют много разнообразных соединений с водой—гидратов, состав которых может быть выражен общей формулой $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$. Число молекул воды n в гидрате может изменяться от 1 до 12 и даже более. Образование гидратов, как и образование аммиакатов, естественно, протекает при последовательном присоединении молекул воды, и для каждой ступени должна быть определенная константа стабильности [170].

Число присоединенных к р. з. иону молекул воды в сильной степени зависит от свойств аниона, присутствующего в системе, и от температуры. Увеличение температуры приводит обычно к усилению колебания молекул воды, координированных вокруг центрального атома — лантанида, и способствует ослаблению связи воды с. р. з. ионом. Гидратация р. з. иона уменьшается по мере увеличения напряженности поля аниона соединения. В ряду лантанидов она увеличивается, так как возрастает напряженность поля р. з. иона.

Растворимость р. з. соединений в воде в значительной степени зависит от гидратации р. з. иона, а также в некоторой мере — от гидратации аниона. В общем смысле процесс растворения связан с разрушением кристаллической решетки и взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, которое протекает через образование гидратов. Растворимость соединения в воде должна быть тем больше, чем легче разрушается его кристаллическая решетка и чем сильнее выражен процесс гидратации.

В пределах класса соединений лантанидов с уменьшением радиуса иона возрастает поляризующее действие р. з. иона на анион. Это поляризующее действие оказывают даже гидратированные р. з. ионы, что показано нами на примере уменьшения растворимости йода в растворах иодидов легких р. з. элементов [166]. Уменьшение растворимости йода в растворах йодидов легких р. з. элементов от лантана к самарию указывает на ослабление связи иона йодида с йодом в образующемся полуйодиде в той же последовательности [166].

Увеличение поляризующего действия на анион уменьшает полярность связи, и может появиться возможность перестройки ионной решетки в молекулярную. Как правило, с уменьшением радиуса частиц физическая прочность ионных решеток увеличивается (усиливается кулоновское взаимодействие между узлами решетки), а прочность молекулярных решеток — уменьшается (ослабляется межмолекулярное взаимодействие между узлами решетки). Действительно многие однотипные соединения р. з. элементов имеют разные типы кристаллических решеток, причем переход одного типа решетки в другой наблюдается в разных местах ряда лантанидов. Такое изменение прочности решеток согласуется с данными плавкости некоторых р. з. соединений, например, галогенидов.

Отсюда, если растворимость зависит только от прочностей кристаллических решеток, то кривая зависимости растворимости от порядкового номера лантанида может проходить через минимум. Некоторые исследователи поэтому проводят параллелизм между изменением растворимости и плавкости соединений р. з. элементов [165].

Наличие лантанидного сжатия, следствием которого является усиление поляризационного взаимодействия между катионом и анионом в молекуле, вызывает уменьшение полярности связи и склонности молекул к диссоциации. Это должно приводить к тому, что у однотипных соединений с увеличением порядкового номера лантанидов возрастает прочность связи между анионом и катионом и уменьшается растворимость соединения. Увеличение же напряженности поля р. з. иона приводит к усилению ион-дипольного взаимодействия ионов лантанидов с молекулами воды, и растворимость должна возрастать.

Таким образом, растворимость р. з. соединений в воде является, как указано нами совместно с Алексеенко [167], результатом проявления различно направленных факторов. Учет этих факторов в совокупности позволяет понять, почему для некоторых классов соединений р. з. элементов растворимость по ряду лантанидов уменьшается, для других — увеличивается, для третьих — она сперва уменьшается, проходит через минимум у какого-либо р. з. элемента, затем снова возрастает. При уменьшении растворимости главную роль играет снижение склонности к диссоциации и увеличение прочности ионных решеток. Увеличение растворимости мож-

но понять при учете преобладания гидратационных процессов или за счет уменьшения прочности молекулярных решеток.

Нам в опубликованных [168] и еще в неопубликованных работах удалось показать, что для некоторых соединений легких р. з. элементов (селенитов, арсенитов) кривая, характеризующая их растворимость, описывается до минимума или максимума уравнением

$$\lg L = A + B\ (Z - 57),$$

где L — растворимость в *мол./л*, Z — порядковый номер, A и B — постоянные (для данного аниона). Величина B меняет значение при переходе кривой через минимум или максимум.

Если сравнить это выражение с уравнениями зависимости константы стабильности некоторых комплексов р. з. ионов от их порядкового номера (сравни со стр. 718), то можно видеть полный параллелизм между ними. Это позволяет говорить о том, что фактор гидратации, как фактор комплексообразования, в процессе растворения является решающим.

С точки зрения комплексообразования растворение следует связывать с образованием аквокомплексов $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$, ацидокомплексов $[LnX_n]^{(n-3)-}$ и ацидоаквокомплексов $[Ln(H_2O)_{(n-m)}X_m]^{(m-3)-}$. Образование этих комплексных ионов уменьшает концентрацию свободных ионов или до определенной степени гидратированных ионов, из которых состоит соединение, произведение растворимости не достигается, и соединение растворяется.

Растворимость соединений р. з. элементов естественно зависит и от природы аниона. В общем случае соединения растворимы хуже, если катионы связаны с анионами малополярной и достаточно прочной связью. Процесс гидратации при этом протекает не просто путем присоединения молекул воды, а присоединение их происходит при оттеснении первоначально связанных с катионом кислотных остатков. Такие процессы связаны с дополнительной затратой энергии на удаление аниона и протекают труднее, чем процессы простого присоединения воды к свободным ионам.

В этой связи растворимость средних р. з. солей обычно уменьшается с увеличением заряда аниона: соли одноосновных кислот хорошо растворимы (нитраты, хлориды, бромиды, иодиды, хлораты, перхлораты, но не фториды), двухосновных — слабее (сульфаты, трехосновные — нерастворимы (фосфаты, арсенаты). С этой точки зрения по малой растворимости иодатов можно заключить об образовании ассоциатов $[(JO_3)_3]^{3-}$ или $[(JO_3)_2]^{2-}$, а малую растворимость фторидов р. з. элементов можно объяснить за счет ассоциации плавиковой кислоты. Есть основания с этой позиции говорить также об ассоциатах $[(BrO_3)_2]^{2-}$ и $\{[Fe(CN)_6]_2\}^{6-}$.

В случае р. з. солей с одинаковым зарядом аниона растворимость уменьшается со снижением деформирующего действия центрального атома (неметалла) на кислород в кислотном остатке симбатно с комплексообразующей способностью аниона как адденда. Умень-

шение поляризации кислорода в кислотном остатке ведет к упрощению связи аниона с р. з. ионом, и поэтому растворимость понижается. Так, сульфаты и селенаты более растворимы, чем сульфиты и селениты, в свою очередь селениты менее растворимы, чем сульфиты, так как четырехвалентная сера поляризует кислород сильнее, чем четырехвалентный селен. Точно так же арсениты менее растворимы, чем арсенаты, хотя последние являются мало растворимыми в воде соединениями.

При растворении р. з. соединений таким образом имеет место своеобразное «соперничество» за связь с катионом между молекулами воды с анионами соли

$$LnX_3 + (m-3)\,X^- + nH_2O \rightleftarrows [Ln(H_2O)_n]^{3+} + mX^-$$
$$[LnX_m]^{(m-3)-} + nH_2O.$$

В случае образования ацидокомплексов р. з. ионов немонотонное изменение растворимости, надо полагать, связано с внедрением воды во внутреннюю сферу ацидокомплекса. Ярким примером могут служить соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой, растворимость которых проходит через минимум, причем правая (восходящая) ветвь кривой относится к растворимости соединений с гидратированными ацидокомплексными анионами.

Наконец, на величину растворимости р. з. соединений в воде оказывает влияние явление гидролиза, которое сопровождается образованием многоядерных комплексов состава $Ln[Ln(OH)_2]$ [169].

2. Аммиакаты р. з. элементов, иттрия и скандия образуются при действии газообразного аммиака на твердые соли или в среде жидкого аммиака. Общий состав полученных аммиакатов может быть отражен формулой $LnX.nNH_3$, где X^- —ион хлора, брома, иода и нитрат-ион, а n изменяется от 1 до 20 и Ln—Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd. Соли кислородных кислот р. з. элементов, исключая нитраты, вероятно, не поглощают аммиак, и аммиакаты их не описаны. Какую-либо закономерность в их термической устойчивости установить трудно, хотя можно лишь отметить общую тенденцию увеличения термической устойчивости с возрастанием порядкового номера р. з. элемента. По ряду от хлора через бром к йоду также наблюдается снижение их термической устойчивости. В водных растворах они неустойчивы и при растворении в воде сразу разлагаются. Исключением является гексамминскандиоксалат $[Sc(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3.6$ или $12H_2O$, который получается при поглощении аммиака кристаллическим оксалатом скандия. Это соединение растворяется в воде без разложения ([40], т. I, стр. 455). Интересно опробовать поглощение аммиака оксалатами иттербия и кассиопея, а также церисолями кислородных кислот, так как увеличение ионного потенциала должно усиливать возможность образования аммиаката.

Дихлориды европия, самария и иттербия при взаимодействии с жидким аммиаком образуют аммиакаты состава $LnCl_2.nNH_3$ n=1, 2, 4, 8.

По термической устойчивости они близки к аммиакатам хлоридов щелочноземельных металлов ([40], т. I, стр. 194—195).

3. Комплексы с другими неорганическими соединениями. Комплексных соединений с другими неорганическими соединениями в литературе не описано. Надо полагать, что они будут выделены в недалеком будущем. Например, следует ожидать образование соединений с бороводородами, фосфористым водородом и т. д.

4. Комплексы с органическими соединениями.

Аминаты. Соединения с первичными аминами образуются при насыщении парами аминов твердых р. з. солей. Так были получены соединения р. з. хлоридов с метиламином общей формулы $LnCl_3.n\,CH_3NH_2$, где Ln—Y, La, Ce^{3+}, Pr, Nd, Sm и Gd, и n=1, 2, 3, 4, 5. Для иттрия установлено образование соединений с метиламином, n в которых равно 1—4. Температуры разложения их равны соответственно 82, 180, 832 и 360°. В водных растворах первичные амины вызывают выделение гидроокисей и вероятно не дают с р. з. ионами аминатов [105].

Напротив гетероциклические амины, типичным представителем которых является пиридин, связываются р. з. ионами с образованием комплексных катионов типа $[Ln\,Am_n]^{3+}$, что легко обнаруживается при прибавлении к раствору комплекса раствора гексароданохромиата калия $K_3[Cr(CNS)_6]$ [151] или тетрароданомеркуроата аммония $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ [73]. Обычно в этом случае выпадает темно-сиреневый или сиреневый осадок. Они имеют общий состав $[Ln\,Am_n]\,[Cr(CNS)_6]$ или $[Ln\,Am_n]_2\,[Hg(CNS)_4]_3$, где Ln — р. з. ион, Am-пиридин, хинолин, α-пиколин, аминопиридил, α, α′-дипиридил и n=3—6.

Термическая устойчивость хинолинового комплекса естественно выше, чем комплекса с пиридином [150].

Такого же типа осадок образуется при прибавлении к смеси раствора вторичного циклического амина — пиперидина, но осадки не образуются при добавлении гексаметилентетрамина (уротропина), кофеина, мочевины и анилина. Последнее дает возможность сделать заключение, что гетероциклические соединения с количеством атомов третичного азота в цикле более двух в водных растворах, как и первичные амины, не дают труднорастворимых солей комплексных катионов с гексароданохромиат-анионом [102].

Однако мочевина, гуанидин, уротропин и алкалоиды образуют с р. з. ионами комплексы, которые обнаруживаются при кристаллизации некоторых солей. Комплексные соединения с уротропином имеют состав $[Ln(C_6H_{12}N_4)n]\,X_3.zH_2O$, где Ln—La, Ce^{3+}, Nd, Pr, Gd, Er, Y; X—Cl^-, NO_3^-, CNS^- и n=2.

Кроме того, выделены комплексы тетратионатов и тиосульфатов р. з. элементов с уротропином состава $[Ln(C_6H_{12}N_4)_n]_2\,X_6$, где

Ln—La, Ce, Pr, X—$S_4O_6^{2-}/2$ (тетратионат-ион) и $S_2O_3^{2-}/2$ (тиосульфат-ион) и n=2 и 3.

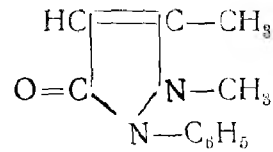
Многие нитраты р. з. элементов образуют комплексные соединения с алкалоидами состава $Ln(NO_3)_3.Alk$ и $4LnONO_3.Alk$, где Ln—La, Ce, Nd, Y и Alk — кокаин, хинин, стрихнин, цинхонин, бруцин и морфин [40].

Ацетаты р. з. элементов при добавлении мочевины образуют кристаллические комплексные соединения состава $Ln\{CO(NH_2)_2\}_3 \cdot (CH_3COO)_3$, где Ln — La, Ce и Nd. Кроме того, церисульфат образует мочевина-церисульфат состава $Ce(SO_4)_2.5CO(NH_2)_2.H_2SO_4$, который имеет строение $[CeSO_4 \cdot 5CO(NH_2)_2](HSO_4)_2$ [40].

При кристаллизации водных растворов ацетатов лантана, церия, празеодима и неодима и тиомочевины (при соотношениях безводный ацетат: тиомочевина 1:2) выделены комплексные соединения общего состава $Ln(C_2H_3O_2)_3.CS(NH_2)_2.zH_2O$, где Ln — La, Ce, Pr, Nd и z=1, 2. При высушивании выше 100°С соединения теряют воду и переходят в $Ln(C_2H_3O_2)_3.CS(NH_2)_2$, которые плавятся с разложением:

Комплекс	Т. пл. и разложения, °С	Комплекс	Т. пл. и разлож., °С
La	258 — 260	Pr	292 — 293
Ce	225 — 226	Nd	297 — 298

Комплексные соединения с тиомочевиной хорошо растворимы в холодной и горячей воде, 80%-ной уксусной кислоте, разбавленной соляной, серной и азотной (с разложением) кислотах и метиловом спирте [106].

Довольно подробно изучены комплексные катионы р. з. ионов с антипирином  , в которых вокруг р. з. иона может координировать различное количество молекул антипирина (1—6). Соединения с антипирином могут быть выражены общей формулой $[Ln(C_{11}H_{12}ON_2)n]X_3$, где Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Y; n=1, 3, 4, 6; X—J^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, $[Cr(CNS)_6]^{3-}/3$ $[Hg(CNS_4)]^{2-}/2$, но не с SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, F и $H_2PO_2^-$. Раствор $K_3[Cr(CNS)_6]$ при смешении с раствором смеси антипирина с нитратом р. з. элемента вызывает выделение сиренево-розовых осадков. Выделены также соединения состава $[Ln(C_{11}H_{12}ON_2)_3]_2(S_2O_6)_3$ и $[Ln(C_{11}H_{12}ON_2)_3]_2(S_2O_3)_3$, где Ln—La, Ce, Pr, ([40], т. I, стр. 402, 406—410). Р. з. ион в комплексных катионах связан с антипирином, вероятно, непосредственно через кислород.

Алкоголяты. Образуются при кристаллизации хлоридов некоторых р. з. элементов из раствора в этиловом спирте. Они имеют

состав $LnCl_3.nC_2H_5OH$, где Ln—La, Ce, Pr, Nd и n=1, 2, 3. Эти соединения очень слабо изучены [40, 154].

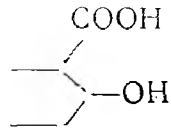
Описано соединение трехвалентного церия в 15%-ном спиртовом растворе с о-нитрофенолом в отношении 1:1 и лантана с о-нитрофенолом с соотношением 1:3 [157].

К этому же классу можно отнести соединения с полифенолами состава $HO-Ln(OC_6H_4OH)_2$, где Ln — La, Ce, Pr, Nd, которые обладают амфотерными свойствами и растворяются как в кислотах, так и в сильных щелочах.

Цери-ион с полифенолами образует комплексы, состав которых не установлен. Если комплекс образован спиртом, который не растворим в воде, то такой комплекс переходит при экстракции в органический слой. Устойчивость образующихся комплексов уменьшается с возрастанием числа функциональных групп в спиртах ([40] т. I, стр. 395—396 и 404—405).

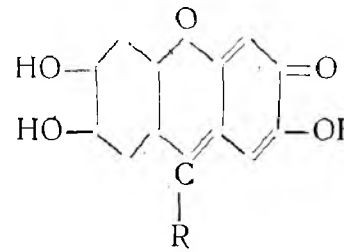
Р. з. элементы (лантан, празеодим, неодим, самарий и гадолиний) образуют окрашенные комплексы с 5,8-диокси- 1,4-нафтахиноном (нафтазарином) в соотношении 2:1 [103]. Окисленный гематоксилин с солями лантана и иттрия образует комплексные соединения при соотношении 2:1, которые устойчивы при pH 6,0—6,5 [43, 118]. Тирон (1,2-диоксибензол-3,5-дисульфонат натрия) с цери-ионом в нейтральной или слабощелочной среде образует растворимый в воде комплекс. Раствор комплекса окрашен в фиолетовый цвет. Состав комплекса соответствует соотношению тирон: Ce, равному 3:1 [161, 162].

Алюминон (эрихромцианин) с комплексообразующей группой



в водноаммиачных растворах образует с р. з. элементами комплексы (ауринтрикарбоксилаты лантана и церия) молярного соотношения 1:1 [149, 172, 173], что следует из измерений оптической плотности изомолярных серий.

Производные триоксифлуорена



образуют с ионом скандия розовые, малиновые или красные растворы комплексных соединений, в состав которых входят производные триоксифлуорона и ион скандия в соотношении 1:1. Наибольшей интенсивностью спектра при длине волны 530 *мμ* обладает комплекс с 9-пропил-триоксифлуороном, который позволяет открыть скандий

при разбавлении $1:5.10^7$ и пригоден для фотометрического определения 0,04—2 γ/мл [147].

Кетонаты. Соединения с монокетонами совершенно не изучены. Растворимость даже хлоридов в них не велика и, по данным Шека и Крисс [155], соответствует в *г* на 100 *г* растворителя:

	Температура, °С	$LaCl_3$	$CeCl_3$
Ацетон	20	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
Ацетофенон	20	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$
Ацетилацетон	20	$4{,}0 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$
Циклогексанон	20	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	—
Бензофенон	50	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	—
Ацетофенон+бензоин (2:1)	50	$5.2 \cdot 10^{-1}$	—
Ацетилацетон+бензоин (2:1)	50	1,5	$3{,}3 \cdot 10^{-1}$
Ацетофенон+циклогексанон (1:1)	50	—	1,1

Такая малая растворимость хлоридов указывает на незначительную реакционную способность кетонов по отношению к ионам р. з.

Шека и Крисс [155], измеряя диэлектрическую проницаемость изомолярных серий $LaCl_3$ с кетонами в спирто-бензольной смеси, показали, что кетоны в зависимости от химической активности замещают в молекулах $LaCl_3.3C_2H_5OH$ и $CeCl_3.3C_2H_5OH$ одну или две молекулы спирта. Наиболее энергично взаимодействуют хлориды с бензоином и ацетофеноном, которые замещают две молекулы спирта. Взаимодействие хлористого церия с кетонами слабее, чем хлористого лантана, что указанные авторы объясняют большей прочностью алкоголата хлористого церия.

Эфираты. Этот класс комплексных соединений р. з. элементов совершенно не изучен. Однако соединения р. з. элементов должны давать с эфирами соединения типа сольватов. В литературе указаны комплексы с трибутилфосфатом, которые описаны в главе VIII при рассмотрении процессов экстракции. Точно так же оксониевого типа соединение с этиловым эфиром образует цериазотная кислота $H_2[Ce(NO_3)_6]$, так как хорошо экстрагируется им из азотнокислых водных растворов.

Литература

1. Серебренников, Докл. VII научной конференции, посвященной 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Томский гос. ун-т, Изд. Томского ун-та, Томск, 1957, вып. 2, 133—134.
2. Moeller, Rec. chem. Progress, 1953, **14**, (2), 69—81; Редкоземельные металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М. 1957, 74—85.
3. Серебренников, Докл. VII научной конференции, посвященной 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Томский гос. ун-т, Томск, 1957, вып. 2, 153—155.
4. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951, 47; Изв. АН СССР, ОХН, 1948, **5**, 554; 1949, **6**, 648.
5. Яцимирский, Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959.
6. Серебренников, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, Изд. АН СССР, 1953, вып. 1, 50—53.
7. Орлов, ЖРФХО, 1928, **60**, 1, 515.
8. Barbieri, Atti R. Accad. d. Lincei, Roma, **5**, 23, 1, 805; C. Z., 1914, II, 199; Levy, The rare earths, London, 1924, 181.
9. Kury, C. A., 1954, 48, 3833; Kury, Hugus, Latimer, J. Phys. Chem., 1957, **61**, N7, 1021; РЖХим., 1958, N4, 10814.
10. Mayer, Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 222.
11. Devies, J. Chem. Soc., 1951, 1256; Kolthoff, Elmquist, J. Am. Chem. Soc. 1931, **53**, 1217.
12. Hardwick, Robinson, C. A., 1952, **46**, 3372.
13. Heidt, Berestecki, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 2049.
14. Fronaeus, Svenck. Kem. Tidsk., 1953. **65**, 19; C. A., 1953, **47**, 8459.
15. Spedding, Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, 882.
16. Devies, J. Chem. Soc., 1930, 2421.
17. Jenkins, Monk, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 2695.
18. Jones, Monk, Trans. Farad. Soc., 1952, **48**, 929.
19. Newton, Arcand, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, 2449.
20. Connick, Mayers, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 1176.
21. Leden, Z. phys. Chem., 1941, **A188**, 160; C. A., 1954, **48**, 1465.
22. Коренман, ЖОХ, 1954, **24**, 1910.
23. Crouthamal, Murtin, J. Chem. Soc., 1951, **73**, 569; 1950, 72, 1382.
24. Gelles, Nancollas, Trans. Farad. Soc., 1956, **52**, 98; 1955, **51**, N15, 360—72; РЖХим., 1957, N7, 22262.
25. Mayer, Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 5106.
26. Graddon, J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, **3**, N5, 308—22; РЖХим., 1957, N20, 65487.
27. Sonesson, Acta chem. Scand., 1958, **12**, N2, 165—181; РЖХим., 1958, N24, 80973.
28. Gelles, Nancolas, Trans. Farad. Soc., 1956, **52**, N5, 680—685; РЖХим., 1958, N11, 35517.
29. Fronaeus, Svensk Kem. Tidskr., 1952, 64, 317—24; C. A. 1953, **47**, N11, 5221b.
30. Пономарева, Бартенев, ЖНХ, 1958, **3**, № 1, 88—94; РЖХим., 1958, № 14, 46073.
31. Бабко, Маркова, Тезисы докл. на первом всесоюзн. совещании по применению органич. реагентов в аналит. химии, Изд. АН, 1955, 49—51.
32. Фиалков, Давиденко, ЖНХ, 1957, **2**, № 11, 2562—69; РЖХим., 1958, N13, 42830.
33. Hardwick, Robertson, Can. J. Chem., 1951, **29**, 828—37; C. A., 1952, **46**, N8, 3373b.
34. Vanderzee, Rhodes, J. Am. Chem. Soc., 1952, **74**, 3552.
35. Gorman, J. Am. Chem. Soc., 1939, **61**, 3342.
36. Garrett, Heins, J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 562.
37. Monk, J. Chem. Soc., 1952, 1314—17.

38. Латимир, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. ИЛ, 1954.
39. Tompkins, Mayer, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2859.
40. Серебренников, Химия р. з. элементов, Изд. Томск. ун-та, 1959, т. I.
41. Heidt, Berestecki, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, N8, 2049—54.
42. Александров, Р. з. элементы, Изд. АН СССР, 1958, 84—90.
43. Терентьева, Усп. хим., 1957, **26**, вып. 9, 1007—1035.
44. Шахова, Гаврилова, ЖНХ, 1958, **3**, № 6, 1370—73; РЖХим., 1959, №1, 708; Гаврилова, Исследование в области гетерополисоединений четырехвалентного церия, Диссертация, МГУ, Москва, 1958.
45. Комаровский, Коренман, Mikrochemie, 1932, **12**, 211.
46. Терентьева, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1951.
47. Рябчиков, Вводная статья в книге: Иост, Рэссель, Гарнер, Р. з. элементы и их соединения. Изд. ИЛ, М., 1949.
48. Beck, Mikrochim. acta, 1954, N3—4, 337.
49. Martell, Calvin, Chemistry of the Metals Chelate Compounds, 1953.
50. Keenan, Sutthe, J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, N8, 2184—85; РЖХим., 1955, N10, 18550.
51. Dutt, Bandyopadhyay, Sci. and Culture, 1957, **22**, N12, 690—91; РЖХим., 1958, N3, 7380.
52. Dutt, Bandyopadhyay, Sci. and Culture, 1958, **23**, N2, 105—106; РЖХим., 1958, N10, 31977.
53. Dutt, Bandyopadhyay, Sci. and Culture, 1958, **23**, N7, 365—66; РЖХим., 1958, N19, 64019.
54. Dutt, Bandyopadhyay, Nature, 1958, **181**, N4624, 1682; РЖХим., 1959, N2, 4148.
55. Wendlandt, Science, 1956, **124**, 682—683; РЖХим., 1957, N10, 33549.
56. Dyrssen, Svensk kem. tidskr., 1954, **66**, N8, 234—41; 1956, **68**, N4, 212; РЖХим., 1956, N21, 68588.
57. Ishimori, Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, N3, 203.
58. Murthy, Sarma, Rao, Z. anal. Chem., 1955, **145**, 418.
59. Eswaranayana, Raghava Rao, Analyt. chim. Acta, 1954, **11**, N4. 339—49; РЖХим., 1955, N17, 37513.
60. Wendlandt, Analyt. Chem., 1956, **28**, N4, 499—501; РЖХим., 1957, N1, 664.
61. Wendlandt, Analyt. chim. Acta, 1956, **15**, N6, 533—37; РЖХим., 1957, N10, 34648.
62. Wendlandt, Analyt. chim. Acta, 1957, **17**, N3, 274—79; N4, 428—33; РЖХим., 1958, N7, 21093; N10, 32137.
63. Freasier, Oberg, Wendlandt, J. Phys. Chem., 1958, **62**, N6, 700—702; РЖХим., 1959, N3, 7750.
64. Furman, Mason, Pekola, Anal. Chem., 1949, **21**, 1325.
65. Wendlandt, Bryant, Anal. chim. Acta, 1955, **13**, N6, 550—553.
66. Dyrssen, Dahlberg, Acta Chem. Scand., 1953, **7**, N8, 1186—96; РЖХим., 1956, N2, 4086.
67. Wendlandt, Anal. Chem., 1955, **27**, 1277.
68. Popov, Wendlandt, Anal. Chem., 1954, **26**, N5, 883—86; РЖХим., 1955, N17, 37509.
69. Ramsey, Douglas, Yost, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 2782—83.
70. Vickery, Chemistry of the Lanthanons, London, 1953.
71. Vickery, J. Chem. Soc., 1950, 2058.
72. Sing, Current sci., 1955, **24**, N6, 208; Bull. Univ. physiciens, 1955, **49**, N422, 321—334; РЖХим., 1956, N9, 25391.
73. Серебренников, Тычинская, Чупахина, Труды Томского ун-та. Пятая науч. конференция Том. гос. ун-та, посвященная 350-летию г. Томска, секция химико-технологическая, 1957, 161—162.
74. Сенявин, Сорочан, ЖНХ, 1958, **3**, № 2, 301—308; РЖХим., 1958, № 19, 64020.

75. Schwarzenbach, Biedmann, Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 331.
76. Marsh, J. Chem. Soc., 1950, 1819
77. Fitsh, Russell, Anal. Chem., 1951, **23**, 1469.
78. Vickery, J. Chem. Soc., 1954, 385—88; Р. з. металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957, 107—112.
79. Beck, Helv. chim. Acta, 1946, **29**, 357; Mikrochem. ver. Mikrochim. acta, 1948, **33**, 344; Beck, Gasser, Anal. Chim. Acta, 1949, **3**, 41.
80. Boulanger, Chim. analyt., 1953, **35**, N10, 253.
81. Marsh, J. Chem. Soc., 1951, 1461.
82. Schwarzenbach, Guth, Helv. chim. Acta, 1956, **39**, N6, 1589—99; РЖХим., 1957, N10, 34143.
83. Hara, West, Analyt. chim. Acta. 1954, **11**, N3, 264—74; 1956, **14**, N3, 280—86; РЖХим., 1955, N20. 46089; 1957, N1, 1200.
84. Moeller, Moss, Marshall, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, N12, 3182—86; РЖХим., 1956, N 10, 28758.
85. Wheelwright, Spedding, Schwarzenbach J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, N17, 4196—4201; Р. з. металлы, сб. статей, Изд. ИЛ., М., 1957, 86—97; РЖХим., 1955, № 10, 18551.
86. Hughes, Martell, J. Phys. Chem., 1953, **57**, N7, 694—99; РЖХим., 1956, N14, 42924.
87. Holleck, Liebold, Naturwissenschaften, 1956, **43**, N11, 249—250; РЖХим., 1958, N1, 690.
88. Eckard, Holleck, Z. Elektrochem., 1955, **59**, N3, 202—206; РЖХим., 1957, N7, 22629.
89. Кузьменко, ЖНХ, 1958, **3**, № 8, 1829—37; РЖХим., 1959, № 3, 7751.
90. Belcher, Leonard, J. Chem. Soc., 1958, 2390—93; РЖХим., 1959, N1, 862.
91. Spedding, Powell, Wheelwright, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, N1 34—37; РЖХим., 1958, N1, 691.
92. Holleck, Liebold, Naturwiss., 1957, **44**, N22, 582—83; РЖХим., 1958, Ni2, 39161.
93. Ластовский, Вайнштейн, Дятлова, Темкина, Колпакова, Тезисы докл. на первом всесоюзном совещании по применению органич. реагентов в аналит. химии, Изд. АН СССР, 1955, 63.
94. Peacock, James, J. Chem. Soc., 1951, 2233—39.
95. Schwarzenbach, Freitag, Helv. chim. Acta, 1951, **34**, 1503—1508.
96. Schwarzenbach, Freitag, Helv. chim. Acta, 1951, **34**, 1492—1502.
97. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 1954, **37**, 937.
98. Vickery, J. Chem. Soc., 1952, 1895—98; Р. з. металлы, сб. статей, Изд. ИЛ, М., 1957. 156—163.
99. Holleck, Eckardt, Naturwiss., 1953, **40**, N15, 409; РЖХим., 1955, N13, 25590.
100. Holleck, Eckardt, Z. Naturforsch., 1953, **8a**, 660, 1954, **9a**, 347.
101. B. Singh, S. Singh, Anal. chim. Acta, 1956, **14**, 109, 405.
102. Чупахина, Серебренников, Докл. первой всесоюзной межвузовской конференции по химии органич. комплексных соединений, Томск, Изд. Томского ун-та, 1959, 92—93.
103. Moeller, Tecotzky, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, N9, 2649—50; РЖХим., 1956, N9, 25394.
104. Кабачник, Медведь, Козлова, Балабуха, Сенявин, Тихонова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, N9, 1070—75.
105. Popov, Wendlandt, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, N4, 857—59; РЖХим., 1955, N23. 54887.
106. Сахарова, ДАН СССР, 1957, **113**, № 5, 1073—75; РЖХим., 1958, № 1, 691.
107. Гаврилова, Исследование в области гетерополисоединений четырехвал. церия, Автореферат, дисс.; Москва, 1958 г.; ЖАХ, 1958, **13**. вып. 2, 211.
108. Moeller, Ulrich, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, N3, 164—175; РЖХим., 1957, N12, 40315.

109. Holleck, Liebold, Naturwiss., 1957, 44, N22, 583; РЖХим., 1958, N12, 39162.
110. Vickery, Nature, 1957, 179, N4560, 626—27; РЖХим., 1957, N21, 68170.
111. Алимарин, Пржевальский, Пузднякова, Головина, Труды комис. по аналит. АН СССР, 1958, 8, 152—160; РЖХим., 1958, № 2, 77181.
112. Rinehart, Anal. Chem., 1954, 26, N11, 1820—22.
113. Ramachandra Rao, Sitaramachandramurthy, Rughava Rao, J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C)14, N4, B190—B192; РЖХим., 1956, N8, 22204.
114. Wendlandt, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, N2, 133—34; РЖХим., 1957, N17, 57279.
115. Wendlandt, Anal. Chim. Acta, 1956, 15, N2, 109—113; РЖХим., 1957, N7, 23330.
116. Magnusson, Anderson, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, N23, 6207; РЖХим., 1955, N13, 26006.
117. Dyrssen, Svensk. kem. tidskr., 1956, 68, N4, 212—246; РЖХим., 1958, N12, 39303.
118. Sarma, Raghava, Rao, J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, N9, B450—B453; РЖХим., 1956, N24, 78436.
119. Schwarzenbach, Freitag, Helv. chim. Acta, 1953, 34, 1503.
120. Mellor, Maley, J. Austral. Sci. Res., 1949, 2, 579.
121. Prue, Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 1950, 33, 963.
122. Devis, J. Chem. Soc., 1938, 2093.
123. Moeller, Brantley, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5447; Anal. Chem., 1950, 22, 1393.
124. Vickery, J. Chem. Soc., 1952, 421.
125. Бабко, Дубовенко, ЖНХ, 1957, 2, вып. 4, 808—815; Дубовенко, Изучение оксалатных комплексов некоторых металлов в растворе. Автореферат диссертации, Киев, 1957.
126. Тихонова, Сенявин, ЖНХ, 1957, 2, вып. 1, 74—79; РЖХим., 1957, № 24, 76806.
127. Сун-инь-чжу, Морозов, ЖНХ, 1958, 3, вып. 8, 1914—24.
128. Головня, Поспелова, ЖНХ, 1958, 3, вып. 10, 2253—60.
129. Додонов, Пиркес, ЖОХ, 1956, 26, вып. 2, 379—381.
130. Звягинцев, Судариков, Барсукова, ЖНХ, 1956, 1, №1, 69—75; РЖХим., 1956, №23, 74651.
131. Якубсон, Костромина, ЖНХ, 1958, 3, вып. 7, 1688—93.
132. Якубсон, Костромина, ЖНХ, 1957, 2, вып. 2, 349—54; РЖХим., 1957, №19, 63210.
133. Костромина, Якубсон, ЖНХ, 1958, 3, вып. 11, 2506—11.
134. Митрофанова, Мартыненко, Еремин, ЖНХ, 1958, 3, вып. 11, 2496—2505.
135. Moeller, Moss, Marshall, J. Am. Chem. Soc., 1950, 77, 3182.
136. Brunisholz, Helv. chim. Acta, 1955, 38, N2, 455.
137. Brunisholz, Vesconi, Loretan, Helv. chim. Acta, 1955, 38, N5, 1186.
138. Фомин, Кортушева, Руденко, ЖНХ, 1958, 3, вып. 9, 2117—27.
139. Кузьменко, Укр. хим. журн., 1958, 24, вып. 4, 430—434.
140. Сахарова, Земсков, ДАН СССР, 1958, 120, №3, 539—40.
141. Фиалков, Ермоленко, ЖНХ, 1959, 4, вып. 2, 359—366.
142. Фиалков, Ермоленко, ЖНХ, 1959, 4, вып. 6, 1369—76.
143. Behrens, Arch. neerl., 1901, (2) 6, 72; C. Z., 1902, I, 296.
144. Morgan, Cahen, J. Pharmac., 1907, (4) 24, 428; C. Z., 1907, I, 1790.
145. Holleck, Hartinger, Angew. Chem., 1955, 67, 648.
146. Громова, Вараксина, Пешкова, Вестн. Московского ун-та, 1958, №6, 171—179.
147. Бирюк, Назаренко, ЖАХ, 1959, 14, вып. 3, 298—302.
148. Стары, Руденко, ЖНХ, 1959, 4, вып. 10, 2405.

149. Сердюк, Федорова, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 1, 88—96.
150. Серебренников, Иванова, Алексеенко, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 6. 1377—81.
151. Рябчиков, Терентьева, ДАН СССР, 1946, **51**, №4, 287.
152. Рябчиков, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 7, 1697—98.
153. Головня, Поспелова, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 7, 1699—1701.
154. Фиалков, Костромина, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 7, 1505—1516.
155. Шека, Крисс, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 8, 1809—1813.
156. Пешкова, Громова, ЖНХ, 1957, **2**, вып. 6, 1356—64; РЖХим., 1958, №4, 10815.
157. Bobtelsky, Kertes, Bull. Soc. chim. France, 1954, N1, 148—151; РЖХим., 1955, N7, 11489.
158. Jones, Science, 1955, **121**, N3141, 371—72; РЖХим., 1956, N9, 24811.
159. Сенявин, Тихонова, ЖНХ, 1956, **1**, №12, 2772—77; РЖХим., 1957, № **14**, 47682.
160. Субботина, Труды по химии и технологии 1958, вып. 1, 72—74; РЖХим., 1959, №2, 4147.
161. Sarma, J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 15**, N10, B538—B539; РЖХим., 1956, N15, 4728.
162. Sarma, J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, N12, B696—B701; РЖХим., 1957, N15, 51588.
163. Мартиненко, Научн. докл. высшей школы, Химия и хим. технология, 1959, №1, 84—88.
164. Судариков, Зайцев, Пучков, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технология, 1959, №1, 80—83.
165. Darmois, Petit, C. r., 1955, **241**, N3, 299—301; РЖХим., 1956, N14, 42612.
166. Серебренников, Вотинова, ЖНХ, 1959, **4**, вып. 6, 1428—30.
167. Алексеенко, Серебренников, Тезисы докл. VIII Всесоюзн. конф. по комплексным соединениям, Киев, 1959 г.
168. Серебренников, Попова, Изв. высш. уч. зав., Физика, 1958, № 1.
169. Sillen, РЖХим., 1957, N10, 34164.
170. Bjerrum, Jorgensen, Acta chem., Scand., 1953, 7, N6, 951—55; РЖХим., 1954, N16, 37473.
171. Johnson, Freiser, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5239.
172. Holleck, Eckardt, Hartinger, Z. anal. Chem., 1955, **146**, N2, 103—107; РЖХим., 1956, N5, 13205.
173. Holleck, Hartinger, Eckardt, Angew. Chem., 1953, **65**, 347; РЖХим., 1955, N11, 21447.
174. Кабачник, Медведь, Козлова, и другие, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, N4, 651—657.

ОТ АВТОРА

В первоначальном варианте предполагалось издать настоящую работу в виде четырех отдельных книг. Однако после выпуска из печати первой книги в виде первого тома, по техническим причинам было принято решение издать остальные три книги в одном переплете в виде второго тома. Это несколько изменило внешнюю сторону работы, но не отразилось на внутреннем ее содержании. В связи с медленным темпом издания по ряду глав охват научной литературы по химии р. з. элементов с 1957 года по настоящее время в работе не является полным, что несколько снижает ее ценность.

Трудность издания такого типа работ в наших условиях отразилась в некоторой мере на данной работе, которая, безусловно, не лишена многих недостатков. Поэтому автор заранее благодарен всем тем читателям, которые найдут возможность сообщить о ее погрешностях.

Автор приносит глубокую благодарность доценту, кандидату химических наук Л. А. Алексеенко за ценные и дружеские советы в процессе редактирования и доработки рукописи, а также Р. А. Чупахиной, Г. И. Васильеву и Р. И. Маненковой за чтение корректуры в процессе издания настоящей работы.

СОДЕРЖАНИЕ

Книга 2. Распространение в природе и технология р. з. элементов

Стр.

Глава V. Природные соединения — минералы редкоземельных элементов 5

Фториды . . . . . —
Фторокарбонаты 7
Окислы 8
Фосфаты . . . . . —
Арсенаты 15
Ниобаты. Танталаты. Титанониобаты 16
Группа пирониобатов и пиротанталатов . . . . . —
Гидроксофторониобаты (группа пирохлора) 19
Ортониобаты (группа фергюсонита) 21
Метатитанониобаты тяжелых р. з. элементов 23
Метатитанониобаты легких р. з. элементов 25
Основные метатитанониобаты 28
Гидроксотитанониобаты, танталаты . . . . . —
Углеродсодержащие минералы 30
Карбонаты 32
Карбонато-силикаты 35
Силикаты 36
Ортосиликаты . . . . . —
Дисиликаты 38
Фторосиликаты 40
Фтороборометасиликаты . . . . . —
Боросиликаты 42
Основные мета- и ортосиликаты 43
Титано-силикаты 47
Титано-цирконосиликаты 53
Титанаты 55
Титанониобаты 56
Титано-ниобатосиликаты 57
Цирконосиликаты 59
Литература 62

Глава VI. Распространение редкоземельных элементов в природе . . 74

Распространение скандия, иттрия и лантанидов в небесных телах 75
Распространение р. з. элементов на Солнце . . . . . —
Распространение р. з. элементов на звездах 76
Распространение р. з. элементов в метеоритах 77
Редкоземельные элементы в биосфере 80
В золе углей . . . . . —

В золе растений, почвах, в живых организмах и организме человека . . . 81
Поведение р. з. элементов при затвердевании земной магмы . . 87
Поведение р. з. элементов при явлениях выветривания и седиментации . . . 92
Распространение р. з. элементов в литосфере . . . 94
Распространение р. з. элементов в минералах . . . 99
Распространение европия . . . 110
Р. з. элементы как второстепенные составные части в минералах . 111
Во фторидах . . . —
В кальцитах . . . 113
В апатитах . . . 114
В пироморфите . . . 117
В ванадиевых минералах . . . —
В торий- и урансодержащих минералах . . . —
В вольфрамовых и молибденовых минералах . . . 119
В циркониевых минералах . . . 121
Литература . . . 127
Глава VII. Промышленная переработка сырья и технология получения металлов, сплавов и соединений р. з. элементов . . . 137
Выделение редкоземельных элементов из монацитового песка . . 137
Получение монацитового концентрата . . . 138
Переработка монацитового концентрата . . . 140
Получение концентратов р. з. элементов из апатита и нефелина . 143
Получение концентратов р. з. элементов при сернокислотном разложении апатитов . . . —
Получение концентрата р. з. элементов при азотнокислом разложении апатита . . . 145
Выделение р. з. элементов из ловчоррита . . . 149
Обогащение ловчоррита . . . —
Переработка ловчорритового концентрата . . . —
Выделение р. з. элементов из лопарита . . . 154
Обогащение лопаритовой руды . . . 155
Переработка лопаритового концентрата . . . 155
Выделение р. з. элементов из мариуполита . . . 157
Выделение р. з. элементов из мрамора . . . —
Технологические приемы выделения соединений церия из смеси р. з. элементов . . . —
Электрометаллургия мишметалла и металлического церия . . . 160
Литература . . . 169

Книга 3. Методы разделения р. з. элементов

Глава VIII. Общие методы разделения р. з. элементов . . . 172
Дробная (фракционная) кристаллизация . . . 173
Теоретические основы методов разделения р. з. элементов дробной (фракционной) кристаллизацией и осаждением . . . 177
О распределении изоморфных веществ между жидкой и твердой фазой при кристаллизации (состояние вопроса) . . . 179
Кривые кристаллизации изоморфных веществ . . . 185
Влияние различных факторов на коэффициент равновесного распределения . . . 187
Физико-химическая сущность процессов образования изоморфных смесей . . . 190
Методы кристаллизации . . . 195
«Неравновесная» изотермическая кристаллизация при непрерывном изменении пересыщения . . . 196
«Неравновесная» изотермическая кристаллизация при постоянном пересыщении . . . 197

Равновесная изотермическая кристаллизация 198
Отдельные методы фракционной кристаллизации 200
Кристаллизация в виде m-нитробензолсульфатов . . . . . —
Кристаллизация в виде пикратов 202
Кристаллизация в виде тиосульфатов . . . . . —
Кристаллизация в виде двойных сульфатов . . . . . —
Кристаллизация в виде двойного сульфата калия 203
Кристаллизация в виде двойного сульфата натрия . . . 206
Кристаллизация в виде двойного сульфата таллия . . . 210
Превращение двойных сульфатов в свободные от щелочных металлов соединения . . . . . —
Растворение в азотной кислоте . . . . . —
Превращение двойных сульфатов в оксалаты . . . . . —
Непосредственное превращение двойных сульфатов в карбонаты 211
Непосредственное превращение в гидроокиси . . . . . —
Превращение двойных сульфатов в сульфиды . . . . . —
Разделение р. з. элементов фракционной кристаллизацией двойных нитратов . . . . . —
Кристаллизация в виде двойного нитрата аммония . . . 212
Кристаллизация в виде двойных нитратов магния, марганца, никеля и висмута 213
Кристаллизация этилсульфатов 215
Ацетатный метод разделения тяжелых р. з. элементов . . . 216
Кристаллизация в виде броматов 218
Фракционирование в виде диметилфосфатов 219
Фракционная кристаллизация в виде комплексных соединений 221
Кристаллизация в виде гексантипириниодидов р. з. элементов 223
Отдельные методы дробного (фракционного) осаждения 225
Метод дробного (фракционного) основного осаждения гидроокисей и основных солей . . . . . —
Методы дробного (фракционного) растворения окислов . . . 237
Методы дробного (фракционного) осаждения солей . . . . —
Осаждение в виде двойных карбонатов 238
Осаждение в виде хроматов 239
Осаждение оксалатов 241
Осаждение в виде ферроцианидов 248
Осаждение в виде феррицианидов . . . . . —
Осаждение кобальтицианидом калия 250
Осаждение нитритом натрия 251
Осаждение в виде какодилатов 253
Осаждение стеаратом калия . . . . . —
Осаждение в виде янтарнокислых солей . . . . . —
Осаждение в виде миндалятов 254
Термические методы разделения р. з. элементов . . . . . —
Методы термического разложения соединений 255
Окислительно-щелочное сплавление 258
Термическое разложение солей . . . . . —
Возгонка хлоридов и металлов 260
Дробная дистилляция ацетилацетонатов 262
Использование изменения валентного состояния для разделения р. з. элементов . . . . . —
Разделение, основанное на различной подвижности ионов р. з. элементов в растворах 264
Адсорбционные методы разделения р. з. элементов 267
Методы разделения р. з. элементов на ионообменных смолах 268
Эффективность разделяющего действия элюантов 269
Применение в качестве избирателя-элюанта растворов лимонной кислоты и ее солей 271

Разделение р. з. элементов в количестве следов 287
Разделение микро- и макроколичеств легких р. з. элементов 291
Разделение р. з. элементов при повышенных температурах 304
Разделение с помощью батареи колонн 307
Элюирование растворами трилона Б (этилендиаминтетраацетатов) и этилендиаминтетрауксусной кислоты 309
Элюирование растворами трилона А и нитрилотриуксусной кислоты 318
Элюирование растворами иминодиуксусных кислот и их солей 324
Элюирование растворами гликолевой кислоты и ее солей . . 325
Элюирование растворами молочной кислоты и ее солей . . . 326
Элюирование растворами триоксиглутаровой кислоты 328
Элюирование растворами α-оксиизомасляной кислоты и ее солей 329
Элюирование воднодиоксановыми растворами тиоилтрифторацетона 330
Разделение при анионо-катионном превращении 331
Разделение на анионитах 332
Разделение экстракцией 333
Методы экстракционного разделения 335
Многократная противоточная периодическая фракционная экстракция . . . . . —
Условия работы экстракционных колонн 343
Разделение экстракции трибутилфосфатом 347
Очистка н-трибутилфосфата . . . . . —
Основные положения разделения 348
Разделение экстракций ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой 352
Очистка ди-2-этилгексанолфосфорной кислоты . . . . —
Экспериментальные данные по экстракции ди-2-этилгексанолфосфорной кислотой . . . . . —
Электромагнитное разделение 354
Метод, основанный на различии в скорости реакции взаимодействия безводных бромидов с бензойно-этиловым эфиром 356
Литература 358
Глава IX. Методы выделения соединений отдельных р. з. элементов . 371
Скандий . . . . . —
Выделение из тортвейтита вскрытием при нагревании с углем . . 373
Выделение из тортвейтита хлорированием 374
Выделение из вольфрамита и вольфрамовых остатков . . . . . —
Выделение осаждением хлоридов р. з. элементов 375
Сублимация ацетилацетоната скандия 376
Экстракционные методы . . . . . —
Иттрий 378
Осаждение ферроцианидом калия . . . . . —
Осаждение феррицианидом калия . . . . . —
Осаждение кобальтицианидом калия 379
Осаждение нитритом натрия . . . . . —
Осаждение фосфатом натрия или аммония 380
Осаждение хроматом . . . . . —
Осаждение вольфраматом натрия 381
Осаждение гипофосфорной (фосфорноватистой) кислотой . . . . —
Осаждение диметилфосфатом натрия . . . . . —
Осаждение арсенатом натрия 382
Плавление нитратов . . . . . —
Фракционное осаждение янтарнокислыми солями 383
Кристаллизация хлоридов . . . . . —
Осаждение в виде основных хлоридов 384
Осаждение в виде основных тиосульфатов . . . . . —
Осаждение какодилатом аммония 385
Фракционная кристаллизация в виде двойного таллий-сульфата . —

Осаждение, основанное на изменении pH среды . . . . . —
Гидролиз фталатов 386
Лантан 386
Осаждение феррицианидом калия . . . . . —
Осаждение аммиаком и щелочами 387
Получение соединений лантана для оптических стекол . . . . . —
Церий 388
Экстракция смеси окислов разбавленной азотной кислотой и аммонийными солями . . . . . —
Окисление галогенами . . . . . —
Выделение с помощью перманганата калия в различных щелочных средах 390
Выделение в виде основного нитрата 391
Выделение в виде основного сульфата 394
Выделение ацетатом натрия или аммония 395
Отделение в виде цериоксалата аммония 396
Выделение в виде аммоний-церинитрата 397
Применение тринитротриаминкобальта 398
Осаждение в слабокислой среде в виде фосфата . . . . . —
Окисление броматом калия 399
Экстракция эфиром из азотнокислых растворов 400
Празеодим 402
Неодим 403
Фракционное осаждение в виде хлорида из солянокислых растворов —
Прометий . . . . . —
Самарий 404
Восстановление амальгамами . . . . . —
Отделение самария от неодима восстановлением водородом . . . 406
Европий 407
Электровосстановление на ртутном катоде 408
Выделение в виде амальгамы . . . . . —
Электролиз с ртутным катодом 409
Восстановление амальгамой натрия 411
Гадолиний . . . . . —
Метод двойных сульфатов . . . . . —
Метод двойного гидразинсульфата 412
Фракционная кристаллизация броматов 413
Фракционирование в виде двойных магний-висмутнитратов . —
Фракционное осаждение аммиаком 414
Фракционная кристаллизация нитратов из азотнокислого раствора 415
Отделение от самария и европия . . . . . —
Диметилфосфатный метод . . . . . —
Тербий 415
Элюирование раствором трилона Б. 416
Диспрозий 417
Гольмий . . . . . —
Осаждение феррицианидом калия . . . . . —
Фракционное осаждение молочной кислотой и карбонатом аммония . . . . . —
Фракционная кристаллизация броматов . . . . . —
Плавление нитратов 418
Элюирование трилоном Б. 419
Эрбий . . . . . —
Осаждение ферроцианидом калия . . . . . —
Осаждение феррицианидом калия 420
Осаждение кобальтицианидом калия 422
Осаждение в виде основного нитрата . . . . . —

Комбинированные методы очистки . . . 423
Тулий . . . —
Иттербий . . . 424
Электролитическое осаждение в виде сульфата иттербия . . 424
Выделение в виде амальгамы . . . 426
Электролиз с ртутным катодом . . . —
Электролиз с катодом из амальгамированного свинца . 428
Восстановление амальгамой натрия. Очистка . . . —
Кассиопей . . . 431
Отделение от окиси иттербия электролизом с катодом из амальгамированного свинца . . . —
Отделение от иттербия с помощью амальгамы натрия. Очистка . —
Общий ход препаративного разделения р. з. элементов . . . 433
Методы контроля фракционирования . . . 436
Магнето-химический анализ . . . —
Весовые методы . . . —
Массово-аналитические методы . . . 441
Контроль фракционирования определением коэффициентов распределения, по Кузнецову и Митрофановой . . . 442
Радиохимический метод . . . —
Рентгеноспектральные методы . . . 445
Литература . . . —

Книга 4. Аналитическая химия р. з. элементов

Глава X. Качественные реакции р. з. элементов . . . 451
Скандий . . . —
Реакция мокрым путем . . . —
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . 452
Испытание соединений скандия на чистоту . . . 454
Иттрий . . . —
Реакции мокрым путем . . . —
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . 457
Испытание соединений иттрия на чистоту . . . 458
Лантан . . . —
Реакции мокрым путем . . . —
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . 462
Реакция мокрым путем . . . 463
Церий . . . —
Реакции мокрым путем . . . —
Церосоли . . . —
Церисоли . . . 469
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . 474
Испытание соединений церия на чистоту . . . 476
Празеодим . . . —
Реакции мокрым путем . . . —
Реакции сухим путем . . . 478
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . —
Испытание соединений празеодима на чистоту . . . 478
Неодим . . . 479
Открытие неодима в смеси с празеодимом и церием . . . —
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . —
Испытание соединений неодима на чистоту . . . —
Самарий . . . 480
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . 481
Испытание соединений самария на чистоту . . . —
Европий . . . —
Испытание соединений европия на чистоту . . . 482
Гадолиний . . . —

Испытание соединений гадолиния на чистоту . . . . . —
Тербий 482
Испытание соединений тербия на чистоту 483
Диспрозий . . . . . —
Испытание соединений диспрозия на чистоту . . . . . —
Гольмий . . . . . —
Испытание соединений гольмия на чистоту . . . . . —
Эрбий . . . . . —
Реакции мокрым путем 484
Полумикро-, микрохимические и капельные реакции . . . . . —
Испытание соединений эрбия на чистоту . . . . . —
Тулий . . . . . —
Испытание соединений тулия на чистоту . . . . . —
Иттербий . . . . . —
Реакции мокрым путем 485
Испытание соединений иттербия на чистоту 486
Кассиопей . . . . . —
Испытание соединений кассиопея на чистоту . . . . . —
Капельное открытие р. з. элементов . . . . . —
Хроматография на бумаге 487
Техника выполнения 488
Другие методы хроматографического разделения и открытия . . 489
Хроматографический способ открытия скандия в рудах 492
Разделение р. з. элементов электрофорезом — электрохроматография на бумаге . . . . . —
Систематический ход качественного анализа р. з. элементов по Нойес и Брей в комбинации с другими методами 495
Литература 499
Глава XI. Количественный анализ 503
Методы определения суммы р. з. элементов . . . . . —
Подготовка осадков для взвешивания в виде окислов . . . . . —
Методы осаждения 504
Осаждение в виде гидроокисей . . . . . —
В виде адсорбционных соединений с таннином . . . . . —
Соосаждение с гидроокисями металлов 505
Кондуктометрический метод . . . . . —
Осаждение в виде оксалатов . . . . . —
Весовые способы определения . . . . . —
Объемные способы определения 507
Потенциометрические способы определения . . . . . —
Определение посредством нитрата азотнокислой закиси ртути . —
Определение посредством раствора оксалата натрия 508
Определение посредством раствора перманганата калия . . . —
Кондуктометрические способы определения . . . . . —
Осаждение себациновокислым аммонием 509
Осаждение в виде фторидов . . . . . —
Колориметрическое определение р. з. элементов с арсеназо . . . . . —
Фотометрическое определение р. з. элементов в хроматографических зонах на бумаге 510
Количественное определение р. з. элементов в монацитовом песке методом электрохроматографии 511
Методы отделения р. з. элементов от других элементов . . . . . —
Отделение от щелочных металлов . . . . . —
Отделение от щелочноземельных металлов и магния посредством аммиака . . . . . —
Отделение от бериллия 512
Отделение от железа . . . . . —
В виде оксалатов . . . . . —
Посредством сероводорода 513

Посредством экстрагирования эфиром . . . . . —
Посредством электролиза 513
Отделение от алюминия и хрома . . . . . —
Посредством щавелевой кислоты . . . . . —
Отделение от галлия 514
Отделение от титана и циркония . . . . . —
Посредством плавиковой кислоты 515
Посредством селенистой кислоты . . . . . —
Посредством фениларсиновой кислоты . . . . . —
Отделение от тория 516
Посредством гипосульфита натрия . . . . . —
Посредством перекиси водорода 517
Посредством фосфорноватистокислого натрия . . . . . —
Посредством пирофосфата натрия 518
Посредством иодата калия . . . . . —
Посредством фениларсиновой кислоты 519
Посредством себациновой кислоты . . . . . —
Посредством оксалата аммония . . . . . —
Посредством гексаметилентетрамина (уротропина) . . . . . —
Посредством фумаровой кислоты 520
Посредством метанитробензойной кислоты . . . . . —
Посредством азида натрия 521
Посредством 1-окси-3-метоксиксантоната . . . . . —
Посредством фенилглицин-о- или фенилглицин-р-карбоновых кислот и т. д. . . . . —
Посредством нафтионата натрия 522
Ионообменным методом . . . . . —
Другие методы отделения . . . . . —
Отделение от ниобия и тантала 523
Гидролизом . . . . . —
Посредством плавиковой кислоты . . . . . —
Посредством щавелевой кислоты . . . . . —
Посредством виннокислых растворов . . . . . —
Отделение от урана 524
Отделение от вольфрама 525
Сплавление с карбонатами щелочных металлов . . . . . —
Сублимирование вольфрама в виде оксихлорида . . . . . —
Отделение от кобальта и никеля . . . . . —
Отделение тяжелых металлов сероводородной группы . . . . . —
Скандий, его определение и отделение от других элементов 526
Формы отделения
Осаждение в виде основного тиосульфата скандия . . . . . —
Осаждение в виде фторида . . . . . —
Осаждение в виде основного тартрата скандия или двойного тартрата аммония-скандия 527
Осаждение ализаринсульфонатом натрия . . . . . —
Осаждение в виде гексаминкобальтигексафтороскандиата . . —
Осаждение 8-оксихинолином . . . . . —
Комплексометрическое определение скандия с применением 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола 528
Определение малых количеств . . . . . —
Оксидиметрическое титрование тартрата аммония-скандия церисульфатом . . . . . —
Спектрофотометрическое определение скандия с ализариновым красным 529
Радиометрическое определение скандия 530
Отделение скандия от других элементов 531
Отделение скандия от р. з. элементов . . . . . —
Отделение скандия от тория . . . . . —

Количественное определение скандия в минералах и различных заводских отходах . . . 533
Определение скандия в осадочных породах . . . 534
Определение скандия в цирконах . . . 535
Иттрий, его определение и отделение от других элементов . . . —
Формы определения . . . —
Отделение иттрия от других р. з. элементов . . . 536
Лантан, его определение и отделение от других элементов . . . —
Формы определения . . . —
Взвешивание в виде основного карбоната . . . —
Осаждение в виде оксалата . . . 537
Потенциометрическое определение . . . —
Осаждение посредством о-оксихинолина . . . —
Потенциометрическое определение осаждением в виде ферроцианида калия-лантана . . . 538
Колориметрическое определение ализариновокислым натрием . . 539
Определение в виде йодата . . . —
Определение церия и лантана при использовании солей многоосновных азотсодержащих органических кислот . . . —
Комплексометрическое титрование . . . 542
Определение кислорода и азота в лантане . . . 543
Отделение лантана от других р. з. элементов . . . —
Церий . . . 545
Формы определения . . . —
Весовые методы определения . . . —
Определение осаждением в виде гидроокиси . . . —
Определение осаждением в виде оксалата . . . 546
Определение осаждением в виде церосульфата . . . —
Определение осаждением в виде ферроцианида . . . —
Осаждение о-оксихинолином . . . 547
Определение осаждением периодатом калия . . . —
Объемные методы определения . . . 548
Определение с помощью тартрата натрия . . . —
Роданидные способы определения . . . 549
Определение по оксалат-иону . . . —
Способы определения, основанные на окислении трехвалентного церия в четырехвалетный . . . —
Перманганатометрические способы определения . . . —
Способы определения с красной кровяной солью . . . 550
Способы определения, основанные на восстановлении четырехвалентного церия до трехвалетного . . . 551
Методы окисления церосолей в церисоли . . . —
Окисление персульфатом аммония . . . —
Окисление четырехокисью висмута . . . 552
Окисление висмутатом натрия . . . 553
Окисление двуокисью свинца . . . —
Электролитический метод окисления . . . 553
Окисление двуокисью никеля и другими окислителями . . . 554
Определение посредством перекиси водорода . . . 555
Определение посредством ванадилсульфата и сульфата титана 556
Определение хлорнокислой закисью ртути . . . 557
Определение посредством $K_3W_2Cl_9$ . . . —
Определение посредством нитрата натрия . . . —
Определение посредством соли Мора . . . —
Определение посредством мышьяковистой кислоты . . . 559
Определение посредством оксалата натрия . . . 561
Определение посредством ферроцианида калия . . . —
Определение раствором молибденовой сини . . . —
Йодометрические способы определения . . . 562
Определения с помощью аскорбиновой кислоты . . . 563

Кондуктометрические способы определения 564
Потенциометрические способы определения . . . . . —
Осаждение в виде оксалатов . . . . . —
Осаждение посредством ферроцианида калия . . . . . —
Определение восстановлением ферроцианидом калия 565
Определние окислением феррицианидом калия . . . . . —
Определение посредством $K_3W_2Cl_9$ 566
Определение посредством сульфата титана . . . . . —
Определение посредством гипобромита натрия . . . . . —
Определение посредством нитрита натрия 567
Определение посредством мышьяковистой кислоты . . . . . —
Определение посредством йодистого калия . . . . . —
Определение посредством перекиси водорода . . . . . —
Определение посредством сульфата железа (2) 568
Определение оксалатом натрия . . . . . —
Определение сульфатом урана (4) 569
Амперометрическое определение . . . . . —
Колориметрические методы определения . . . . . —
В виде перцерисоединений . . . . . —
С бруцином в лопаритах или ловчорритах 570
В виде лимоннокислого комплекса . . . . . —
Определение в виде перекисного комплекса в присутствии трилона Б 571
Определение в виде перкарбоната в пирофорных сплавах . . 572
Определение в виде церимолибденовой гетерополикислоты . . —
Определение в виде пирокатехиндисульфатного комплекса . . 573
Определение с помощью лейкооснования малахитового зеленого —
Определение при использовании ферроина . . . . . —
Определение с помощью вератрола 574
Фотометрические методы при использовании лаков . . . . . —
Определение спектрофотометрией в ультрафиолетовой области 576
Определение церия в препаратах лантана, неодима и празеодима —
Колориметрическое определение с антраниловой кислотой . . 577
Колориметрическое определение церия, лантана и других р. з. элементов . . . . . —
Газоволюмометрическое определение церия 578
Совместное определение цери- и церосолей . . . . . —
Определение содержания церо-иона . . . . . —
Определение содержания цери-иона 579
Отделение церия от других р. з. элементов . . . . . —
Осаждение в виде церигидроокиси 580
Осаждение в виде основных церисолей 581
В виде основного церинитрата . . . . . —
В виде перцериацетата . . . . . —
В виде смеси основных церибромата и церинитрата . . . —
Отделение пиридином в виде основного церибромата . . 582
Осаждение в виде церийодата 583
Определение церия и тория йодатным методом 584
Осаждение в виде перйодата 585
Совместное определение церия и лантана 586
Отделение церия от других элементов 586
Отделение от стронция . . . . . —
Отделение от свинца 587
Отделение хрома, ванадия и вольфрама . . . . . —
Отделение от циркония . . . . . —
Отделение от тория . . . . . —
Определение содержания церия в технических продуктах, рудах и минералах 588
Определение в газокалильных сетках . . . . . —
Определение в пирофорных сплавах церия с железом . . . . —

Определение церия в железных сплавах 589
Определение в быстрорежущих сталях 590
Определение в сталях потенциометрически 591
Определение в никелевых сплавах 592
Определение в сплавах свинца 593
Определение в сплавах с медью . . . . . —
Определение в сплавах с магнием 594
Определение в магниевых сплавах, по Володарской . . . . —
Определение в магниево-марганцевых сплавах, по Володарской 595
Определение в мишметалле 596
Определение в урановых соединениях . . . . . —
Определение небольших количеств церия в уране . . . . . —
Определение в церий-хром-урановых сплавах 597
Определение в ториево-цериевых сплавах 598
Определение в циркониево-цериевых сплавах . . . . . —
Определение в фармацевтических препаратах . . . . . —
Определение в сырье стекольных заводов . . . . . —
Анализ фторида церия, идущего для изготовления угольных электродов 599
Определение в церите и монаците 600
Определение в монацитовом песке . . . . . —
Определение в лопарите 601
Определение углерода и фосфора в металлическом церии и его сплавах . . . . . —
Празеодим 602
Формы определения. Виды взвешивания . . . . . —
Осаждение в виде оксалата . . . . . —
Осаждение в виде высшего окисла . . . . . —
Объемные методы определения 603
Неодим 604
Формы определения . . . . . —
Самарий . . . . . —
Формы определения . . . . . —
Метод косвенного определния самария и иттрия . . . . . —
Фотометрическое определение 605
Отделение от других элементов . . . . . —
Европий 605
Формы определения . . . . . —
Йодометрическое определение . . . . . —
Перманганатометрическое определение 606
Хроматометрическое определение . . . . . —
Полярографическое определение 607
Отделение от других р. з. элементов . . . . . —
Электрическое выделение . . . . . —
Гадолиний 609
Тербий . . . . . —
Диспрозий, гольмий, эрбий, тулий . . . . . —
Иттербий . . . . . —
Объемные способы 609
Кассиопей 610
Разложение минералов и выделение р. з. элементов из смеси с другими элементами после разложения минерала 610
Разложение концентрированной серной кислотой 612
Разложение бисульфатом . . . . . —
Разложение сплавлением с карбонатами щелочных металлов . 613
Разложение концентрированной соляной кислотой . . . . . —
Разложение плавиковой кислотой . . . . . —
Разложение хлорированием однохлористой серой 614
Выделение р. з. элементов из растворов после разложения минерала 615

Разделение р. з. элементов на подгруппы 616
Количественное определение следов р. з. элементов в метеоритах и минералах 617
Определение малых количеств р. з. элементов в силикатных горных породах 618
Определение р. з. элементов в костях животных 619
Анализ левигита . . . . . —
Полный анализ р. з. минералов и горных пород 620
Фосфаты (монацит и ксенотим) . . . . . —
Анализ малых количеств монацита 622
Силикаты (церит, ортит) . . . . . —
Фторокарбонаты (паризит, бастнезит) и фторсодержащие силикаты 623
Титанаты (ловчоррит и ринкалит), ниоботанталаты и титанониобаты (лопарит, фергюсонит, эвксенит, самарскит, бломстрандин и др.) . . . . . —
Схема анализа самарскита 627
Определение в апатитах и фосфоритах 628
Определение малых количеств в фосфоритах . . . . . —
Определение в глиноземистых породах 629
В цитролите и цирконе 630
Определение в морских осадках . . . . . —
Определение р. з. элементов в граните, по Кузнецову . . . . —
Некоторые новые методы определения 632
Радиоактивационный метод 632
Активационный метод . . . . . —
Принцип абсорбционного метода . . . . . —
Определение европия в самарии . . . . . —
Определния диспрозия в тяжелых р. з. элементах без гадолиния 633
Определение диспрозия в окиси гольмия . . . . . —
Опреедления диспрозия в тяжелых р. з. элементах в присутствии гадолиния . . . . . —
Абсорбционный метод 634
Принцип абсорбционного метода 634
Определение самария в легких р. з. элементах в присутствии европия . . . . . —
Литература 635
Глава XII. Спектральный анализ р. з. элементов 646
Абсорбционно-спектральный анализ . . . . . —
Эмиссионный спектральный анализ 653
Дуговой спектральный анализ . . . . . —
Искровой спектральный анализ 674
Флюоресцентноспектральный анализ 676
Спектрофотометрия пламени 678
Рентгеноспектральный анализ 680
Качественный рентгеноспектральный анализ р. з. элементов . —
Количественный рентгеноспектральный анализ р. з. элементов 688
Эмиссионный анализ . . . . . —
Метод смешения . . . . . —
Метод сравнения двух близко расположенных линий соседних элементов 707
Метод внутренних коэффициентов 708
Приближенное количественное определение иттрия . . . 710
Абсорбционный анализ 711
Литература 712
Отдельная глава. Комплексообразующие свойства скандия, иттрия и р. з. элементов 716
Термодинамические особенности комплексообразования 723

Методы определения и расчета констант стабильности комплексных соединений р. з. элементов 726
pH-потенциометрический метод . . . . . —
Полярографический метод 730
Комплексные соединения трехвалентных р. з. ионов иттрия и скандия 733
Комплексные ацидоассоциаты 734
Ацидоассоциатные катионы . . . . . —
Нейтральные ассоциаты 740
Ацидоассоциатные анионы (ацидокомплексы) . . . . . —
Внутрикомплексные соединения (нейтральные, клешневидные молекулы или клешневидные комплексные ионы) . . . . . —
Внутрикомплексные соли 753
Внутрикомплексные катионы 765
Внутрикомплексные анионы (клешневидные ацидокомплексы) 767
Комплексы с нейтральными аддендами 775
Гидраты. О растворимости и комплексообразовании в водных растворах . . . . . —
Аммиакаты 778
Комплексы с другими неорганическими соединениями . . . 779
Комплексы с органическими соединениями . . . . . —
Литература 783
От автора 788

Виктор Васильевич Серебренников

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Том II

Технический редактор Л. Г. Мордовина
Корректоры Т. К. Иткумова и Э. Е. Корсакова

КЗ00568. Сдано в набор 10/XII-59 г.
Подписано к печати 22/III-61 г. Формат бум. 70X108 1/16
Объем 50,2 печ. л., (+10 вклеек), 25,5 бум. л.
Заказ 4847. Тираж 1700. Цена 3 руб. 60 коп.

Издательство Томского университета
Томск, проспект Ленина, 34
Томск, типогр. № 1 Полиграфиздата.
Советская, 47.