

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по проведению практических занятий студентов
по дисциплине**
Дополнительные главы химии редких и редкоземельных элементов

Направление подготовки 04.03.01 Химия
Неорганическая и аналитическая химия

Ставрополь 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. Место редкоземельных элементов в Периодической системе элементов. Их электронное строение.....	4
2. 1. Минералы, руды, месторождения скандия.....	5
2. 2. Физические и химические свойства.....	6
2. 3. Кислородсодержащие соединения	6
2. 4. Соли кислородсодержащих кислот.....	7
2. 5. Соли органических кислот	10
2. 6. Соединения с галогенами	11
2. 7. Другие бескислородные соединения	13
2. 8. Методы отделения скандия от примесей.....	14
2. 8. 1. Методы осаждения	14
2. 8. 2. Конденсация и сублимация	18
2. 8. 3. Ионный обмен	19
2. 8. 4. Экстракция.....	21
2. 9. Получение металлического скандия	22
2. 10. Области применения скандия.....	24
3. Свойства редких и редкоземельных элементов.....	24
3. 1. История открытия лантанидов	24
3. 2. Распространенность в природе и изотопный состав	27
3. 3. Электронная структура атомов и ионов лантанидов	29
3. 4. Физические и химические свойства Y и PЗЭ	33
3. 5. Соединения с кислородом	38
3. 6. Соли кислородсодержащих кислот.....	44
3. 7. Соли органических кислот	57
3. 8. Соединения с галогенами	59
3. 9. Другие бескислородные соединения PЗЭ.....	67
3. 10. Комплексные соединения	73
3. 11. Области применения PЗЭ	79
3. 12. Минералы и руды PЗЭ	81
4. Области применения редких и редкоземельных элементов.....	83
4. 1. История открытия	83
4. 2. Минералы, руды и месторождения	84
4. 3. Физические и химические свойства.....	84
4. 4. Кислородсодержащие соединения	85
4. 5. Соединения с галогенами	90
4. 6. Соединения с другими неметаллами.....	91
4. 7. Органические комплексные соединения	93
4. 8. Получение металлического ванадия	93
5. Способы переработки редкоземельного сырья.....	95
РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	96

1. ВВЕДЕНИЕ

К числу редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся скандий Sc, иттрий Y, лантан La и 14 следующих за ним элементов, называемых **лантанидами** (от Ce до Lu) или *лантаноидами*, однако последнее название неточно, поскольку суффикс «оид» по-гречески означает «подобный», то есть лантаноид – это «подобный лантану». Лантанид же (суффикс «ид») – по-гречески «следующий за...») означает – «следующий за лантаном». Несмотря на сходство между лантаном и лантанидами, подобными их назвать нельзя. Например, следующий за лантаном элемент церий образует устойчивые соединения в степенях окисления +3 и +4, тогда как лантан в соединениях проявляет только степень окисления +3. Существенна также разница в свойствах РЗЭ, стоящих в начале и конце ряда лантанидов.

Используя термин «лантаниды», следует помнить, что лантан не принадлежит к числу этих элементов, а является их предшественником.

Название «редкоземельные элементы» также требует разъяснения. Прежде чем РЗЭ получили в металлическом состоянии, были выделены их оксиды – порошкообразные тугоплавкие вещества, плохо растворимые в воде. В XVIII–XIX вв. вещества с такими свойствами называли «землями» (глинозем Al_2O_3 , горькозем MgO и т. д.). Поскольку *земли – оксиды РЗЭ* – встречались в минералах довольно редко, их называли **редкие земли**. Следовательно, редкие земли – оксиды РЗЭ, а не сами элементы или простые вещества-металлы. Поэтому простые вещества, проявляющие металлические свойства, следует называть **редкоземельными металлами (РЗМ)**, а не редкими землями или редкоземельными элементами. Сейчас установлено, что РЗЭ не так уж редки. Таким образом, название «редкоземельный» в известной степени устарело, но им продолжают пользоваться.

РЗЭ разделяют на 2 подгруппы – цериевую и иттриевую. К первой относят La и легкие лантаниды от Ce до Eu включительно, к иттриевой подгруппе – сам иттрий, а также его легкий аналог скандий и все тяжелые лантаниды от Gd до Lu включительно. Основанием для такой классификации является различное поведение членов этих подгрупп при разделении смесей РЗЭ: элементы с относительно большим ионным радиусом, включая церий, образуют при фракционировании легкую фракцию – цериевая подгруппа, элементы с меньшим размером ионного радиуса – тяжелую – иттриевая подгруппа. Такое подразделение относительно, поскольку в технологической практике элементом, делящим РЗЭ на подгруппы, не всегда является гадолиний.

Говоря о положении РЗЭ в периодической системе (ПС), необходимо отметить определяющую роль Д.И.Менделеева в решении этой труднейшей задачи. Он не только сформировал 3-ю группу ПС, предсказав скандий и экспериментально доказав трехвалентность иттрия и лантана, которые до того считались двухвалентными, но и подготовил экспериментальную базу для решения проблемы РЗЭ в целом.

В процессе открытия РЗЭ, который растянулся на весь XIX в., были периоды, когда число РЗЭ не только сводилось к минимуму, но и разрасталось чуть ли не до бесконечности (теория метаэлементов Крукса). Окончательно вопрос о числе РЗЭ был решен в 1922 г., когда на основе закона Мозли было установлено, что между лантаном и гафнием могут находиться только 14 элементов (лантанидов). Однако и до этого момента делались попытки разместить РЗЭ в ПС, хотя эти элементы нарушали стройную структуру ПС.

Основополагающие принципы размещения РЗЭ в ПС были сформулированы Д.И.Менделеевым. Современники Менделеева, занимавшиеся исследованиями в области РЗЭ, высоко оценивали его роль в решении этой сложной проблемы. Так, Юрбэн считал Менделеева одним из создателей теории РЗЭ. Будучи синтетиком и много занимаясь разделением смесей РЗЭ, Юрбен особенно высоко ценил предложенный Менделеевым метод фракционной кристаллизации двойных нитратов (см. разд. 3.8.1), который затем успешно применил Ауэр фон Вельсбах для отделения лантана от дидима и выделения из последнего новых элементов – неодима и празеодима.

Особенно важна оценка работ Менделеева в области РЗЭ, данная Б. Браунером, который подчеркивал роль Менделеева в установлении истинной валентности, правильного атомного веса церия и других РЗЭ. Так же, как и Юрбен, Браунер считал очень важным для развития РЗЭ предложенный Менделеевым новый метод разделения смесей РЗЭ.

Как по своему положению в ПС, так и по проявляемым свойствам ванадий далек от скандия и лантанидов, однако все они относятся к рассеянными элементам, находящим применение в создании новых материалов. Подобно РЗЭ ванадий используется в оболочке ядерных реакторов и как лигирующая добавка при получении сплавов с ценными свойствами. Его соединения используют в качестве катализаторов различных процессов, при производстве люминофоров и квантовых генераторов. Подобно оксидам лантанидов оксиды ванадия являются перспективными материалами для изготовления оптического волокна.

Существующая потребность в новых (оптико-волоконных, композиционных, термо- и радиационноустойчивых, каталитически активных) материалах и сплавах, которые могут быть получены при помощи РЗЭ, ванадия и их соединений, обуславливает необходимость внимательного изучения химических свойств представленных элементов.

2. Место редкоземельных элементов в Периодической системе элементов. Их электронное строение..

Химия скандия.Скандий открыл в 1879 г. Ларс-Фредрик Нильсон (Швеция) в процессе разделения РЗЭ эрбиевой подгруппы, полученных из скандинавского гадо- линита. В природе существует один стабильный изотоп ^{45}Sc . Его искусственные радиоактивные изотопы имеют небольшой период

полураспада и являются β^+ – и β^- –излучателями.

2. 1. Минералы, руды, месторождения скандия

Скандий не столько редкий (кларк $6 \cdot 10^{-4}\%$), сколько рассеянный элемент.

Скандий, являясь более распространенным, чем Sb, Bi, Ag и Au, значительных концентраций не образует. Основная его масса рассеяна в горных породах вулканического происхождения; содержание Sc_2O_3 в них – 0,0002 – 0,0003%.

Собственные минералы скандия – **тортвейтит** ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ содержит 41-42 % Sc_2O_3) и **стереттит** ($\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 39,22 %). В тортвейтите скандий обычно замещается иттрием, РЗЭ иттриевой подгруппы, а также Zr, Hf и Th. Разновидность с повышенным содержанием циркония носит название **бефаномит**. Тортвейтит и бефаномит, несмотря на редкость этих минералов, встречаются в виде отдельных скоплений в Норвегии, на о. Мадагаскар, на Урале, в Восточной Сибири.

Разновидность стереттита – **кольбекит** $(\text{Sc, Be, Ca})(\text{SiO}_4, \text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба минерала еще более редки, чем тортвейтит. Отдельные находки их обнаружены в США, Германии, Бельгии. Более 100 минералов содержат от 0,001 до 0,6 % Sc_2O_3 . Это вольфраматы, галогениды, карбонаты, молибдаты, оксиды, силикаты и фосфаты. Для большинства скандийсодержащих минералов характерно присутствие Ln^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zr^{2+} . Большинство этих ионов имеет близкий радиус при одинаковом координационном числе (шесть), близкие значения ряда констант, например, электроотрицательность.

Известные месторождения собственных минералов скандия невелики по масштабам и не могут удовлетворить потребность в скандии, поэтому промышленное значение имеет попутное извлечение скандия из комплексного сырья. К таким сырьевым источникам в первую очередь относятся урановые руды, содержащие торий, РЗЭ и скандий (до 0,001%). При сохранении темпов современной добычи руды извлечение Sc_2O_3 может составить 500 т в год. В качестве второго источника следует назвать касситериты и вольфрамиты. Небольшое содержание в них скандия (сотые, редко десятые доли процента) компенсируется большим объемом добычи этих руд (~200000 т концентратов в год). Огромные масштабы некоторых железорудных магматических месторождений при довольно стабильном содержании скандия (0,01-0,02 % Sc_2O_3) позволяют считать их одним из перспективных источников получения скандия.

Сырьевыми источниками получения скандия можно считать минералы РЗЭ иттриевой подгруппы (эвксенит, хлопинит и др.), содержащие до нескольких десятых долей процента Sc_2O_3 , а также бериллы и цирконы. Крупным сырьевым источником скандия могут оказаться бокситы, содержащие в некоторых случаях 0,001-0,01% Sc_2O_3 . Потенциальным источником скандия считают угли, в золе которых может содержаться 0,001-0,01% Sc_2O_3 . Пред-

ставляют интерес некоторые слюды, часто обогащенные скандием. Встречаются мусковиты, содержащие до 0,2-0,4 % Sc_2O_3 .

2. 2. Физические и химические свойства

Скандий – первый элемент, у которого достраивается не внешний уровень, а предшествующий внутренний подуровень. Его электронная конфигурация $[\text{Ar}]3d^14s^2$. Это аналог алюминия, но проявляет более основные свойства.

Чистый Sc обладает серебристым блеском, на воздухе тускнеет, сравнительно мягок, хорошо обрабатывается. Содержание 1–2% примесей делает металл твердым и хрупким. Имеет гексагональную плотноупакованную решетку (параметры: $a = 0,3309$ нм, $c = 0,5273$ нм), плотность $2,9$ г/см³. При 1450°C претерпевает полиморфное превращение. В вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 1400 – 1450°C возгоняется. Это свойство используется для получения металла высокой чистоты. Температура плавления скандия 1539°C , температура кипения 2630°C . Физические и химические свойства сильно зависят от чистоты скандия. Этим объясняется большое расхождение основных физических констант ($t_{\text{пл.}}$, $t_{\text{кип.}}$ и плотности) в опубликованных работах. Многие физические свойства скандия до сих пор недостаточно изучены в связи с большой трудностью получения чистого металла.

Для скандия характерна высокая химическая активность. Подобно РЗЭ он непосредственно реагирует с O, S, C, N, галогенами. На воздухе поверхность металла покрывается защитной пленкой оксида, которая препятствует дальнейшему окислению. С азотом реагирует выше 500°C , образуя ScN. При нагревании реагирует с галогенами, образуя тригалогениды. При сплавлении с серой, селеном и теллуром образует соответственно Sc_2S_3 , Sc_2Se_3 , Sc_2Te_3 и ScTe.

При нагревании в атмосфере водорода получается гидрид ScH_2 . Образует также карбиды, бориды, силициды, арсениды. Взаимодействие с различными металлами изучено мало. Сплавы с магнием, алюминием, титаном обладают ценными свойствами, которые используются в промышленности.

При нагревании Sc вытесняет водород из воды, легко растворяется в минеральных кислотах, медленно взаимодействует с концентрированным раствором NaOH.

Основные свойства у Sc выражены слабее, чем у РЗЭ. Поскольку радиус иона Sc^{3+} (0,083 нм) меньше, чем радиус иона Y^{3+} (0,097 нм) и большинства трехзарядных ионов РЗЭ (табл. 3. 2), то в соединениях Sc более ярко выражена тенденция к гидролизу, чем в аналогичных соединениях РЗЭ.

Скандий склонен образовывать двойные комплексные соединения в большей мере, чем РЗЭ.

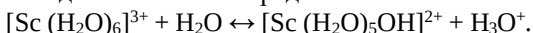
2. 3. Кислородсодержащие соединения

Оксид Sc_2O_3 получают путем прокаливании гидроксида, карбоната,

оксалата, сульфата, нитрата скандия. Это белый, тонкий, тугоплавкий порошок ($t_{пл.} = 2470^\circ\text{C}$), плотность $3,864 \text{ г/см}^3$, нерастворим в воде, плохо растворяется в холодных разбавленных кислотах, хорошо – в концентрированных. В ряду $\text{Sc} - \text{Y} - \text{La}$ химическая активность повышается. Теплота образования оксида также повышается от Sc к La (кДж/г-экв): $284,7 - \text{Sc}_2\text{O}_3$, $305,64 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $318,2 - \text{La}_2\text{O}_3$. Оксид скандия проявляет амфотерность, образуя с оксидами щелочных металлов скандиаты – LiScO_2 , NaScO_2 , а с оксидами железа, алюминия, циркония соединения – ScFeO_3 , ScAlO_3 , Sc_2ZrO_5 .

Гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – амфотерное соединение. Образуется в виде белого студенистого осадка действием растворов аммиака или умеренно концентрированных растворов NaOH на растворы солей скандия в широком интервале pH. На полноту осаждения не влияет присутствие в растворе значительных количеств солей аммония и избыток осадителя; величина pH начала осаждения – приблизительно $4,8 - 4,9$. При осаждении сначала образуются малорастворимые основные соли, которые при увеличении концентрации OH^- превращаются в $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Величина pH образования и состав основных солей зависят от природы аниона (прочности связи $\text{Sc} - \text{анион}$).

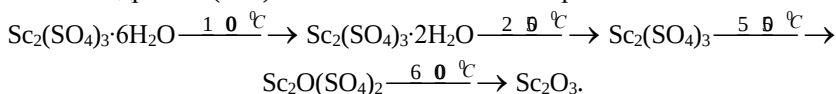
Гидроксид скандия слабо растворим в воде ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л), хорошо – в разбавленных кислотах (образуя соли) и значительно хуже в концентрированных растворах щелочей, образуя скандиаты и в растворах карбонатов аммония и щелочных металлов (с образованием $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и основных карбонатов скандия переменного состава). Кислотная диссоциация гидратированного иона скандия может быть представлена схемой



Гидроксид скандия по ряду свойств отличается от других гидроксидов. Например, он осаждается при более низких значениях pH, чем гидроксиды РЗЭ ($\text{pH} \geq 6,3$), и более высоких, чем гидроксиды Zr, Th, Ti ($\text{pH} = 1 - 3$), что облегчает отделение Sc от других элементов. При нагревании $\text{Sc}(\text{OH})_3$ до $200 - 260^\circ\text{C}$ он разлагается до **моногидроксида** $\text{ScO}(\text{OH})$, который при $310 - 380^\circ\text{C}$ переходит в Sc_2O_3 . Моногидроксид скандия ($\text{ScO}(\text{OH})$) легко растворяется в концентрированном растворе NaOH ; из полученного раствора кристаллизуется $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. 4. Соли кислородсодержащих кислот

Сульфат $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть получен упариванием растворов оксида, гидроксида или карбоната скандия в разбавленной H_2SO_4 . Гидраты сульфата скандия могут содержать 2, 3, 5 и 6 молекул воды. При нагревании кристаллогидрат $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается и разлагается:



Безводный сульфат скандия – белое гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Может быть получен действием кон-

центрированной серной кислоты на оксид или гидроксид скандия и обезвоживанием кристаллогидрата сульфата при 250°C.

Из водных сернокислых растворов выделяются сульфаты скандия: **основный** $\text{ScOH}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и **средний** $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В концентрированных растворах H_2SO_4 (> 42 %), средний сульфат обезвоживается, и далее образуется сольват $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

В системах с сульфатами щелочных металлов и аммония выделяются **комплексные соединения** $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$. С сульфатами Li и Na образуются комплексы только первого типа – $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами K, Rb, Cs и NH_4^+ образуются оба типа комплексных соединений. Комплекс $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ в воде превращается в $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$. Термическая устойчивость комплексных сульфатов скандия понижается с увеличением радиуса Me^+ .

Двойные сульфаты скандия и аммония или натрия хорошо растворяются в воде и концентрированных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 . $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ практически нерастворим в K_2SO_4 , поэтому его предложено использовать для отделения скандия от элементов иттриевой подгруппы. $\text{K}_3[\text{Y}(\text{SO}_4)_3]$ растворяется в 30 раз лучше, чем $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$.

Основной тиосульфат $\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$ образуется при действии тиосульфата натрия на растворы хлорида или нитрата скандия:



$\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$ представляет собой желтоватый кристаллический хорошо фильтрующийся осадок. Используется для отделения скандия от лантаноидов. При осаждении тиосульфата скандия в кислой среде (pH = 2) лантаноиды остаются в растворе.

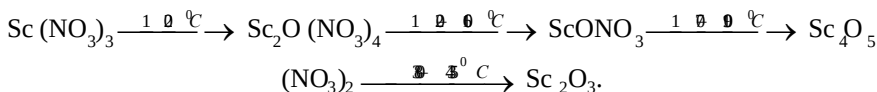
Нитрат $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается в виде кристаллогидрата растворением оксида, гидроксида или карбоната скандия в разбавленной HNO_3 с последующим упариванием растворов. Это кристаллическая гигроскопичная соль, хорошо растворимая в воде, спирте, эфире и др. органических растворителях. В зависимости от концентрации HNO_3 из водных растворов выделяются $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3$. По составу, строению и свойствам нитраты скандия сходны с нитратами индия и тяжелых редкоземельных элементов, но имеют и существенное различие. Например, основной и средний нитраты хорошо растворимы в воде, их растворимость с повышением температуры возрастает (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Растворимость нитратов скандия при различных температурах

Температура, °C	Растворимость, вес. %	
	$\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

0	14,96	16,83
25	16,40	18,62
50	18,05	20,19
70	19,10	∞
90	20,80	∞

Нитраты скандия отличаются высокой термической устойчивостью:

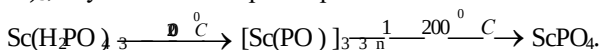


Нитраты скандия можно использовать для его экстрагирования органическими растворителями.

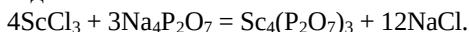
Карбонат скандия. Для скандия характерно образование **основных карбонатов** переменного состава: $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sc}(\text{OH})_m]_2(\text{CO}_3)_{3-m} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они нестойки, легко разлагаются при нагревании. Образуются в виде объемистого белого осадка при действии карбонатов аммония или щелочных металлов на растворы солей скандия. Растворяются в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 , образуя комплексные соединения $\text{Me}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мало растворимы в воде и слабокислых растворах; могут быть использованы для отделения скандия от других элементов.

Устойчивость однотипных комплексных карбонатов скандия увеличивается в ряду $\text{NH}_4 < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. В воде карбонатные комплексы гидролизуются, степень гидролиза понижается в той же последовательности. Растворяются в кислотах и концентрированных растворах карбонатов аммония и натрия. Осаждение двойного карбоната натрия используется для отделения скандия от тория, который остается в виде растворимого комплекса в растворе.

Фосфаты скандия. Ортофосфат $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется действием на водные растворы солей скандия фосфорной кислоты. Аналогичен фосфатам иттрия, РЗЭ, Ga, In и других металлов. В отличие от фосфатов РЗЭ фосфат скандия выделяется из раствора только в виде дигидрата – устойчивого кристаллического соединения, существующего в природных условиях. Обладает низкой растворимостью. Для скандия характерно образование **дигидрофосфата** $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, неустойчивого при нагревании



Пирофосфат $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ образуется действием пирофосфата натрия на растворы солей скандия:



Он отличается от аналогичных соединений других элементов своей малой растворимостью даже в минеральных кислотах, что может быть использовано для отделения Sc от сопутствующих элементов.

Пирофосфат натрия осаждает из растворов солей скандия трудно рас-

творимый осадок $\text{NaScP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который можно рассматривать как натриевую соль **скандий-пирофосфорной кислоты**. Аналогичные соединения известны для РЗЭ.

Хроматы скандия. Средний хромат $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3$ получен действием хромовой кислоты на растворы солей скандия. Кристаллизуется с различным числом молекул воды – $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 3, 6$. Получен основной хромат $\text{ScOHCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Хроматы скандия способны, подобно хроматам РЗЭ, образовывать **двойные соединения** состава $\text{Me}[\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{NH}^+, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Молибдаты скандия. Средний молибдат $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ получают путем сливания растворов ScCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в диапазоне $\text{pH} = 2,5-6$ или спекания оксидов Sc_2O_3 и MoO_3 . Это белое безводное, термически устойчивое, кристаллическое вещество. До 1300°C не претерпевает никаких превращений. Плавится при $1900 \pm 50^\circ\text{C}$ без разложения. Плотность сухой соли $2,93 \text{ г/см}^3$, прокаленной – $3,09 \text{ г/см}^3$. Образует **двойные молибдаты** $\text{Me}[\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2]$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, температуры плавления которых $820, 940, 1100^\circ\text{C}$ соответственно.

Вольфраматы скандия. Вольфрамат $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получают подобно молибдату, сливая вместе растворы ScCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ в диапазоне $\text{pH} = 3,5-5$. Это белое рентгеноаморфное вещество. В интервале температур $50-300^\circ\text{C}$ обезвоживается. Вода удаляется в две стадии. При $50-150^\circ\text{C}$ удаляются $7\text{H}_2\text{O}$, при 300°C – остальные $3\text{H}_2\text{O}$. Плавится при $1620 \pm 50^\circ\text{C}$ без разложения. Плотность – $3,48 \text{ г/см}^3$. Безводная соль получается спеканием оксидов Sc_2O_3 и WO_3 при 1000°C . Образует **двойные вольфраматы** $\text{Me}[\text{Sc}(\text{WO}_4)_2]$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, температуры плавления которых $990, 860, 1170^\circ\text{C}$ соответственно.

Свойства сульфата, хромата, молибдата, вольфрамата и соответствующих основных солей скандия изменяются в зависимости от природы анионов. Так, растворимость в воде и склонность к гидролизу соединений скандия уменьшается по ряду $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$. Термическая устойчивость этих соединений увеличивается в обратной последовательности. В этой же последовательности увеличивается и прочность связи Sc^{3+} – анион.

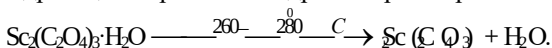
Свойства двойных солей – $\text{Me}[\text{Sc}(\text{EO}_4)_2]$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) изменяются в зависимости от природы не только аниона, но и однозарядного катиона. Устойчивость этих соединений увеличивается в рядах от Li к Cs и $\text{WO}_4^{2-} \approx \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$.

2. 5. Соли органических кислот

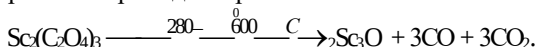
Скандий, как и РЗЭ, образует соли с органическими кислотами (щавелевой, уксусной, винной, лимонной и т. д.). Карбоновые и оксикарбоновые кислоты были первыми комплексообразователями, применяемыми для разделения Sc , Y и РЗЭ. В последнее время применяются нитрилтриуксусная,

этилендиаминтетрауксусная и другие полиуксусные кислоты.

Оксалат $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ образует кристаллогидраты с 3, 4, 5, 6 и 18 молекулами воды. Наиболее устойчив при обычных условиях гексагидрат $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который получают в виде тонкого порошка действием избытка разбавленного раствора щавелевой кислоты на раствор соли скандия. Безводный оксалат скандия – кристаллическое гигроскопичное вещество, получаемое дегидратацией кристаллогидратов при нагревании



Дальнейшее нагревание приводит к разложению



Безводный оксалат скандия и кристаллогидраты умеренно растворимы в воде (~ 60 мг/л в пересчете на Sc_2O_3 при 25°C). Их растворимость значительно возрастает в присутствии минеральных кислот, оксалата аммония и аммиака, что сильно отличает оксалат скандия от оксалатов РЗЭ. Оксалат скандия образует двойные соединения с оксалатами аммония, натрия и калия $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения растворяются в воде, неустойчивы и легко гидролизуются. Некоторые из них могут быть использованы в аналитических целях для получения чистых соединений скандия.

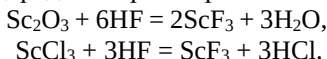
Тартраты скандия. Известны **средний** и **кислый** тартраты скандия. Средний тартрат $\text{Sc}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают при взаимодействии соли скандия с тартратом аммония или винной кислотой. Это аморфный осадок, переходящий при нагревании в кристаллический. Кислый тартрат $\text{ScH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают взаимодействием нитрата скандия с избытком винной кислоты при упаривании. Тартраты скандия трудно растворимы в воде, легко растворимы в минеральных кислотах, щелочах и растворах тартратов щелочных металлов и аммония. Скандий образует трудно растворимые двойные аммонийные тартраты $\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{CHON})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые используются для отделения скандия от соединений Al, Fe³⁺, Ti, Zr, Hf и РЗЭ цериевой подгруппы.

Ацетилацетонат $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ получают добавлением спиртового раствора ацетилацетона в водный раствор соли скандия с дальнейшей нейтрализацией гидроксидом аммония. Это весьма устойчивое кристаллическое соединение, плавится при 187,5°C без разложения. Мало растворим в воде, хорошо растворяется в спиртах, эфирах, ацетоне, хлороформе, бензоле. По термическим свойствам отличается от аналогичных соединений Zr, Hf, Th, Вe; используется для отделения от них. Возгоняется при 200°C. В аналогичных условиях ацетилацетонаты РЗЭ разлагаются.

2. 6. Соединения с галогенами

Скандий непосредственно взаимодействует со всеми галогенами. Однако его галогениды, за исключением фторида, обычно получают косвенным путем. Из раствора галогениды выделяются в виде кристаллогидратов.

Фторид ScF_3 получают путем нагревания Sc_2O_3 с плавиковой кислотой или действием фтороводородом на растворы солей скандия:



ScF_3 – белое кристаллическое вещество, тугоплавкое и высококипящее. Растворяется в плавиковой кислоте, растворах фторидов калия, натрия и аммония, образуя комплексную кислоту $\text{H}_3[\text{ScF}_6]$ и двойные соли $\text{Me}[\text{ScF}_4]$, $\text{Me}_2[\text{ScF}_5]$, $\text{Me}_3[\text{ScF}_6]$.

Реакция $\text{ScF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ используется для отделения скандия от РЗЭ, так как существует различие в растворимости фторидов РЗЭ и скандия в растворе NH_4F .

Растворимость ScF_3 в воде и минеральных кислотах меньше, чем фторидов РЗЭ. Это свойство также используется для отделения скандия от РЗЭ и Y.

Хлорид ScCl_3 – белое кристаллическое вещество. Гигроскопичен, на воздухе расплывается. Получают при нагревании Sc_2O_3 с углем в токе хлора. При нагревании на воздухе ScCl_3 переходит в ScOCl , плохо растворимый в воде, кислотах и щелочах.

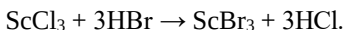
При 800-850°C ScCl_3 возгоняется. Высокая летучесть может быть использована в процессе фракционированной сублимации для отделения скандия от большинства сопутствующих элементов (лантаноидов, Be, Ti, Fe, Zr, Hf и др.).

ScCl_3 растворяется в воде, спирте и растворах HCl , что используется для отделения скандия от Al, Y, РЗЭ.

Безводный ScCl_3 склонен к образованию двойных солей с хлоридами щелочных металлов (известны соли $\text{Me}_3[\text{ScCl}_6]$, где Me – K, Na, Rb, Cs).

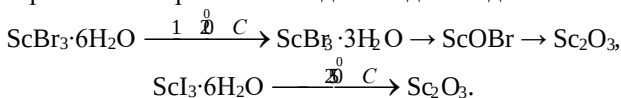
Из кристаллогидратов хлорида скандия наиболее устойчивы $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ScCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат кристаллизуется из солянокислых растворов. Выше 100°C разлагается до оксида.

Бромид и йодид ScBr_3 , ScI_3 – твердые кристаллические вещества, очень гигроскопичные. Возгоняются соответственно при 929 и 909°C. Безводные соли получают при действии брома (йода) на скандий или галогеноводородов на ScCl_3 при нагревании:



Безводные ScBr_3 и ScI_3 растворяются в воде и спирте. Из водных растворов кристаллизуются в виде гексагидратов $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании они разлагаются до оксида скандия:



Галогениды скандия плавятся под давлением и сублимируются (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Температуры плавления и сублимации галогенидов скандия

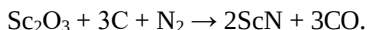
Галогенид	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{субл.}, ^\circ\text{C}$
ScF ₃	1515	Не определена
ScCl ₃	960	967
ScBr ₃	960	929
ScI ₃	945	909

2. 7. Другие бескислородные соединения

Сульфид Sc₂S₃ может быть получен сплавлением простых веществ, прокаливанием Sc₂O₃ в токе H₂S, обработкой безводного сульфата или хлорида сероводородом при повышенной температуре. Sc₂S₃ – желтое кристаллическое вещество; плотность 2,8 г / см³, $t_{пл.} = 1700^\circ\text{C}$. До 100^oC устойчив на воздухе. При высокой температуре разлагается до Sc₂O₃, Sc₂(SO₄)₃ и SO₂. Горячей водой и кислотами разлагается с выделением H₂S.

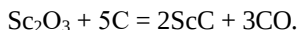
Селенид Sc₂Se₃, **теллуриды** Sc₂Te₃ и ScTe образуются при сплавлении скандия с селеном и теллуром. Это тугоплавкие кристаллические вещества: Sc₂Se₃ – красновато-фиолетовый, с плотностью 5,26 г/см³; Sc₂Te₃ – черный, плотн. 4,55 г/см³. Нерастворимы в воде, при действии минеральных кислот разлагаются, выделяя селеноводород и теллуридоводород.

Нитрид ScN образуется при взаимодействии простых веществ выше 500^oC (быстро при 900^oC). Нитрид скандия в виде твердого раствора, содержащий 1,2 % примеси ScC, получают путем прокалывания Sc₂O₃ с углем в токе азота при 1900-2000^oC



Это твердое темно-синее вещество, с плотностью 4,2 г/см³, плавится при 2550^oC. Устойчив на воздухе до 600^oC; при дальнейшем нагревании быстро окисляется. Устойчив в холодной и горячей воде. Разлагается раствором NaOH и кислотами: медленно – серной, быстро и полностью – соляной и азотной.

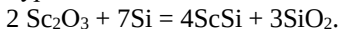
Карбид скандия. Данные о нем противоречивы. Установлено существование карбида близкого по составу к ScC, плотность – 3,6 г/см³. Получают восстановлением Sc₂O₃ углем при 2000^oC или синтезом из простых веществ:



Карбид представляет собой темно-серое с металлическим блеском вещество. Склонен присоединять кислород, образуя оксикарбиды примерного состава Sc₂C₂O. Растворяет углерод; образует твердые растворы с карбидами других металлов. Так, описано получение сплавов на основе TiC-ScC, обладающих высокой микротвердостью (5400 кг/мм²), значительно превышающей микротвердость TiC (3000 кг/мм²). Такое резкое возрастание твердости фазы на основе TiC – следствие высокой незаполненности d-электронной оболочки Sc, являющегося наиболее акцепторноспособным среди переходных металлов. Эти сплавы также характеризуются высокими температурами

плавления.

Силицид ScSi получен при взаимодействии Sc₂O₃ с кремнием в вакууме в интервале температур 1000-1900°C



Получить ScSi₂ не удалось.

Гидрид ScH₃ получается при нагревании металла в атмосфере водорода. Это твердое кристаллическое вещество, обладающее при повышенной температуре заметным давлением пара. При 300, 500, 600, 900°C давление его паров равно соответственно 6,8; 20,8; 55,1; 262,2 мм рт. ст.

Тиоцианаты скандия. Средний тиоцианат Sc(CNS)₃ получают взаимодействием сульфата скандия с тиоцианатом бария. Известен **кислый тиоцианат** ScH(CNS)₄. Оба вещества используются при экстракционном отделении скандия. Sc(CNS)₃ с тиоцианатами щелочных металлов образует ряд комплексных соединений. Их получают по реакции Sc₂(SO₄)₃ + 3Me₂SO₄ + 6Ba(CNS)₂ = 2Me₃[Sc(CNS)₆] + 6BaSO₄, в соотношении ионов Sc³⁺: Me⁺: CNS⁻ = 1 : 3 : 6.

Me₃[Sc(CNS)₆] – гигроскопичные соединения; связь скандия с группой CNS-осуществляется через атом N. Растворимость их уменьшается с увеличением радиуса катиона внешней сферы. Так, при 20°C растворимость составляет 78,5 % для Li₃[Sc(CNS)₆]·13H₂O, 75,71 % для Na₃[Sc(CNS)₆]·4H₂O, 73 % для K₃[Sc(CNS)₆], 71,82 % для Rb₃[Sc(CNS)₆] и 70,48 % для Cs₃[Sc(CNS)₆]. Термическая устойчивость возрастает по ряду Li < Na < K < Rb < Cs. Полное обезвоживание соединения лития протекает одновременно с разложением. Для соединений Na⁺, K⁺, NH₄⁺ характерно образование безводных гексатиоцианоскандиатов.

2. 8. Методы отделения скандия от примесей

Получение чистых соединений скандия – очень сложная задача, так как скандий в основном извлекается из комплексного сырья, содержащего много сопутствующих элементов в количествах, значительно превосходящих его содержание. Особенно большие трудности возникают при отделении от скандия РЗЭ иттриевой подгруппы, алюминия, железа, циркония, гафния и тория. Это связано с близостью ионных радиусов и ряда других свойств.

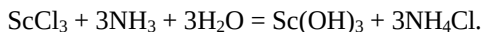
Содержание скандия в продуктах, получаемых при переработке комплексных руд, как правило, составляет от сотых до десятых долей процента. Поэтому обычно из исходного сырья получают богатые скандиевые концентраты, а из них уже выделяют чистые соединения.

Основные методы отделения скандия от примесей: 1) осаждение; 2) конденсация и сублимация; 3) ионный обмен; 4) экстракция. Однако ни один из этих методов не является специфичным для скандия; получить его соединения высокой чистоты можно лишь путем сочетания ряда методов.

2. 8. 1. Методы осаждения

Эти методы применяются для концентрирования скандия, дают возможность количественно выделить скандий из раствора, но непригодны для получения особо чистых соединений.

Осаждение гидроксида. Для концентрирования и отделения скандия от щелочных и щелочноземельных элементов осаждают гидроксид скандия по реакции



Для отделения скандия от кальция и магния можно использовать не только различие в pH осаждения их гидроксидов, но и выщелачивание гидроксидов 20 % раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что дает возможность переводить в раствор и эффективно отделять Sc от различных количеств примесей кальция и магния (табл. 2.3).

Таблица 2. 3. Значения водородного показателя осаждения некоторых гидроксидов

Гидроксид	pH
Sc(OH) ₃	4,9-5,5
Ln(OH) ₃	6,3 и более
Ce(OH) ₄	1,2
Ce(OH) ₃	7,4
ZrO ₂ ·xH ₂ O	1,9-2,6
TiO ₂ ·xH ₂ O	0,7
Th(OH) ₄	3,0 и более
SiO ₂ ·xH ₂ O	В сильно кислой среде
Al(OH) ₃	3,6-5,1
Fe(OH) ₃	1,6-3,5
Fe(OH) ₂	6,6-9,3
Mg(OH) ₂	8,3-11,3

Из данных, приведенных в табл. 2. 3, следует, что существует возможность, используя разницу pH осаждения гидроксидов, в некоторой степени очистить Sc от Zr, Ti, Th и Ce⁴⁺ (они осаждаются при более низких значениях pH) и от ряда РЗЭ иттриевой подгруппы, Ce³⁺, Fe²⁺ (осаждаются при более высоких значениях pH, чем скандий).

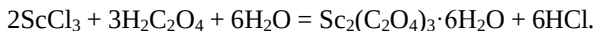
Практически использовать этот метод для отделения РЗЭ можно лишь при строгом регулировании pH и из сильно разбавленных растворов. Метод не дает возможности отделить Fe³⁺, в присутствии которого гидроксид скандия осаждается при более низком pH, чем из чистых растворов, и от Al, имеющего близкий pH осаждения гидроксида.

Для отделения от алюминия предложено использовать способность его гидроксида растворяться в избытке щелочей. Растворимость Sc(OH)₃ в растворах NaOH при низкой концентрации щелочи незначительна (< 1,12 мг /100 г раствора в пересчете на Sc₂O₃). Увеличение концентрации NaOH до 20

% приводит к увеличению растворимости $\text{Sc}(\text{OH})_3$ до 7,5 мг /100 г раствора. Максимальная растворимость $\text{Sc}(\text{OH})_3$ наблюдается в 26 и 32,5 %-ных растворах NaOH (соответственно 132,2 мг и 150,4 мг /100 г раствора в расчете на Sc_2O_3). Исходя из этого, при отделении от алюминия рекомендуется применять раствор щелочи концентрацией не более 5 %.

Большое преимущество метода фракционного осаждения гидроксидов – его простота, существенный недостаток – плохая фильтруемость осадков.

Осаждение оксалата. Для отделения железа и алюминия используют реакцию



Однако в избытке щавелевой кислоты и особенно солей аммония и щелочных металлов не достигается полного осаждения вследствие образования комплексного аниона $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. При выделении оксалата скандия, особенно из бедных растворов, более полному осаждению способствует присутствие кальция, играющего роль носителя. При соосаждении с оксалатом кальция можно выделить скандий на 86 %. Однако при этом затрачивается много дорогостоящей щавелевой кислоты. Применять щавелевую кислоту для очистки скандия от железа, алюминия и урана рекомендуется лишь на конечных этапах. Осаждение проводят при $\text{pH} = 2-3$, в течение 4 ч при 90°C . Количество кислоты определяется составом раствора.

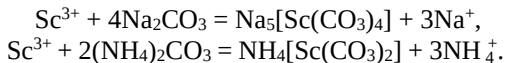
Для отделения от РЗЭ предлагается использовать разницу в устойчивости комплексных соединений. Оксалаты скандия и РЗЭ растворяются в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты при значении $\text{pH} = 6$ $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4 \leftrightarrow 2\text{HSc}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Кипячением раствора разрушают менее прочные комплексные соединения РЗЭ. После охлаждения прибавляют 10 %-ный раствор щавелевой кислоты, выделяя в осадок РЗЭ. Вводя в раствор твердую щавелевую кислоту, скандий выделяют в осадок. Недостаток метода – применение дорогостоящих реагентов.

Осаждение двойных тартратов. Проводить очистку скандия от многих примесей (Fe , Ti , Zr , Hf , Al , Th , РЗЭ цериевой подгруппы) можно, осаждая плохо растворимый двойной тартрат скандия-аммония $\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{CHON})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полнота осаждения в значительной мере зависит от pH раствора и достигает наибольшего значения в 0,1 н. растворе аммиака. Растворимость указанного соединения скандия в указанных условиях составляет 0,0005 г/л в расчете на Sc_2O_3 . Осаждение скандия в виде двойного тартрата с аммонием позволяет снизить содержание примесей (кроме РЗЭ) до десятых долей процента. Очистки от РЗЭ иттриевой подгруппы, вследствие образования аналогичных плохо растворимых соединений, не происходит.

Отделение содой или карбонатом аммония. Способность карбоната скандия растворяться в избытке раствора Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, с образованием комплексных соединений, рекомендовано использовать для отделения

от РЗЭ



Карбонатный комплекс разрушают кипячением раствора. В осадок выделяется плохо растворимый карбонат скандия переменного состава. Этим же способом можно отделить скандий от Fe, Mn и Ca.

Изучение извлечения скандия карбонатными растворами позволило проводить процесс отделения от Fe и Mn при комнатной температуре. Для отделения от Fe, Mn, Al и Ca можно использовать способность гидроксида скандия растворяться в растворах карбонатов натрия и аммония.

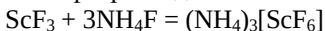
Для более полного извлечения скандия рекомендуется исходный раствор с концентрацией оксидов 15-20 г/л нейтрализовать содой или аммиаком до pH = 2, а затем, постепенно перемешивая, влить его в равный объем 20 %-ного раствора карбоната натрия при комнатной температуре. После отделения осадка примесей, раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления CO₂ и аммиаком осаждают гидроксид скандия.

Недостатком карбонатной обработки – применение больших объемов растворов карбонатов натрия или аммония в связи с умеренной растворимостью соединений скандия в них и плохая фильтруемость осадков.

Тиосульфатный метод. Чтобы отделить скандий от РЗЭ иттриевой подгруппы, предлагается осаждать основной тиосульфат скандия при кипячении из слабокислых хлоридных и нитратных растворов. РЗЭ в этих условиях остаются в растворе в виде сульфитов.

Недостаток метода – необходимость точно соблюдать pH раствора осаждения, так как из нейтральных растворов осаждаются трудно фильтруемые осадки. На степень разделения скандия и РЗЭ большое влияние оказывает их исходное соотношение. При большом избытке РЗЭ значительная часть скандия остается в растворе вместе с РЗЭ.

Осаждение фторидов. Способность ScF₃ растворяться в растворе NH₄F с образованием комплексного фторскандиата



в отличие от плохо растворимых фторидов РЗЭ и тория было предложено использовать для отделения от этих элементов. Отделить скандий указанным методом можно либо упаривая растворы, содержащие избыток NH₄F (при этом фториды РЗЭ и тория выпадают в осадок, захватывая до 10 % скандия), либо фракционной кристаллизацией двойного фторида скандия-аммония. Этот вариант дает хорошие результаты – фториды обрабатывают плавиковой кислотой, переводя скандий в раствор в виде H₃[ScF₆]; РЗЭ и торий остаются в осадке.

Во всех случаях количественная потеря скандия может быть большой, поскольку она зависит не только от соотношения разделяемых компонентов, но и от их концентрации в растворе, а так же присутствия других примесей, например кальция, являющегося хорошим соосаждителем скандия.

Существует мнение, что фторидный метод перспективен для отделения скандия от элементов, образующих более растворимые фториды (Ti, Zr, Fe, Mn).

Для выделения скандия из бедных растворов в качестве осадителя рекомендуется применять фториды и фторсиликаты натрия и калия, фтороводородную и фторкремниевую кислоты. Для достаточно полного осаждения скандия необходимо вводить большой избыток осадителя. При отделении от циркония целесообразно использовать гексафторсиликат калия или фторид калия, так как образующийся гексафторцирконат калия $K_2[ZrF_6]$ хорошо растворим в воде (25 % при 100°C) и легко отделяется от скандия.

Осаждение фторида скандия нецелесообразно проводить при высоком содержании алюминия, так как содержание скандия в образующемся криолите незначительно.

Поскольку при фторидном методе невозможно полное выделение скандия из кислых растворов с большим содержанием примесей, а также трудно перевести осадок фторида в растворимое состояние, то необходима его обработка концентрированной серной кислотой при 180-250°C, либо 20-30 % -ным раствором NaOH при 60-80°C 2-3 ч. В первом случае в присутствии кальция возможны потери скандия с осадком $CaSO_4$, во втором случае необходимо тщательное отмывание от относительно плохо растворимого NaF, так как его присутствие в $Sc(OH)_3$ при последующем растворении в кислоте приводит к осаждению ScF_3 .

Хлоридный метод. В лабораторных условиях успешно отделить скандий от РЗЭ иттриевой подгруппы и алюминия удалось, используя разницу в растворимости $ScCl_3$ и хлоридов примесей в концентрированной HCl, особенно в водно-спиртовой смеси, насыщенной хлороводородом.

Прочие методы отделения. Чтобы отделить скандий от циркония, рекомендуется использовать осаждение малорастворимого арсената циркония или йодата циркония. От циркония и тория скандий можно отделить в виде фталата $Sc_2(C_8H_4O_4)_3$. С целью концентрирования и отделения от примесей в ряде случаев рекомендуется выделять скандий в виде малорастворимых пирофосфата и фитата.

2. 8. 2. Конденсация и сублимация

Для очистки скандия от примесей предложено использовать конденсацию хлоридов и сублимацию ацетилацетонатов. Температура кипения $ScCl_3$ 1077°C, температуры кипения хлоридов щелочных, щелочноземельных и РЗЭ находятся в диапазоне 1400-1750°C. Хлориды подгруппы титана кипят при 136-331°C, $SiCl_4$ при 57°C, $SnCl_4$ при 113°C, $NbCl_5$ при 246°C, $TaCl_5$ при 234°C, $FeCl_3$ при 319°C. Наиболее близки по значению температуры кипения хлоридов железа (II) (1026°C) и марганца (II) (1190°C). Хлорид алюминия возгоняется при 180,3°C. Существенная разница в значениях температуры кипения хлоридов позволяет отделить скандий от большинства сопутствующих

щих элементов. Этим методом был получен рентгено-спектрографически чистый ScCl_3 из оксида скандия, содержащего 8-9 % Zr и около 12 % Ln при хлорировании хлором и S_2Cl_2 в присутствии восстановителя с последующей фракционной конденсацией. Фракционной конденсацией хлоридов можно получить ScCl_3 , не содержащий примесей, за исключением ThCl_4 и некоторого количества MnCl_2 , с выходом 88 % из технического фторида скандия, содержащего около 27 % Sc, много кремния, около 1 % алюминия и других элементов. По числу отделяемых примесей и полноте очистки указанный способ превосходит способы осаждения. Недостатки его – более сложное аппаратное оформление и неполное извлечение скандия.

Очистка скандия от примесей сублимацией ацетилацетонатов главным образом проводится в лабораторных условиях. Метод основан на сублимации ацетилацетоната скандия $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ в вакууме без разложения (в отличие от легко разлагающихся в этих условиях аналогичных соединений Zr, Hf, Ti и Th). Ацетилацетонаты РЗЭ менее летучи.

Ацетилацетонат скандия получают, добавляя аммиачный раствор ацетилацетона к водному раствору соли скандия. Выпавший осадок после фильтрования и высушивания сублимируют в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 170°C . Таким образом удается очистить 70 %-ный оксид скандия (содержащий ~8 % ZrO_2 , ~9 % ThO_2 , 2 % Y_2O_3 , 7 % Yb_2O_3) практически полностью от Zr, Hf, Th (содержание в конечном продукте < 0,1 %) и снизить содержание Y_2O_3 до 0,2-0,3 %. Применение этого метода для очистки большого количества скандия ограничивает высокая цена реактива. Недостатки – невысокий выход чистого скандия и невозможность его отделения от алюминия, железа и бериллия.

2. 8. 3. Ионный обмен

Метод ионного обмена в технологии редких металлов применяют как для выделения их соединений из разбавленных растворов, так и для очистки от примесей. При изучении сорбции (на фосфорнокислых ионитах) из бедных растворов установлена зависимость извлечения некоторых элементов и скандия от кислотности среды. Она показывает возможность при сорбции из сильноокислой среды отделить скандий от железа, алюминия, олова, не сорбирующихся при $\text{pH} > 2-4$.

Недостатки – небольшая производительность, дорогостоящие реагенты, трудности десорбции.

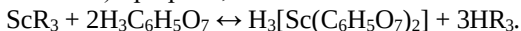
Метод ионного обмена рекомендован для получения чистых соединений скандия. Лучше всего этим методом очищать скандий от наиболее трудно отделяемых примесей (РЗЭ, Y, Th). Простой метод ионного обмена в этом случае мало эффективен. Поэтому ионообменное разделение применяют в сочетании с комплексообразованием, т. е. используется ионообменная хроматография. Чаще всего разделение осуществляется на катионитах.

Одним из первых десорбентов для очистки скандия от РЗЭ стала лимонная кислота. Устойчивость цитратов (как и многих других комплексных соединений) повышается в ряду $\text{La} < \text{Y} < \text{Yb} < \text{Sc}$. При десорбции комплексобразователем в первую очередь вымывается скандий. Процесс состоит из:

- 1) пропускания раствора с разделяемой смесью через колонку со смолой в аммонийной или водородной форме:



- 2) десорбции ионов Sc^{3+} 5 %-ным раствором лимонной кислоты (или другим комплексобразователем) при pH 2,8:



Проведение процесса указанным способом дает возможность из оксида скандия с 7 % примесей РЗЭ получить продукт, в котором менее 0,5 % РЗЭ даже в последних фракциях, где концентрируется больше всего РЗЭ.

Для эффективного отделения от тория в качестве десорбента был применен 1%-ный раствор гидразинуксусной кислоты при pH = 7.

Эффективнее применение в качестве десорбента аминополиуксусных кислот: нитрилтриуксусной $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (комплексон I), этилендиаминтетрауксусной $(\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4$ (ЭДТА, Трилон А) и других кислот. По сравнению с лимонной и гидразинуксусной кислотой применение аминополиуксусных кислот дает возможность повысить концентрацию скандия в исходных и получаемых растворах, т. е. увеличить производительность процесса.

Адсорбцию проводят из солянокислых растворов при pH = 1,8 на катионите в водородной форме. Во избежание выпадения в осадок малорастворимой аминополиуксусной кислоты перед десорбцией смолу переводят в аммонийную форму, пропуская 5 %-ный раствор NH_4Cl . После промывания колонки водой проводят десорбцию указанным комплексобразователем при pH = 4.

Для отделения скандия от РЗЭ и Th, а также от Zr, Fe, Ti, Al, Ca можно проводить сорбцию на катионите в водородной форме с последующей десорбцией скандия солянокислым раствором тиоцианата аммония в виде комплексного соединения $\text{Sc}(\text{CNS})_2\text{Cl}$. Если применять в качестве десорбента 1М раствор NH_4CNS в 5М соляной кислоте, то в первую очередь вымываются Al, Ti, Zr. Торий и РЗЭ, оставшиеся на колонке, извлекают 2М раствором NH_4CNS в 0,5М растворе HCl.

Существует возможность отделения скандия от Y, РЗЭ, Th, U и на анионитах. Скандий хорошо сорбируется анионитами из растворов, содержащих 1моль/л HF и переменное количество HCl, что дает возможность использовать фторидные растворы для отделения скандия от Th, Al и РЗЭ. При десорбции 4-8М растворами HCl дополнительно удается отделить скандий от Fe^{3+} , Sn, Nb, Ta, U.

Для отделения от V, As, Ti проводят адсорбцию на анионитах из 0,5-2,5М растворов HF. Десорбируют скандий 15 М HF; выход составляет 90-100

%.

Для очистки от Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , и Cd^{2+} рекомендуется адсорбировать скандий на анионитах из сильноокислой среды. От тория и урана скандий отделяют следующим образом. Адсорбцию проводят из 2-3М раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ на сильноосновном анионите. Десорбируют скандий раствором нитрата магния, а торий и уран – 2,4 М соляной кислотой. Уран и железо отделяют от скандия также и при адсорбции из соляной кислоты на сильно- основном анионите, обработанном предварительно 7 М HCl .

2. 8. 4. Экстракция

Экстракционный метод широко применяется для очистки скандия от трудно отделяемых примесей и для извлечения скандия и других ценных компонентов из разбавленных растворов. Он имеет ряд преимуществ перед другими методами: прост в оформлении, высокопроизводителен, позволяет освободиться от многих примесей. Наиболее старый экстракционный способ очистки скандия от примесей основан на экстракции тиоцианатного комплекса предполагаемого состава $\text{H}[\text{Sc}(\text{CNS})_4]$ диэтиловым эфиром из нитратных и хлоридных растворов. Данный способ эффективен при очистке скандия от Mg , Ca , РЗЭ иттриевой подгруппы, La , Ti , Zr , Th , однако не позволяет хорошо очистить от Be , Al , In , Fe .

Для повышения извлечения скандий сначала экстрагируют из кислого раствора; вместе со скандием в эфирный слой переходят цирконий, гафний, титан. При обработке эфирного слоя насыщенным раствором тиоцианата аммония с добавлением аммиака при pH 3,5 примеси переходят в водную фазу. Для окончательной очистки от Ti , Zr и других примесей эфирный слой обрабатывают 45 %-ным раствором NH_4CNS , после чего в нем остается только скандий, реэкстрагируемый многократной водной обработкой. Указанной методикой из концентрата, содержащего 70-80 % Sc_2O_3 , удастся получить оксид скандия, практически не содержащий РЗЭ, Zr , Hf и других примесей; выход 90 %. Чтобы не загрязнять скандий Fe^{3+} , рекомендуется предварительно восстановить его до Fe^{2+} . Несмотря на эффективность метод имеет ограничения по применению, связанные с огнеопасностью экстрагента и большим расходом тиоцианата аммония. Кроме диэтилового эфира для экстракции тиоцианата скандия можно использовать изоамиловый спирт. При этом из концентрата, содержащего 2,85 % ThO_2 , 1,77 % ZrO_2 , 0,38 % U_2O_3 , получен оксид скандия чистотой 99,95 %; выход 95 %.

Для отделения скандия от РЗЭ в качестве экстрагента предложен ацетилацетон (в смеси с бензолом, бутилацетатом или хлороформом), который извлекает скандий при pH = 5-8 на 97-99,3 %. Также используют дибензоилметан (с теми же разбавителями), экстрагирующий скандий при pH = 5 на 95-99 %. Может быть применен и теноилфторацетон (в бензоле), извлекающий скандий при pH = 2 на 98 %. Для технологических целей в более крупных масштабах наиболее часто скандий экстрагируют трибутилфосфатом (ТБФ),

диалкильными эфирами алкилфосфорной кислоты (ДААФ), алкилфосфорными кислотами. Экстракция скандия ТБФ и ДААФ успешна лишь из сильнокислых сред (HCl , HNO_3 , HClO_4) или в присутствии высаливателей (хлориды и нитраты кальция и магния), что затрудняет их применение для извлечения скандия из бедных растворов. При экстракции скандия ТБФ состав извлекаемых сольватов зависит от среды и высаливателей: из хлоридных растворов получены сольваты $\text{ScCl}_3 \cdot x\text{ТБФ}$ (x от 2 до 3); из азотнокислых растворов – $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$. Экстракцией ТБФ можно отделить скандий от РЗЭ, Th, Zr, Al.

Для выделения скандия из бедных растворов с целью концентрирования используют алкилфосфорные кислоты. Они обладают меньшей селективностью, чем ТБФ, и вместе со скандием экстрагируют цирконий, торий, титан, железо, уран и другие примеси. Однако их можно использовать для экстракции как из кислых, так и из нейтральных растворов.

Из нейтрального раствора экстракция происходит за счет образования соли скандия с органической кислотой, растворимой в этой кислоте, т. е. по катионообменному механизму



где H_nX – алкилфосфорная кислота.

При повышении кислотности диссоциация алкилфосфорной кислоты уменьшается, экстракция ухудшается. При значительном повышении кислотности экстракция вновь улучшается за счет образования молекулярных соединений, координированных через кислород фосфорильной группы, т. е. экстракция идет по сольватному механизму. Образование скандием прочных соединений с фосфорорганическими кислотами дает возможность дополнительно очищать его от примесей кислотной промывкой органической фазы. Недостаток метода: реэкстрагировать скандий можно, лишь используя плавиковую кислоту или щелочь, что приводит к образованию труднофильтруемых осадков ScF_3 и $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

Для выделения скандия из растворов, содержащих уран, торий и скандий, используется додецилфосфорная кислота. Из растворов, содержащих до 0,001 г/л Sc, вместе с торием и ураном экстрагируется и скандий. Реэкстрагируют уран 10 н. HCl , а торий и скандий – плавиковой кислотой.

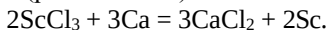
С целью концентрирования скандия применялась экстракция из сернокислых растворов раствором первичного амина в керосине. В результате двух стадий в органическую фазу удалось перевести 97 % скандия. Реэкстрагент – 2 н. HCl . Концентрация скандия в реэкстракте по сравнению с исходным раствором повысилась в 40 раз.

2. 9. Получение металлического скандия

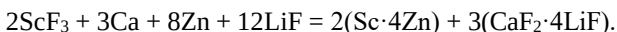
Впервые металлический скандий получен Фишером в 1937 г. при электролизе безводного ScCl_3 в эвтектическом расплаве KCl-LiCl при 700–800°С на жидком Zn-катоде (химически чистом). Скандий был получен в виде

сплава с цинком (2 % Sc). Из сплава Zn отгоняли в вакууме. В результате получен губчатый скандий чистотой 94-98 %, содержащий в виде основных примесей Fe и Si.

В настоящее время металлический скандий получают электролизом расплава хлорида или металлотермией, используя в качестве исходных веществ безводные ScCl_3 и ScF_3 . Восстановление проводят в инертной атмосфере, используя кальций (реже магний):



Процесс обычно проводят в тиглях из тугоплавкого металла (W или Ta), иногда в графитовых тиглях, выложенных внутри молибденом. В связи с тем, что скандий и шлак разделяются при 1500-1600°C (по некоторым данным при 1650°C), фторид скандия восстанавливают в начале при 850°C, повышая температуру в конце процесса до 1600°C. После отделения от шлака металл переплавляют в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) для удаления остатков летучих примесей. Сохраняя тот же вакуум, возгоняют скандий при 1650-1700°C. Общий выход чистого металла достигает 95 %. В некоторых случаях в слитках скандия содержится от 3 до 12 % Ca. Очищать от него скандий рекомендуется вакуумной дистилляцией при 1650-1700°C и 10^{-5} мм рт. ст. Выход металла достигает 95 % при чистоте более 99 %. Для снижения загрязнения танталом рекомендуется добавлять металлы, образующие со скандием сплавы и дающие тем самым возможность вести восстановление при более низких температурах. При магниитермическом восстановлении берут избыток магния для образования сплава Mg-Sc. При восстановлении кальцием в связи с тем, что сплава со скандием не образуется, вводят цинк, дающий сплав с содержанием 60 % Sc. Для понижения температуры плавления шлака вводят LiF. Схема восстановления



Процесс ведут в аргоне при 1100°C. Из сплава цинк и примесь кальция отгоняют в вакууме. Полученную Sc-губку переплавляют в другой печи с водоохлаждаемым медным поддоном.

Восстанавливая хлорид скандия кальцием в атмосфере аргона при 900°C, можно получить металл загрязненный Ca, CaCl_2 , CaO, Si, ScCl_3 . Указанные примеси, за исключением кремния, отмываются водой. Кремний отделяют обработкой 10 %-ным раствором NaOH. Высушенный на воздухе, а затем в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) металл после плавления в вакууме (10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст.) при 500–600°C имеет чистоту 97–97,5 %. Более высокая степень чистоты (> 99 %) достигается дистилляцией при 1500-1600°C в вакууме (10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст.).

Предложено получать чистый скандий электролизом расплава фторскандиата натрия, в котором растворено 2 % Sc_2O_3 , при 800°C в атмосфере аргона. Выделяющийся металл непрерывно механически отделяют, добавляя в электролит необходимое количество фторскандиата натрия и оксида скандия.

2. 10. Области применения скандия

В настоящее время оксид скандия используется в качестве добавки к ферритам на основе оксидов магния марганца и железа (в вычислительной технике), радиоактивный изотоп скандия ^{46}Sc в виде «меченого атома» применяют в химических, металлургических, океанографических и других процессах, металлический скандий – компонент легких, прочных и коррозионно устойчивых сплавов (Sc-Mg, Sc-Al, Sc-Ti) и нейтронный фильтр в ядерной технике. Добавка скандия в чугуны и стали существенно повышает их жаропрочность и твердость. Карбид скандия значительно повышает твердость карбидов титана. Рассматривается возможность использования соединений скандия в квантовых генераторах, полупроводниковой технике, электронике, светотехнике, стекольной промышленности (оптические стекла) и в качестве огнеупорных материалов.

Скандий остается одним из наиболее дорогих металлов. Стоимость скандия существенно зависит от его чистоты.

3. Свойства редких и редкоземельных элементов.

3. 1. История открытия лантанидов

Смесь лантанидов впервые была выделена в 1794 г. финским химиком Юханом Гадолином из минерала иттербита, который в последствие получил название гадолинита. В 1797 г. открытие Гадолина было подтверждено Андерсом-Густавом Экебергом (Швеция), который выделенные земли назвал иттриевыми землями. В 1803 г. Мартин-Генрих Клапрот (Германия), Вильгельм Хисингер (Швеция) и Йёнс-Якоб Берцелиус (Швеция), анализируя минерал, названный церитом, выделили из него новые земли, названные цериевыми (от образующего элемента – **церия**, получившего название в честь астероида Цереры, обнаруженного в 1801 г.).

В 1814 г. Берцелиус и Юхан-Готтлиб Ганн (Швеция) из иттриевых земель выделили цериевые земли при помощи двойного сульфата калия. Оказалось, что иттриевые земли являются смесью цериевых и иттриевых земель. В 1837 г. в результате исследования цериевых земель, полученных из церита, гадолинита и ортита, Карлу-Густаву Мосандеру (Швеция) удалось выделить **лантан**, а в 1842 г. – лантан, дидим и **иттрий**, который встречается в минералах совместно с лантанидами.

В 1843 г. Мосандер разделил иттриевые земли с помощью дробного осаждения оксалатов (щавелевой кислотой) и гидроксидов из кислого раствора (аммиаком) на оксиды иттрия, **эрбия** и **тербия**. Методы разделения, применявшиеся Мосандером и его учителем Берцелиусом, легли в основу всех позднейших исследований, посвященных лантанидам. Последующий период, до 1878 г., был периодом детального изучения свойств и способов получения отдельных соединений, определения атомных весов и т. д.

В 1870 г. Д.И.Менделеев на основе периодического закона предсказал существование нескольких элементов, в том числе аналога бора («экабора»), свойства их простых и сложных соединений и приписал известным в то время оксидам лантанидов формулу Ln_2O_3 , а высшему оксиду церия – CeO_2 , что позднее подтвердилось. Менделееву принадлежит огромная заслуга в правильном выборе валентности этих элементов.

В 1878 г. Жан-Шарль Мариньяк (Швейцария) выделил новую землю, названную **иттербием**. Фракции земель, полученные Мариньяком, были спектроскопически изучены Соре (Франция), который обнаружил по разделению в спектре неизвестный элемент.

В 1879 г. Поль-Эмиль Франсуа Лекок-де-Буабодран (Франция) выделил из минерала самарскита (найденного на Урале горным инженером В.Е.Самарским-Быховцем) элемент **самарий**. Элемент, ранее обнаруженный Соре, Пер-Теодор Клеве (Швеция) назвал **гольмием** (от латинского названия Стокгольма – «Гольмия»). Клеве выделил гольмий вместе с **тулием** (от древнего имени Скандинавии – «Туле») путем дробной кристаллизации из прежнего эрбия. В том же году Ларс-Фредрик Нильсон (Швеция) открыл **скандий** в процессе разделения эрбиевых земель, полученных из скандинавского гадолинита.

В 1885 г. Карл Ауэр фон Вельсбах (Австрия) разложил дидим методом дробной кристаллизации двойных нитратов на два новых элемента, которые он назвал **неодим** и **празеодим** (от греческих «неос» – новый, «прасинос» – светло-зеленый и «дидимос» – близнец).

В 1886 г. Мариньяк из минерала самарскита выделил элемент, позднее названный **гадолинием** (в честь Ю.Гадолина). В том же 1886 г. Лекок-де-Буабодран выделил из прежнего гольмия **диспрозий** (по-гречески «диспрозитос» – труднодоступный).

В 1892 г. Лекок-де-Буабодран, а в 1896 г. Эжен-Анатоль Демарсе (Франция) спектрально установили сложность прежнего самария, из которого Демарсе выделил **европий** (от Европы).

В 1905 г. французский ученый Жорж Юрбен, а несколько позднее независимо от него Ауэр фон Вельсбах выделили из прежнего иттербия соединение еще одного нового элемента, который Юрбен назвал лютецием, а Вельсбах – кассиопеем. Согласно постановлению международной комиссии по атомным массам для элемента №71 в 1949 г. было принято название **лютеций** (Лютеция – старинное название Парижа) и символ **Lu**.

Всего к 1907 г. кроме Sc, Y и La было открыто 13 редкоземельных элементов.

Окончательно вопрос о числе РЗЭ был решен в 1922 г., когда на основе закона Мозли был определен естественный ряд элементов и установлено, что между La и Hf могут находиться только 14 элементов (лантанидов).

Оставался открытым вопрос о существовании в ряду РЗЭ еще одного, пока не обнаруженного элемента № 61, который в природе практически от-

существует. Впервые он был получен в 1947 г. Джейкобом Марински и Лоренсом Гленденином (США) из продуктов деления урана и в 1950 г. он был назван **прометием** (в честь Прометея – по греческой мифологии – титана, похитившего у бога Зевса огонь для людей и за это наказанного Зевсом). В настоящее время известно несколько изотопов прометия.

Таким образом, непосредственно к лантану примыкают 14 родственных друг другу элементов (от 58 до 71), объединяемых под названием «**семейства лантанидов**». Представителями которого являются:

Церий 58 Ce 2 8 20 18 8 2 140,12	Празеодим 59 Pr 2 8 21 18 8 2 140,9077	Неодим 60 Nd 2 8 22 18 8 2 144,24	Прометий 61 Pm 2 8 23 18 8 2 144,9128	Самарий 62 Sm 2 8 24 18 8 2 150,36
Европий 63 Eu 2 8 25 18 8 2 151,96	Гадолиний 64 Gd 2 9 25 18 8 2 157,25	Тербий 65 Tb 2 8 27 18 8 2 158,9254	Диспрозий 66 Dy 2 8 28 18 8 2 162,5	Гольмий 67 Ho 2 8 29 18 8 2 164,9304
Ербий 68 Er 2 8 30 18 8 2 167, 26	Тулий 69 Tm 2 8 31 18 8 2 168,9342	Иттербий 70 Yb 2 8 32 18 8 2 173,04	Лютеций 71 Lu 2 9 32 18 8 2 174,967	

Два внешних энергетических уровня в атомах почти всех лантанидов построены однотипно, а основное изменение претерпевает предшествующий им уровень, число электронов которого при переходе от La к Lu возрастает с

18 до 32. Так как химические свойства элементов связаны главным образом со структурой внешних энергетических уровней, то изменение числа электронов в третьем слое отражается на них довольно слабо. В связи с этим все лантаниды по свойствам похожи друг на друга и являются представителями «гомологического ряда» лантана. Однако существует и различие в химических свойствах лантанидов, причины которых будут рассмотрены позднее.

3. 2. Распространенность в природе и изотопный состав

Известно, что распространенность элементов четных номеров больше, чем нечетных (геохимическое правило Гаркинса). Для лантанидов эта закономерность в основном подтверждается, и лишь к концу ряда наблюдается отклонение от нее. Более распространены элементы, атомы которых содержат 50 (Y), 82 (Ce) и 84 (Nd) нейтрона.

Кларк Y, La и лантанидов оценивается следующими значениями (в % масс.):

$^{39}\text{Y} - 2,8 \cdot 10^{-3},$	$^{62}\text{Sm} - 7,0 \cdot 10^{-4},$	$^{67}\text{Ho} - 1,7 \cdot 10^{-4},$
$^{57}\text{La} - 1,8 \cdot 10^{-3},$	$^{63}\text{Eu} - 1,2 \cdot 10^{-4},$	$^{68}\text{Er} - 3,3 \cdot 10^{-4},$
$^{58}\text{Ce} - 4,5 \cdot 10^{-3},$	$^{64}\text{Gd} - 8,0 \cdot 10^{-4},$	$^{69}\text{Tm} - 2,7 \cdot 10^{-5},$
$^{59}\text{Pr} - 7,0 \cdot 10^{-4},$	$^{65}\text{Tb} - 4,3 \cdot 10^{-4},$	$^{70}\text{Yb} - 3,3 \cdot 10^{-5},$
$^{60}\text{Nd} - 3,7 \cdot 10^{-3},$	$^{66}\text{Dy} - 4,5 \cdot 10^{-4},$	$^{71}\text{Lu} - 8,0 \cdot 10^{-5}.$

Среди лантанидов наиболее распространенными являются церий и неодим. Церий в земной коре больше, чем олова; иттрия больше, чем свинца; менее распространены празеодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий и эрбий. Самые редкие – европий, гольмий, тулий, иттербий и лютеций. Лантаниды в значительных количествах содержатся в рудах, содержащих торий, титан, ниобий и другие элементы.

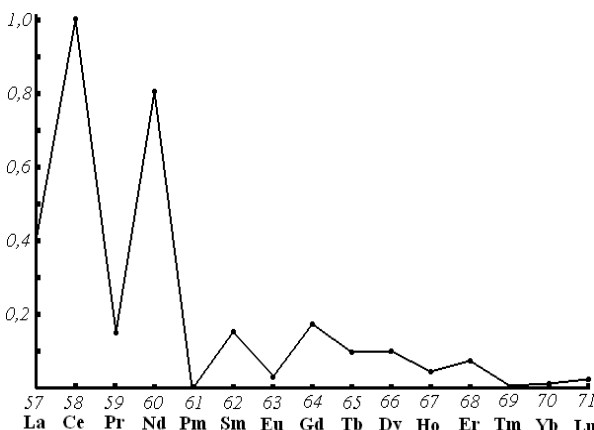


Рис. 3. 1. Относительное содержание РЗЭ в земной коре

В природе РЗЭ очень рассеяны и встречаются всегда смешанными друг с другом, лантаном и иттрием. Их относительное содержание в земной коре показано на рис. 3. 1 (за единицу принято содержание церия – 0,0045 %). Как видно, лантаниды с нечетными положительными зарядами ядер менее распространены в природе, чем их ближайшие соседи с четными. Несмотря на то, что содержание почти всех лантанидов в земной коре больше, чем таких «обычных» элементов, как, например, I и Hg ($\sim 8,0 \cdot 10^{-5}$ масс.%), их практическое использование еще сравнительно мало. Одной из причин этого является трудность отделения рассматриваемых элементов друг от друга.

Важнейшим для технологии лантанидов минералом является монацитовый песок, представляющий собой смесь фосфатов лантаноидов (в основном Ce), лантана и иттрия, но содержащий также более или менее значительные примеси ThO_2 , ZrO_2 , SiO_2 и т. д. Его промышленная переработка довольно сложна. Однако получение соединений индивидуальных лантанидов уже технологически освоено.

В элементарном состоянии РЗЭ могут быть получены восстановлением их оксидов, фторидов или хлоридов более активными металлами (Ca и др.) или электролизом расплавленных хлоридов. Частично восстановление хлоридов LnCl_3 до металлов происходит также под длительным действием водорода при 800°C , причем наблюдается определенная закономерность – легкость восстановления возрастает по всему ряду лантанидов от лантана к лютецию (равно как и по ряду La–Y–Sc). Исключениями являются Sm, Eu и Yb, дающие дихлориды.

Вследствие трудностей разделения лантанидов из монацитового песка долго вырабатывалась лишь их смесь друг с другом, лантаном и иттрием – т. н. мишметалл, находивший ограниченные применения в металлургии, при изготовлении «кремней» для зажигалок и т. д.

Лантаниды подразделяются на две подгруппы:

- 1) цериевую – лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий (иногда Eu включается в подгруппу Y);
- 2) иттриевую – гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций.

В литературе лантаниды иногда делят на «легкие» (от La до Gd) и «тяжелые» (от Tb до Lu) элементы.

La и лантаниды (общее обозначение – **Ln**) (элементы с № 58-71) обладают групповым названием **«редкоземельные элементы» (РЗЭ)**. К этой группе иногда относят Sc и Y, хотя они имеют другое электронное строение.

По изотопному составу рассматриваемые элементы различны. Самый распространенный лантанид – церий – состоит из четырех изотопов с массовыми числами 136 (0,2), 138 (0,3), 140 (88,4) и 142 (11,1%). Празеодим, тербий, гольмий и тулий являются «изотопно чистыми» элементами (^{141}Pr , ^{159}Tb , ^{165}Ho , ^{169}Tm), европий и лютеций имеют по два изотопа, эрбий – 6, а

неодим, самарий, гадолиний, диспрозий и иттербий – по 7 изотопов.

Прометий стабильных изотопов не имеет, и земная кора содержит лишь ничтожные следы его радиоактивных изотопов. Установлено существование одиннадцати изотопов – от ^{141}Pm до ^{151}Pm . Наиболее долгоживущий изотоп ^{145}Pm (период полураспада атомов $T_{1/2} \approx 18$ лет), а наиболее распространенный в качестве побочного продукта при работе ядерных реакторов ^{147}Pm ($T_{1/2} \approx 1,8$ года). ^{147}Pm был выделен из урановой руды (содержавшей в килограмме лишь $4 \cdot 10^{-15}$ г ^{147}Pm). Получено несколько миллиграммов розовой соли иона $^{147}\text{Pm}^{3+}$.

3. 3. Электронная структура атомов и ионов лантанидов

Для понимания особенностей ионов редкоземельных элементов и их соединений, а также для объяснения различных свойств комплексных соединений РЗЭ необходимо рассмотреть электронную структуру ионов РЗЭ, особенности f -орбиталей и их поведение в различных типах комплексных соединений.

Электронные конфигурации атомов лантанидов могут быть представлены общей формулой

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2,$$

где n изменяется от 0 до 14, а m принимает только два значения (0 и 1).

Для описания электронной конфигурации лантанида достаточно, следовательно, указать лишь число $4f$ - и $5d$ -электронов (число остальных электронов остается без изменения).

Ниже приводятся электронные конфигурации атомов лантанидов (см. табл. 3. 1).

Электронные уровни $5d$ и $4f$ довольно близки по энергии, однако $5d$ -электроны имеются только у трех элементов: лантана, гадолиния и лютеция. При переходе от лантана к церию происходит стабилизация $4f$ -уровня, на котором сразу появляется два электрона.

У ионизированных атомов проявляется тенденция к упрочнению связи f -электронов с ядром по сравнению с $5d$ -электронами. Поэтому ионы Ln^{3+} содержат всегда только $4f$ -электроны, в то время как $5d$ - и $6s$ -электроны, как менее прочно связанные, удаляются, причем сначала $5d$, а затем $6s$ - электроны.

Электронной конфигурации трехзарядных ионов лантанидов соответствует общая формула

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6.$$

Внешняя оболочка $5s^2 5p^6$ экранирует $4f$ -электроны от влияния внешних полей, создаваемых соседними атомами или анионами в кристаллической решетке, а также лигандами в комплексе. Поэтому поведение ионов лантанидов во многих отношениях напоминает поведение других ионов с благородно-газовой внешней оболочкой лантана, иттрия и даже скандия.

Электроны $4f$ -подуровня обуславливают магнитные и спектроскопические свойства лантанидов во всех их многочисленных соединениях.

Строго описать $4f$ -волновую функцию в атоме редкоземельного элемента очень трудно, а выразить ее определенными математическими уравнениями пока невозможно.

Магнитные квантовые числа для $4f$ -орбиталей принимают семь различных значений ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$), и, в соответствии с этим, должно существовать семь линейно независимых волновых функций для $4f$ -орбиталей. Типичные f -орбитали имеют три узловые плоскости, проходящие через ядро. Граничные поверхности и обозначения для f -орбиталей представлены на рис. 3. 2.

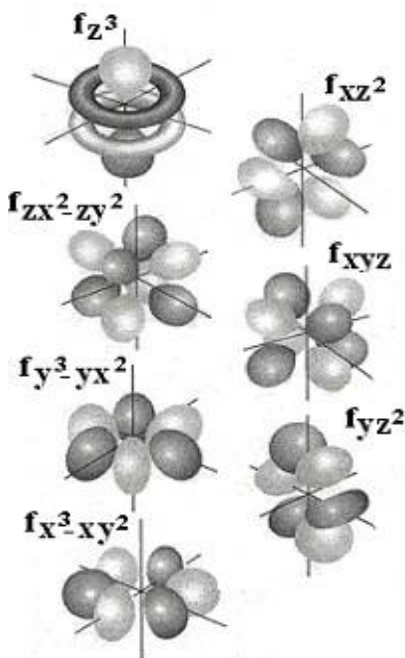


Рис. 3. 2. Схематическое изображение атомных $4f$ -орбиталей

Граничная поверхность орбитали показывает область, внутри которой электрон находится с вероятностью более 90%. Число узловых плоскостей равно значению орбитального числа l ($l = n - 1$; $n = 4$; $l_f = 4 - 1 = 3$), что отражается в виде 3-й степени координат в обозначениях f -орбиталей.

Таблица 3. 1. Электронная конфигурация Sc, Y и PЗЭ

Элемент	Уровень													
	K		L		M			N			O		P	
	Подуровень													
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
Sc	2	2	6	2	6	1	2							
Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			
La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6		2
Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2
Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2
Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2
Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2
Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2
Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2
Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2
Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2
Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2
Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2
Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2
Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2

Из табл. 3. 1 видно, что $4f$ -электроны, которые сильно экранированы $5s^25p^6$ -электронами, менее подвержены влиянию соседних атомов и молекул.

Более устойчивое трехвалентное состояние La, Gd и Lu среди других РЗЭ объясняется особенностью структуры их атомов. Валентными электронами в атомах этих элементов являются $5d^16s^2$. Электроны $4f$ -подуровня в образовании химической связи не участвуют, так как у La они отсутствуют ($4f^0$), у Gd $4f$ -подуровень заселен наполовину ($4f^7$), а у атома Lu $4f$ - подуровень окончательно заполнен электронами ($4f^{14}$). Таким образом, эти три элемента обладают повышенной устойчивостью $4f$ -подуровня. Это обстоятельство указывает на особую устойчивость электронного строения трехзарядных ионов лантана, гадолиния и лютеция, к конфигурации которых стремятся приблизиться путем отдачи электронов соседние с ними элементы. В результате наружный квантовый слой всех ионов РЗЭ имеет благородно-газовую структуру $5s^25p^6$.

Стремление к устойчивой конфигурации проявляется и в том, что некоторые РЗЭ кроме валентности III проявляют валентность IV (Ce, Pr, Tb) и II (Sm, Eu, Yb). Отклонение от обычной валентности объясняется различиями энергетических состояний $4f$ -подуровня.

Проявляемая церием валентность IV объясняется неустойчивостью $4f$ -

подуровня. Предполагается, что $4f^2$ -электроны находятся в энергетически невыгодном положении, легко отрываются после $6s^2$ -электронов и образуется катион Ce^{4+} . Структура Ce^{4+} идентична структуре La^{3+} и, следовательно, – устойчивой структуре ксенона. У следующего за Ce празеодима на $4f$ -подуровне уже три электрона. Атом Pr теряет два электрона с $6s$ -подуровня и один с $4f$ -подуровня; выход второго f -электрона происходит с большим трудом. Поэтому Pr проявляет валентность IV только в жестких условиях, например, при прокаливании на воздухе до $700^\circ C$. Tb проявляет валентность IV благодаря тому, что, отдавая два электрона с $6s$ -подуровня и два с $4f$ -подуровня, приобретает устойчивое $4f^7$ -состояние, то есть катион Tb^{4+} приобретает устойчивую структуру катиона Gd^{3+} .

Eu и Sm, стоящие перед Gd, в определенных условиях проявляют валентность II. Eu теряет два электрона с подуровня $6s$, что делает структуру катиона Eu^{2+} сходной с устойчивой структурой Gd^{3+} . Структура катиона Sm^{2+} приближается к структуре Gd^{3+} , но не идентична ей. В результате соединения Sm (II) менее устойчивы, чем такие же соединения Eu (II). Наконец, Yb, подобно Eu, после потери двух $6s$ -электронов становится катионом Yb^{2+} , сходным по структуре с устойчивым катионом Lu^{3+} .

Итак, структура атомов РЗЭ и проявляемая ими валентность указывают на внутреннюю периодичность среди них. Наиболее устойчивыми электронными конфигурациями обладают La, Gd и Lu; они подобны благородным газам во внутренней периодической системе. Лантаниды, стоящие близко к лантану, гадолинию и лютецию, стремятся к более устойчивой электронной конфигурации. Этим объясняется переменная валентность некоторых лантанидов.

В ряду ионов РЗЭ эффективный заряд атомного остова увеличивается с повышением порядкового номера, что приводит к закономерному уменьшению радиуса атомных f -орбиталей от La к Lu. Это явление называют лантанидным сжатием. Причина сжатия – экранирование одного электрона другим в той же оболочке. Лантанидное сжатие следует квалифицировать как f -сжатие, так как оно является следствием заполнения $4f$ -подуровня. Он расположен ближе к ядру, чем $5d$ -подуровень, а его экранирующее действие настолько велико, что влияние возрастающего заряда ядра сильно затормаживается.

От Ce к Lu атомный радиус изменяется незначительно – на 0,0091 нм. При лантанидном f -сжатии атомные радиусы сокращаются намного меньше, чем при d -сжатии. Большое сходство атомных и ионных радиусов РЗЭ находит отражение в значительном сходстве их химических свойств. Однако уменьшение ионных радиусов от La к Lu все же обуславливает химическое различие, в частности, несколько понижается основной характер элементов, изменяется растворимость солей, устойчивость комплексных соединений и другое.

Таблица 3. 2. Некоторые характеристики Sc, Y и PЗЭ

Э	Z	Внеш. электр. оболочка	Степени окисления	$E^\circ, \text{В}$ $\text{Ln} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + 3\text{e}^-$	R (Ln^{3+}), нм	R (Ln), нм
Sc	21	$3d^1 4s^2$	+3	- 2,08	0,083	0,164
Y	39	$4d^1 5s^2$	+3	- 2,37	0,097	0,181
La	57	$5d^1 6s^2$	+3	- 2,52	0,104	0,187
Ce	58	$4f^2 6s^2$	+3, +4	- 2,48	0,102	0,183
Pr	59	$4f^3 6s^2$	+3, +4	- 2,47	0,100	0,182
Nd	60	$4f^4 6s^2$	+3	- 2,44	0,099	0,182
Pm	61	$4f^5 6s^2$	+3	- 2,42	0,098	---
Sm	62	$4f^6 6s^2$	+2, +3	- 2,41	0,097	0,181
Eu	63	$4f^7 6s^2$	+2, +3	- 2,41	0,097	0,202
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	- 2,40	0,094	0,179
Tb	65	$4f^9 6s^2$	+3, +4	- 2,39	0,089	0,177
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	+3	- 2,35	0,088	0,177
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	+3	- 2,32	0,086	0,176
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	+3	- 2,30	0,085	0,175
Tu	69	$4f^{13} 6s^2$	+3	- 2,28	0,085	0,174
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	+2, +3	- 2,27	0,081	0,193
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	- 2,25	0,080	0,174

Среди свойств PЗЭ, объясняющихся также электронной структурой, следует отметить парамагнетизм и высокую парамагнитную восприимчивость. Это обусловлено экранированием магнитноактивного 4f-подуровня электронами внешних оболочек. Иттрий, лантан, лютеций диамагнитны, остальные – парамагнитны. У гадолиния ниже 16К проявляется ферромагнетизм.

Магнитные свойства PЗЭ используются при идентификации их соединений, для определения чистоты вещества и контроля за разделением элементов в процессе фракционирования.

Искусственное изменение магнитного состояния вещества сопровождается изменением его температуры. Это позволило использовать октогидрат сульфата гадолиния для получения низкой температуры (0,29К). С помощью сульфата и фторида церия, этилсульфата диспрозия можно достичь температуры около 0,09К. Иттрий и лантан используются для производства ферромагнетиков.

3. 4. Физические и химические свойства Y и PЗЭ

В свободном состоянии PЗЭ представляют собой типичные металлы, по большинству свойств сходные с лантаном (Ce – Eu) или иттрием (Gd – Lu). Являются серебристо-белыми металлами (неодим и празеодим с желто-ватым оттенком), на воздухе приобретают серый или слабо-желтый оттенок,

в порошкообразном состоянии обладают цветом от серого до черного. Большая часть РЗЭ кристаллизуется в плотной гексагональной (ГП) решетке (за исключением церия, иттербия, самария и европия). Их важнейшие физические характеристики приведены ниже (табл. 3. 3).

Таблица 3. 3. Физические свойства Sc, Y и РЗЭ

Элемент	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	Крист. структура	a	c	Плотность, г/см ³
La	920	3470	ГП	3,77	12,20	6,18
Ce	804	3700	ГЦК*	5,16	-	6,77
Pr	935	3017	ГП	3,67	11,84	6,77
Nd	1024	3210	ГП	3,66	11,79	7,01
Sm	1072	1670	Ромбоэдр.**	8,97	-	7,52
Eu	826	1430	ОЦК***	4,58	-	5,24
Gd	1312	2840	ГП	3,64	5,78	7,87
Tb	1368	2480	ГП	3,60	5,69	8,23
Dy	1380	2330	ГП	3,59	5,65	8,55
Ho	1500	2380	ГП	3,58	5,62	8,79
Er	1525	2390	ГП	3,56	5,59	9,07
Tm	1600	1720	ГП	3,54	5,55	9,32
Yb	824	1320	ГЦК	3,49	-	6,97
Lu	1675	2680	ГП	3,50	5,55	9,84
Sc	1539	2700	ГП	3,31	5,27	2,90
Y	1525	3025	ГП	3,65	5,73	4,50

*ГЦК – гранецентрированная кубическая;

**Ромбоэдр. – ромбоэдрическая;

***ОЦК – объемноцентрированная кубическая.

Гексагональная плотная упаковка при достаточно высокой температуре переходит в кубическую; всем им присущ полиморфизм; в чистом виде имеют высокую электрическую проводимость, близкую к электрической проводимости ртути. Интересным исключением является Yb, проводимость которого примерно в 3 раза выше, чем у других лантанидов. Пластичны. Твердость зависит от чистоты, термической обработки и обычно возрастает с увеличением атомного номера. Чистые La и Ce куются, прессуются, прокатываются в листы. Ce вытягивается в проволоку. Механические свойства РЗЭ изучены недостаточно (прочность на растяжение, сжатие и др.).

РЗЭ заметно различаются давлением пара при температуре плавления. По уменьшению летучести металлы располагаются в ряд

$$Yb > Eu > Sm > Tm > Dy > Ho > Er > Lu > Gd.$$

Sm, Eu, Yb имеют низкие температуры кипения и потому – высокое давление пара.

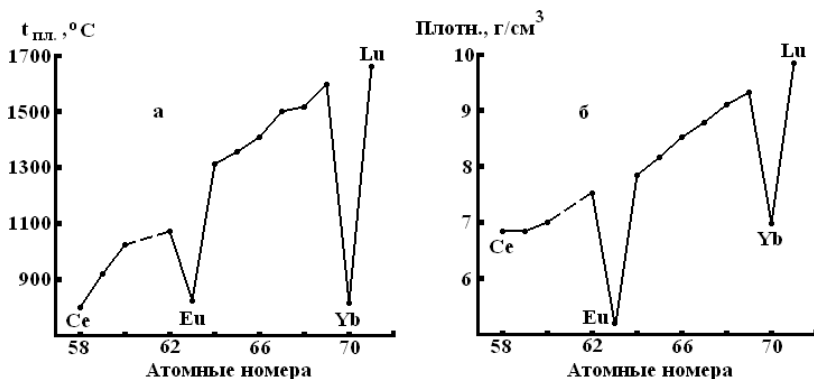


Рис. 3. 3. Температуры плавления (а) и плотности (б) РЗЭ

Как видно из рис. 3, 3, плотности и температуры плавления Eu и Yb резко отклоняются от общего хода этих констант по семейству лантаноидов. Причины такого отклонения полностью не выяснены, но могут быть связаны с электронным строением атомов. Оба элемента характеризуются заполнением всех 7 орбиталей 4f-подуровня единичными электронами (Eu) или их парами (Yb). Заполненный таким образом 4f-подуровень обладает повышенной устойчивостью, поэтому использование третьего валентного электрона у Eu и Yb по сравнению с другими лантаноидами затруднено. Если металлическое состояние большинства лантанидов можно схематически представить себе состоящим из $\text{Ln}^{3+} + 3\bar{e}$, то для Eu и Yb оно соответственно выразилось бы как $\text{Ln}^{2+} + 2\bar{e}$. Отсюда и меньшие плотности (так как по объему $\text{Ln}^{2+} > \text{Ln}^{3+}$) и более низкие температуры плавления (так как связи $\text{Ln}^{3+} + 3\bar{e}$ прочнее связей $\text{Ln}^{2+} + 2\bar{e}$). Действительно, по рассматриваемым свойствам Eu и Yb приближаются к своему двухвалентному соседу – барию (плотность 3,5 г/см³, температура плавления 710°C). Подобно барию, они способны растворяться в жидком аммиаке (с образованием голубых растворов), тогда как другие лантаниды в нем не растворяются. Из растворов могут быть выделены напоминающие по внешнему виду бронзу аммиакаты $\text{Ln}(\text{NH}_3)_6$.

РЗЭ различаются по коррозионной устойчивости. Соответствующие переходу $\text{Ln}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ln}$ (в кислой среде) стандартные электродные потенциалы лантанидов изменяются от –2,52 до –2,25 В (табл. 3. 2). Следовательно, по активности они близки к магнию ($E^\circ = -2,37$ В).

Наибольшей устойчивостью обладают средние лантаниды. Крайние металлы ряда, напротив, проявляют повышенную склонность к коррозии. РЗЭ и Y химически активны: во влажном воздухе тускнеют, покрываясь оксидной пленкой. Элементы иттриевой подгруппы устойчивее на воздухе, чем элементы цериевой подгруппы.

При нагревании в атмосфере кислорода лантаниды сгорают, переходя при этом в оксиды. Сродство к кислороду понижается с возрастанием атомного номера. Взаимодействуют с горячей и холодной водой, вытесняя водород. Реагируют с серной, соляной и концентрированной азотной кислотами. Щелочи на РЗЭ не действуют даже при нагревании.

С галогенами РЗЭ взаимодействуют при невысоких температурах. Интенсивность реакции уменьшается от F_2 к I_2 . При сплавлении с S, Se, Te образуют соответствующие халькогениды.

С углеродом и углеродсодержащими газами дают карбиды LnC_2 ; с фосфором – фосфиды.

С водородом при нагревании довольно быстро образуют гидриды. У с водородом в интервале температур 315-540°C дает устойчивые металлические гидриды различного состава.

При нагревании до температуры красного каления в атмосфере азота лантаноиды образуют нитриды LnN .

РЗЭ – хорошие восстановители. Они легко восстанавливают многие элементы из оксидов. Например, Се при температуре красного каления восстанавливает CO и CO_2 до углерода.

Sc, Y, La и лантаниды со многими металлами и неметаллами образуют сплавы и интерметаллиды. В литературе приводятся диаграммы состояния систем: Fe-Sc, Fe-Nd, Fe-Gd, Hf-Sc (Ce, Er), V-Sc, Ca-Eu, Tb-Re, La-Ga и др. С Se и Te РЗЭ дают устойчивые соединения, например, $PrSe$, $PrTe$, Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , Pr_2Te_3 . В системах Ln-Ga образуется ряд галлидов.

В соединениях они, как правило, трехвалентны. Церий, кроме того, дает ряд соединений, в которых он четырехвалентен. Меньшее значение имеют производные четырехвалентных Pr, Tb, а также двухвалентных лантаноидов, наиболее характерные для Eu.

В щелочной среде производные трехвалентного церия являются восстановителями и, например, из соединений Hg и Ag выделяют свободные металлы. Напротив, перевод Ce^{+3} в Ce^{+4} в кислой среде возможен только при действии таких сильных окислителей, как, например, PbO_2 . Так как перевод этот связан с изменением окраски раствора (от бесцветной к оранжевой), им пользуются в аналитической химии для открытия церия. Ион Ce^{4+} имеет оранжевую окраску. Соли четырехвалентного церия в растворе сильно гидролизуются. Если в щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного (уже кислородом воздуха), то в кислой производные четырехвалентного церия малоустойчивы и являются сильными окислителями.

Потенциал перехода $Ce^{+4} + e^- = Ce^{+3}$ сильно зависит от природы кислоты: при ее нормальной концентрации он равен +1,70 (в $HClO_4$), +1,60 (в HNO_3) и +1,44 В (в H_2SO_4). Различие обусловлено влиянием комплексобразования Ce^{4+} с соответствующими анионами. Так как тенденция к вхождению во внутреннюю сферу комплексных соединений у ClO_4^- наименьшая,

окислительную активность иона Ce^{4+} , как такового, наиболее правильно передает потенциал в перхлоратной среде. Хотя четырехвалентность церия в некоторых его соединениях и создает этому элементу несколько особое положение среди других лантанидов, однако в целом последние проявляют исключительно близкое сходство с элементами подгруппы скандия, закономерно укладываясь по большинству свойств между лантаном и скандием.

Для перехода $\text{Pr}^{+4} + \bar{e} = \text{Pr}^{+3}$ окислительный потенциал оценивается в +2,9 В, а для $\text{Tb}^{+4} + \bar{e} = \text{Tb}^{+3}$ должен быть таким же или еще выше. Ионы Pr^{+4} и Tb^{+4} энергично окисляют воду по схеме: $4\text{Ln}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ln}^{+3} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$.

Производные двухвалентных Sm, Eu и Yb являются сильными восстановителями, причем двухвалентное состояние наиболее характерно для Eu, наименее – для Sm. Так, в водном растворе восстановление водорода по схеме $2\text{Ln}^{+2} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ln}^{+3} + \text{H}_2$ идет с Sm^{+2} довольно быстро, с Yb^{+2} – медленнее, а с Eu^{+2} – еще более медленно. Для соответствующих переходу $\text{Ln}^{+3} + \bar{e} = \text{Ln}^{+2}$ нормальных потенциалов (в кислой среде) даются следующие значения: –0,43 (Eu), –1,15 (Yb) и –1,55 В (Sm). Ион Eu^{2+} бесцветен, тогда как Sm^{2+} имеет красную, а Yb^{2+} – зеленую окраску.

Для некоторых лантанидов известны аллотропные модификации, имеющие различные кристаллические структуры. В частности, это относится к церию, у которого таких модификаций четыре. Особый интерес представляет регистрируемый по скачку объема и относительного электрического сопротивления (рис. 3. 4, а и б) аллотропный переход церия под давлением в 7 тыс. атм., идущий без изменения типа кристаллической решетки. Он обусловлен, по-видимому, переходом 4f-электрона на 5d-подуровень, т. е. изменением электронного строения атома церия и его валентного состояния в металле (от Ce^{3+} к Ce^{4+}). Подобным же образом наложение избыточного давления на европий (до 35 тыс. атм.) сначала повышает его температуру плавления (до 995 °С), а затем вновь ее снижает, хотя кристаллическая структура металла при этом не изменяется. Энергия диссоциации молекулы Ce_2 в парах – 276 кДж/моль – даже больше, чем у лантана (243 кДж/моль).

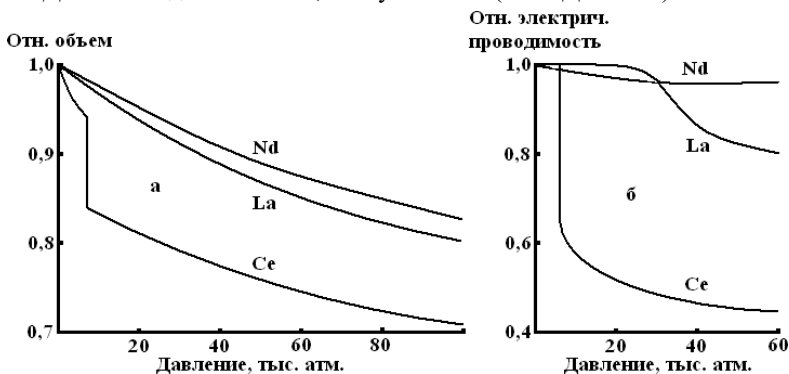


Рис. 3. 4. Влияние давления на относительный объем (а) и относительную электрическую проводимость (б)

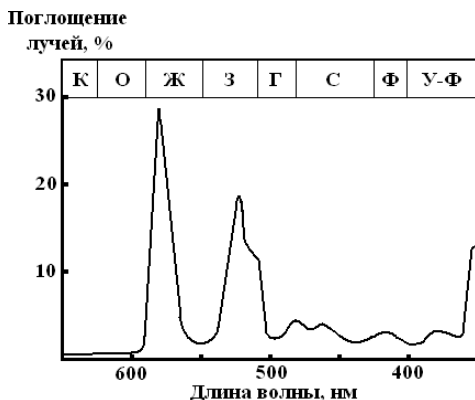


Рис. 3. 5. Светопоглощение раствора $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$

По мере роста атомного номера подвижность гидратированных катионов Ln^{3+} уменьшается. Катионы Ln^{3+} у Ce, Gd, Tb, Yb и Lu бесцветны, остальные же имеют характерные цвета или оттенки: Pm, Eu и Er — розовый, Sm, Dy и Ho — желтый, Pr и Tm — зеленый, Nd — красно-фиолетовый. Такой же окраской в большинстве случаев обладают и гидратированные ионы Ln^{3+} . Исключением является розовый Nd^{3+} , характер светопоглощения которого в разбавленном (1 г/л) растворе $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ виден на рис. 3. 5.

Безводные катионы Ln^{3+} многих лантанидов могут быть, подобно Cr^{3+} в рубине, использованы для возбуждения лазерного излучения. Характерные длины генерируемых ими волн сопоставлены ниже (нм):

Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
1050	1060	610	310	2350	2050	1610	1910	1020

Как видно из приведенных данных, в видимой области спектра работает только Eu^{3+} (оранжевые лучи), тогда как Gd^{3+} дает ультрафиолетовое излучение, а остальные перечисленные лантаниды — инфракрасное.

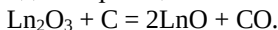
3. 5. Соединения с кислородом

Оксиды РЗЭ представляют собой тугоплавкие порошки, нерастворимые в воде, но энергично присоединяющие ее с образованием гидроксидов. Цвет их почти совпадает с окраской свободных ионов.

Оксиды получают прокаливанием гидроксидов, карбонатов, оксалатов, солей некоторых других кислот при 800-1200°C. Прокаливание на воздухе приводит в большинстве случаев к образованию Ln_2O_3 , и только в случае церия, празеодима и тербия образуются высшие оксиды CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (точный состав оксидов празеодима и тербия не установлен). Pr_2O_3 и Tb_2O_3 получены восстановлением Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 в токе водорода при 600°C.

Оксиды РЗЭ очень прочные соединения, имеют высокие теплоты образования, что отличает их от оксидов других металлов. Они могут быть получены как в виде аморфных порошков, так и с кристаллической структурой. Это в значительной степени зависит от температуры. Некоторые оксиды кристаллизуются в кристаллической решетке гексагонального типа, другие имеют кубическую решетку.

Низшие оксиды LnO. Двухвалентное состояние Sm, Eu и Yb известно давно, но оксиды SmO, EuO и YbO получили и изучили лишь в 60-е гг. XX в. Образование этих оксидов идет по реакции



SmO и EuO получают при 1125-1800°C, YbO при 1300-1450°C. Восстановление углеродом в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) сопровождается возгонкой LnO, что можно использовать для выделения данных оксидов из смеси оксидов РЗЭ.

Оксиды двухвалентных Sm, Eu и Yb (а также сульфиды и их аналоги) кристаллизуются по типу NaCl. Определенные для них междерные расстояния сопоставлены в табл. 3.4. Следует отметить, что существование SmO и YbO было поставлено под сомнение.

Темно-красный **EuO** ($t_{\text{пл.}} > 1700^\circ\text{C}$) образуется при нагревании смеси Eu_2O_3 с графитом до 1300°C. В вакууме она перегоняется без разложения, на воздухе относительно устойчива и лишь медленно разлагается водой.

Таблица 3. 4. Междерные расстояния в оксидах, сульфидах, селенидах и теллуридах Sm, Eu и Yb двухвалентных

Соединение	d, нм	Соединение	d, нм
SmO	0,249	EuSe	0,309
SmS	0,293	EuTe	0,329
SmSe	0,308	YbO	0,243
SmTe	0,330	YbS	(0,284)
EuO	0,257	YbSe	0,293
EuS	0,298	YbTe	0,317

Значение d(YbS) определено для состава $\text{YbS}_{1,13}$.

Оксиды Ln_2O_3 тугоплавки. Температура плавления La_2O_3 2280°C. Температуры плавления оксидов остальных РЗЭ лежат в диапазоне 2270-2450°C (табл. 3. 5).

Таблица 3.5. Теплоты образования, температуры плавления и значения плотности оксидов лантанидов (III).

Оксид	Q, кДж/моль	$t_{\text{пл.}}$, °C	ρ , г/см ³
-------	-------------	-----------------------	----------------------------

Ce ₂ O ₃	1796	---	---
Pr ₂ O ₃	1810	2300	6,87
Nd ₂ O ₃	1808	2320	7,24
Pm ₂ O ₃	1734	---	---
Sm ₂ O ₃	1823	2270	7,43
Eu ₂ O ₃	1663	---	---
Gd ₂ O ₃	1816	~2350	7,41
Tb ₂ O ₃	1865	2390	---
Dy ₂ O ₃	1863	2400	7,81
Ho ₂ O ₃	1881	2360	---
Er ₂ O ₃	1898	2380	8,64
Tm ₂ O ₃	1888	---	---
Yb ₂ O ₃	1815	~2430	9,18
Lu ₂ O ₃	1878	~2450	9,40

Все Ln₂O₃ гигроскопичны и поглощают CO₂. При реакции с водой выделяется тепло и образуются гидроксиды, особенно это характерно для La₂O₃. Слабее это свойство выражено у оксидов других лантаноидов. Тепло- та взаимодействия оксида с водой снижается с увеличением порядкового номера элемента. Оксиды Ln₂O₃ легко реагируют с кислотами, при этом реакционная способность заметно уменьшается у оксидов последних представителей ряда (Yb, Lu).

Оксиды Ln₂O₃ образуются и при энергичном соединении элементов с кислородом. Теплоты их образования приведены в табл. 3.5. Отсутствие закономерного изменения этих величин по семейству обусловлено, вероятно, недостаточной надежностью имеющихся данных (определявшихся разными авторами и на образцах различной чистоты).

Плотность оксидов Ln₂O₃ закономерно растет при переходе от Ce₂O₃ (6,85) к Lu₂O₃ (9,4 г/см³).

Оксиды РЗЭ взаимодействуют с оксидами других металлов, давая соединения LnMeO₃ (Me – Co, Ga, Fe и др.), MeLnO₂, Me₃LnO₃ (Me – Li, Na, K и др., Ln – Pr, Tb и др.). Химическая и термическая устойчивость в ряду этих соединений растет от La к Lu.

Исследовались состав и кристаллическая структура соединений, образованных Ln₂O₃ и UO₃: Ln₂O₃·4UO₃·nH₂O и Ln₂O₃·2UO₃·nH₂O (где Ln – La, Pr, Nd, Sm).

Высшие оксиды лантанидов. Важным отличием церия от остальных лантанидов является устойчивость его высшего оксида и некоторых производных последнего. Способность Ce легко образовывать соединения, в которых он четырехвалентен, используется для отделения его от других РЗЭ. Церий воспламеняется в сухом кислороде уже при 320°C, причем сразу образует CeO₂, тогда как Ce₂O₃ (t_{пл.} = 1692°C) может быть получен только очень

сильным накаливанием CeO_2 в токе водорода. CeO_2 образуется и при накаливании на воздухе солей церия. Теплота его образования из элементов равна 1088,6 кДж/моль.

CeO₂ – светло-желтый плотный кристаллический порошок. Разница оттенков зависит от размера зерен и примесей оксидов других лантанидов. Температура плавления CeO_2 под давлением кислорода около 2400°C, а в атмосфере азота – 1965°C, обладает большей электропроводностью, чем другие оксиды. Обладает высокой теплотой образования, которая свидетельствует о его устойчивости. В присутствии Ni при температуре 1380°C CeO_2 водородом восстанавливается до металла. Сильно прокаленный CeO_2 нерастворим в HCl и HNO₃, но растворяется в горячей концентрированной H₂SO₄; присутствие гидрохинона позволяет снизить температуру растворения..

Взаимодействие CeO_2 со способными окисляться кислотами ведет к образованию солей трехвалентного церия. В связи с этим число известных производных четырехвалентного церия довольно ограничено. Например, кипячение CeO_2 в концентрированной HCl сопровождается выделением хлора и образованием хлорида Ce (III)



Аналогичным образом ведут себя другие галогеноводородные кислоты, кроме HF.

Растворимость CeO_2 в HNO₃ улучшается в присутствии F⁻. Отмечается повышение его растворимости в присутствии восстановителей.

Кальцием CeO_2 восстанавливается до Ce₂O₃.

Образует с Sm₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃ твердые растворы в любых соотношениях. Получены некоторые **цераты**, например, Na₂CeO₃ был выделен из раствора в твердом состоянии. Интересно, что спекание CeO_2 с BaO или SrO дает соответствующие цераты ЭCeO₃, тогда как CaO с CeO_2 не взаимодействует.

Интенсивность окраски CeO_2 при нагревании возрастает, а при охлаждении вновь снижается. Диоксид церия находит применение при шлифовке оптического стекла. Введение церия (и европия) в состав самих стекол предохраняет глаза от слишком яркого освещения. Содержащие церий стекла не темнеют под действием излучения ядерных реакторов и в значительной части задерживают его.

В результате взаимодействия CeO_2 с водородом при 1000°C образуется синий оксид **Ce₄O₇**, имеющий смешанный характер.

Коричнево-черный **PrO₂** получают, прокаливая Pr₂O₃ при 500°C под давлением кислорода в 10132,5 кПа или сплавляя Pr(NO₃)₃ с KNO₃ при 400-450°C. Теплота его образования из элементов составляет 1004,8 кДж/моль. Под давлением кислорода в 101,325 кПа он разлагается около 400°C. CeO_2 и PrO₂ неограниченно растворяются друг в друге. PrO₂ ограниченно растворяет Ln₂O₃.

Почти не изученный **TbO₂** был получен окислением Tb₂O₃ атомарным

кислородом при 450°C. Для Tb и Pr известны некоторые фазы промежуточного между Ln_2O_3 и LnO_2 состава (например, темно-коричневый **Tb₄O₇** или коричнево-черный **Pr₆O₁₁**, которые образуются при нагревании этих металлов на воздухе).

Нагреванием смеси Na_2O_2 с Tb_4O_7 в токе кислорода был получен Na_2TbO_3 . Известен и Na_2PrO_3 .

Гидроксиды типа $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в воде почти нерастворимы. Все они имеют основной характер. По степени его выраженности гидроксиды лантанидов можно расположить в ряд, совпадающий с рядом ионных радиусов тех же элементов (табл. 3.6). Замечено, что ослабление основных свойств совпадает с уменьшением ионных радиусов.

Положение $\text{Y}(\text{OH})_3$ в этом ряду – между гидроксидами Dy и Ho – соответствует значению радиуса Y^{3+} (0,106 нм). Как видно из приведенных данных (табл. 3. 6), переход по ряду лантанидов от Ce к Lu со-проводжается последовательным уменьшением радиуса ионов Ln^{3+} . Это «лантанидное сжатие» отражается на многих свойствах соединений не только самих лантанидов, но и следующих за ними в периодической системе элементов (Hf, Ta, W и др.).

Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ выпадают в виде аморфных осадков при действии на соли иттрия и лантанидов водных растворов аммиака и щелочей. Цвет их совпадает с окраской ионов. Водородный показатель осаждения $\text{Y}(\text{OH})_3$ из раствора нитрата – 7,39, хлорида – 6,78, сульфата – 6,8, ацетата – 6,83, а гидроксидов La и PЗЭ в соответствии с их порядковыми номерами и ионными радиусами лежит между 6,0 у Lu и 8,0 у La. Заметно отличается от них pH осаждения $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (0,7-1,0), что используется для отделения Ce от остальных PЗЭ. Выделению гидроксидов предшествует образование основных солей, состав и устойчивость которых зависит от концентрации раствора. По мере разбавления раствора основные соли меняют свой состав и переходят в гидроксиды. Путем длительного нагреваний в автоклаве при температурах 150-400°C с 7-10 N растворами NaOH эти гидроксиды могут быть переведены из аморфного состояния в кристаллическое. Рентгенографически доказано, что получается два вида кристаллических гидроксидов: моногидроксиды $\text{LnO}(\text{OH})$ и тригидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Последние образуются при 160-260°C.

Таблица 3.6. Радиусы ионов La^{3+} , Ln^{3+} и Sc^{3+}

Ион	$r_{\text{иона}}$, нм
La^{3+}	0,122
Ce^{3+}	0,118
Pr^{3+}	0,116
Nd^{3+}	0,115
Pm^{3+}	---
Sm^{3+}	0,113

Eu ³⁺	0,113
Gd ³⁺	0,111
Tb ³⁺	0,109
Dy ³⁺	0,107
Ho ³⁺	0,105
Er ³⁺	0,104
Tm ³⁺	0,104
Yb ³⁺	0,100
Lu ³⁺	0,099
Sc ³⁺	0,085

Гидроксиды практически не растворяются в воде. Растворимость $\text{Ln}(\text{OH})_3$ меняется (в моль/л) от $8,8 \cdot 10^{-6}$ у La до $5 \cdot 10^{-7}$ у Lu. Произведение растворимости гидроксидов при 25°C находится в пределах от $3 \cdot 10^{-22}$ у La до $1 \cdot 10^{-25}$ у Lu.

$\text{Ln}(\text{OH})_3$ обладают преимущественно основным характером, легко реагируют с соляной, азотной и серной кислотами, образуя соответствующие соли и по силе находятся между $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Все гидроксиды адсорбируют из воздуха CO_2 , переходя в основные карбонаты, а гидроксид иттрия – в средний карбонат. Адсорбционная способность гидроксидов ярко выражена. $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ предложены в качестве специальных сорбентов.

Металлические свойства РЗЭ возрастают по ряду Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Sm, Gd, Eu, Y, Nd, Pr, Ce, La. Основные свойства гидроксидов заметно понижаются с уменьшением объема атомов РЗЭ; чем меньше радиус иона Ln^{3+} , тем прочнее он удерживает ионы OH^- . Гидроксиды РЗЭ в некоторой степени амфотерны. Так, при сплавлении $\text{La}(\text{OH})_3$ с Na_2CO_3 получено соединение $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$. Амфотерные свойства обнаружены у гидроксидов иттербия, лютеция и других РЗЭ.

Гидроксиды служат реагентами для получения различных соединений РЗЭ. Применяются в технологии разделения лантанидов методом дробного осаждения, где используется различие pH выделения гидроксидов и их различная растворимость.

Из кислых растворов $\text{Ce}(\text{OH})_4$ начинает осаждаться уже около $\text{pH} = 1$. Он представляет собой желтый студенистый осадок. Его основные свойства выражены слабее, чем у $\text{Sc}(\text{OH})_3$. В щелочах $\text{Ce}(\text{OH})_4$ почти нерастворим, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли. Для его произведения растворимости даются значения порядка 10^{-50} . На слабости основных свойств $\text{Ce}(\text{OH})_4$ основаны некоторые методы отделения Ce от других лантанидов. Например, при разбавлении водой раствора смеси сульфатов $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ подвергается сильному гидролизу. В результате большая часть церия оказывается в осадке, а остальные лантаниды (и часть Ce) – в растворе.

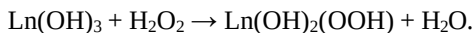
Хотя и в очень слабой степени, но все же проявляются у $\text{Ce}(\text{OH})_4$ и кислотные свойства. При легко идущем окислении $\text{Ce}(\text{OH})_3$ кислородом воз-

духа сперва образуются окрашенные в цвета от фиолетового до темно-синего промежуточные продукты, являющиеся производными $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$, в которых первый гидрат играет роль основания, а второй – кислоты.

В то время как кислородом воздуха $\text{Ce}(\text{OH})_3$ окисляется до $\text{Ce}(\text{OH})_4$, при действии H_2O_2 образуется красно-оранжевый **гидропероксид** – $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$. Реакция эта очень чувствительна и применяется для открытия церия. При избытке H_2O_2 могут образоваться и более бледно окрашенные пероксидные производные, вплоть до $\text{Ce}(\text{OOH})_4$.

Для ряда лантанидов (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Lu) также было установлено существование нестойких пероксидных производных. Основными их типами являются, по-видимому, $\text{Ln}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При переходе от La к Lu легкость образования пероксидов, в основном, возрастает.

Гидропероксиды $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{OOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают из растворов солей или из гидроксидов в виде желатинообразных осадков действием щелочи и пероксида водорода. Гидропероксид Ce имеет состав $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{OOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидропероксиды обладают различной окраской: La, Gd, Y – белый, Sm – кремовый, Pr – светло-зеленый, Ce – от оранжевого до темно-коричневого, Eu – розовый. Предполагается следующий механизм образования гидропероксидов:



Пероксиды можно рассматривать как комплексы, потому что лантаниды склонны к комплексообразованию, а пероксогруппа $(\text{O}-\text{O})^{2-}$ – типичный лиганд.

Гидропероксиды очень неустойчивы. Находясь в равновесии с водными растворами, они теряют часть активного кислорода. Концентрированная H_2SO_4 разлагает их с выделением озона. Под действием разбавленной H_2SO_4 выделяется H_2O_2 ; так же действуют CO_2 и многие кислоты. При высушивании над концентрированной H_2SO_4 пероксиды теряют воду и часть активного кислорода. При 200°C происходит полное отщепление активного кислорода. Гидропероксиды РЗЭ требуют дальнейшего исследования.

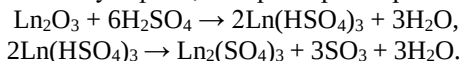
3. 6. Соли кислородсодержащих кислот

Соли лантанидов очень похожи по свойствам на соответствующие соли La и Y. Для некоторых из них характерны иные цвета, чем для их ионов. Например, $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ имеет розовую, но PmCl_3 – желтую окраску.

Сульфаты. Гидратированные сульфаты иттрия, лантана и лантанидов состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают растворением оксидов, гидроксидов или карбонатов в разбавленной серной кислоте и последующим упариванием растворов. Сульфаты выделяются с различным содержанием кристаллизационной воды: Y – 8; La – 3,5,6,9,16; Ce – 2,4,5,8,9,12; Pr – 5,6,8,12,15; Nd – 8,15; Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – 8.

Безводные сульфаты получают нагреванием гидратов до $600\text{--}650^\circ\text{C}$, сульфат иттрия – до 400°C , либо действием концентрированной H_2SO_4 на

Ln_2O_3 при сильном нагревании с последующим удалением избытка кислоты. Сначала образуются кислые сульфаты, которые при нагревании разлагаются:



Дальнейшее нагревание ведет к образованию основных солей и около 900°C состав их отвечает формуле $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. Выше 1000°C основные соли переходят в оксиды.

Безводные сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ представляют собой гигроскопичные порошки. В холодной воде большинство из них хорошо растворимо. Так, при 25°C растворимость сульфатов приводимых ниже элементов составляет (г / 100 г H_2O):

Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Ho	Er	Yb
5,1	10,9	5,6	1,5	3,3	6,7	15,2	36,0.

При нагревании растворимость сульфатов, как правило, уменьшается (рис. 3. 6).

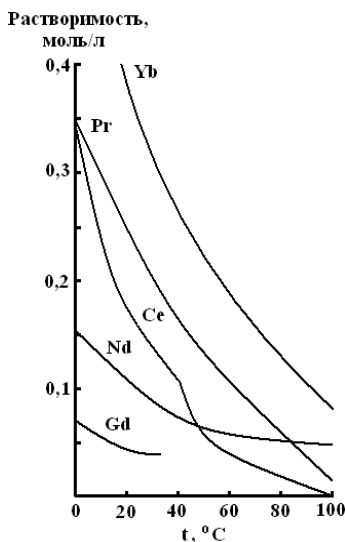


Рис. 3. 6. Зависимость растворимости сульфатов лантанидов в воде от температуры

Аналогично ведут себя и октогидраты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, растворимость которых в воде с повышением температуры также снижается (табл. 3. 7).

Таблица 3. 7. Растворимость октогидратов средних сульфатов РЗЭ
(г / 100 г H_2O)

Элемент	0°C	20°C	40°C	Элемент	0°C	20°C	40°C
---------	-------------------	--------------------	--------------------	---------	-------------------	--------------------	--------------------

La	3,0	2,2	---	Tb	---	2,8	2,0
Ce	19,09	9,43	5,7	Dy	---	4,05	2,67
Pr	19,8	10,19	6,1	Ho	---	6,5	3,6
Nd	9,5	5,6	3,6	Er	---	12,96	3,97
Sm	3,98	2,1	---	Yb	---	28,17	18,5
Eu	---	2,0	1,5	Lu	---	37,8	13,5
Gd	---	2,3	1,7				

$Y_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ в 100 г воды при 16°C растворяется 4,47 г, при 95°C – 1,99 г; $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ при 25°C – 2,12 %, при 50°C – 1,26 %, при 75°C – 0,981 %, в пересчете на безводную соль.

Ионы $LnSO_4^+$ довольно устойчивы – их константы диссоциации лежат в пределах от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$.

Сульфаты РЗЭ склонны к образованию пересыщенных растворов. Этим они похожи на сульфаты кальция и натрия.

Безводный сульфат четырехвалентного церия $Ce(SO_4)_2$ выделяется в виде темно-желтого кристаллического порошка при взаимодействии CeO_2 с горячей концентрированной H_2SO_4 .

$Ce(SO_4)_2$ хорошо растворим в воде. Его водные растворы имеют кислую реакцию среды, что является следствием гидролиза. Продукты гидролиза – комплексные гидросульфоперицеиновые кислоты – $H[Ce(OH)_3SO_4]$, $H_4[Ce(OH)_4(SO_4)_2]$ и др. $Ce(SO_4)_2$ выше 300°C разлагается. Известен и оранжевый кристаллогидрат $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, который образуется при растворении $Ce(OH)_4$ в концентрированной H_2SO_4 . Оранжевый цвет раствора $Ce(SO_4)_2$ при добавлении H_2SO_4 переходит в красный. Он изоморфен с тетрагидратами сульфатов циркония и тория. Сульфат четырехвалентного церия находит применение в фотографии. Его раствором пользуются в объемном анализе (он более стоек при хранении, чем раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$). Для кон- станты диссоциации иона $CeSO_4^{2+}$ было найдено значение $3 \cdot 10^{-3}$.

В системе $CeO_2-SO_3-H_2O$ в интервале 25–200°C из растворов с концентрацией H_2SO_4 0–94% образуется восемь сульфатов церия (IV) различного состава. Основные сульфаты могут быть использованы для отделения Ce от других РЗЭ.

Желтый $Pr(SO_4)_2$ был получен взаимодействием PrO_2 с концентрированной серной кислотой в токе сухого кислорода. Он устойчив при хранении в H_2SO_4 , с которой образует соединение состава $Pr(SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$, но на воздухе медленно разлагается с изменением окраски на зеленую.

Почти нерастворимые в воде (а потому и более устойчивые) сульфаты двухвалентных Sm, Eu и Yb состава $LnSO_4$ могут быть получены катодным восстановлением, а также восстановлением амальгамой щелочных металлов или стронция соответствующих сульфатов $Ln_2(SO_4)_3$. Это дает возможность сравнительно легко отделять рассматриваемые элементы от других лантани-

дов. Бесцветный EuSO_4 (растворимость $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 20°C) почти нерастворим и в разбавленных кислотах (не являющихся окислителями). Желто-зеленый YbSO_4 и оранжевый SmSO_4 растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода.

Оксосульфаты образуются при прокаливании безводных сульфатов. Они не растворяются в воде и разбавленной кислоте. Термически устойчивы до 1000°C .

Сульфаты иттрия, лантана и лантанидов с сульфатами щелочных металлов и аммония образуют **двойные соли** состава $\text{Me}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они осаждаются при добавлении сульфатов щелочных металлов и аммония в растворы сульфатов, хлоридов и нитратов иттрия, лантана и лантанидов. Например, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с сульфатами натрия, калия и аммония образует двойные соли – желто-оранжевую $\text{K}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оранжево-красную $(\text{NH}_4)_6[\text{Ce}(\text{SO}_4)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Двойные сульфаты элементов цериевой подгруппы практически не растворяются в насыщенных растворах сульфатов аммония, натрия и калия. Двойные сульфаты элементов иттриевой подгруппы обладают значительной растворимостью. Сульфаты, образованные тербием, занимают промежуточное положение. Различие в растворимости двойных сульфатов используется для предварительного разделения лантанидов на две подгруппы. Растворимость двойных сульфатов $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе сульфата калия (в граммах Ln_2O_3 на 100 мл раствора): Sm – 0,05, Gd – 0,77, Y – 4,685. Состав осадка двойного сульфата зависит от количества добавляемого сульфата щелочного элемента. Доказано существование следующих двойных сульфатов: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Me}_2\text{SO}_4$.

Тиосульфаты $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ образуются при взаимодействии тиосульфатов натрия или бария с солями иттрия и РЗЭ. Тиосульфаты хорошо растворимы в воде, поэтому они не выпадают в виде осадков из разбавленных растворов. Из концентрированных растворов постепенно осаждаются в виде порошкообразной массы. Тиосульфаты полностью высаливаются из растворов метиловым или этиловым спиртом. При кристаллизации тиосульфатов первые фракции обогащаются легкими РЗЭ. В последних фракциях кристаллизуются Y и тяжелые РЗЭ в следующем порядке – Y, Tb, Ho, Dy, Er, Yb.

Хорошая растворимость тиосульфатов РЗЭ в воде увеличивается по мере увеличения атомного номера элемента. Растворы не гидролизуются даже при кипячении. При подкислении растворов хлороводородной кислотой – разлагаются:

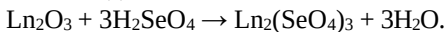


Повышение температуры до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ведет к разложению тиосульфатов: тиосульфат церия разлагается до CeO_2 , а остальные – до оксосульфитов $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2$.

Двойные тиосульфаты состава $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, $\text{Na}_5[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ и

$(\text{NH}_4)_3[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ образуются при взаимодействии тиосульфатов элементов цериевой подгруппы с тиосульфатами калия, натрия и аммония. РЗЭ иттриевой подгруппы двойных тиосульфатов не образуют.

Селенаты иттрия и лантанидов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают растворением оксидов, гидроксидов и карбонатов в селеновой кислоте и дальнейшим упариванием растворов. Выделяются кристаллогидраты с различным содержанием кристаллизационной воды:



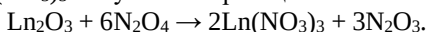
Селенат иттрия $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется при испарении раствора Y_2O_3 в H_2SeO_4 , хорошо растворяется в воде.

Селенат церия $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ получают действием селеновой кислоты на гидроксид. Селенаты лантанидов обладают большей растворимостью, чем сульфаты.

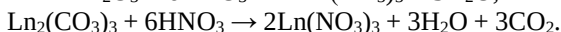
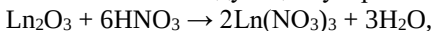
Селенаты РЗЭ могут образовывать с селенатами щелочных элементов и аммония двойные соли $\text{Me}[\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Селениты $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают действуя на соли РЗЭ селенитом натрия или селенистой кислотой. Мало растворимы в воде и минеральных кислотах. $\text{Ce}(\text{SO}_3)_2$ получают кипячением раствора нитрата церия в селенистой и азотной кислотах. Не растворяется в воде. Растворим в минеральных кислотах в присутствии H_2O_2 .

Нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ получают по реакции



В виде кристаллогидратов нитраты получают, растворяя оксиды, гидроксиды и карбонаты в азотной кислоте с последующим упариванием растворов



Выделяются они с различным числом кристаллизационной воды: Y – 4, 6; Ln – 4, 5, 6; Ce – 1, 3, 4, 6; Pr – 2, 4, 6; Nd – 4, 6; Sm – 4, 6; Eu – 6; Gd – 5, 6; Tb – 6; Dy – 5, 6; Er – 5; Tm – 4; Yb – 3, 3,5, 4,5; Lu – 4, 5,5. Лучше кристаллизуются нитраты элементов цериевой подгруппы, труднее – иттриевой.

Гексагидраты нитратов лантана и неодима существуют в двух модификациях – α и β . Первые модификации стабильнее при более низких температурах и менее растворимы, чем вторые. У $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α -форма переходит в β -форму при 43°C , у $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – при 22°C . Высушивание над концентрированной H_2SO_4 , P_2O_5 и другими осушителями снижает содержание кристаллизационной воды. Образуются промежуточные кристаллогидраты, вплоть до безводных нитратов (у легких РЗЭ), основных нитратов и оксосолей $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{LnONO}_3$ (у большинства РЗЭ). При нагревании кристаллогидратов они сравнительно легко разлагаются (причем некоторые предварительно плавятся) с образованием основных солей. При прокаливании они переходят в оксиды. Термическая устойчивость нитратов по ряду Ce–Lu в общем понижается. Кристаллогидраты нитратов иттрия и лантаноидов гигроскопичны и легко распыляются на воздухе, теряют воду и

переходят в основные соли, мало растворимые в воде. Растворимость нитратов в воде, спирте, азотной кислоте от Ce к Gd несколько снижается, а затем от Gd до Lu вновь повышается. Ионы LnNO_3^{2+} в растворах сильно диссоциированы (константы диссоциации имеют порядок единицы)..

Существует некоторая закономерность в окраске ионов: La^{3+} – бесцветный, Ce^{3+} – бесцветный, Pr^{3+} – желтовато-зеленый, Lu^{3+} – бесцветный, Yb^{3+} – бесцветный, Tm^{3+} – синеовато-зеленый, Nd^{3+} – красно-фиолетовый, Pm^{3+} – красновато-желтый, Sm^{3+} – светло-желтый, Er^{3+} – светло-розовый или бесцветный, Ho^{3+} – розовый, Dy^{3+} – желтоватый, Tb^{3+} – светло-зеленый, Gd^{3+} – светло-розовый или бесцветный.

При разделении смеси РЗЭ применяется метод, основанный на разложении нитратов, особенно для удаления иттрия. Термическая устойчивость в ряду лантан-лютеций понижается. При термическом разложении нитратов до 400°C образуются трудно растворимые основные нитраты от лютеция до эрбия, а нитраты остальных элементов не изменяются. Температура разложения при переходе нейтральной соли в основную или оксид зависит от основности металла. При более высоких температурах разлагаются нитраты более электроположительных РЗЭ.

Основные нитраты приблизительного состава $\text{Ln}[\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{OH})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ получают, действуя раствором щелочи или аммиака на растворы нитратов. При соответствующем температурном режиме и концентрации солей РЗЭ в растворе можно разделить основные нитраты РЗЭ и иттрия.

Нитрат Ce^{+4} известен в виде красного основного нитрата $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Его желтый раствор при прибавлении концентрированной HNO_3 становится красным. Из такого раствора нитрат церия хорошо экстрагируется эфиром. С нитратами K^+ , Na^+ , NH_4^+ образуются довольно устойчивые красные комплексные соли типа $\text{Me}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, а с нитратами двухвалентных металлов – типа $\text{Me}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Константа диссоциации иона CeNO_3^{3+} (0,06) значительно меньше, чем иона CeNO_3^{2+} (2). В смеси с нитратом празеодима (III) был получен и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$.

Нитраты Y и РЗЭ способны образовывать двойные соли с нитратами аммония, щелочных и щелочноземельных элементов. Изучены двойные нитраты типа: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} \equiv \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ и др.). Из комплексных солей для нитратов наиболее характерен тип $\text{Me}_2^I[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}^{II}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Me^I и Me^{II} соответственно одно- или двухвалентный металл. Устойчивость таких комплексных солей при переходе от Ce к Lu понижается.

Двойные нитраты нашли применение при разделении РЗЭ фракционной кристаллизацией. Растворимость двойных нитратов $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной HNO_3 увеличивается от La к Gd (% масс.) La – 6,38, Pr – 7,7, Nd – 9,77, Sm – 24,55, Gd – 35,23).

Нитриты $\text{Ln}(\text{NO}_2)_3$ получают в виде кристаллических осадков при

прибавлении к растворам нитратов или хлоридов РЗЭ растворов нитритов натрия или бария. Нитриты РЗЭ образуют с нитритами щелочных и других металлов двойные соли состава $\text{Me}_3\text{Ln}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тройные $\text{Me}_2\text{MeLn}(\text{NO}_2)_6$ имеющие ценные свойства, которые могут быть использованы для аналитических и технологических целей при разделении РЗЭ на подгруппы.

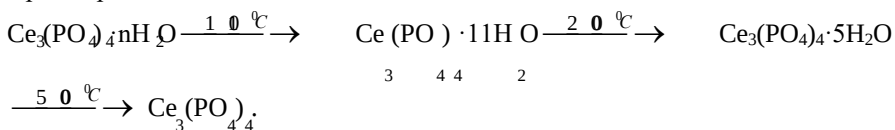
В отличие от нитрата, **перхлорат** Ce^{+4} известен и в виде средней соли – $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$. Интересно имеющееся указание на то, что под действием прямого солнечного света на подкисленный хлорной кислотой раствор $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4 + \text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ происходит образование смеси кислорода с водородом, то есть фотохимическое разложение воды на элементы.

Фосфаты. Метафосфаты Y и лантанидов $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ получают, растворяя сульфаты в расплавленной метафосфорной кислоте. Они не растворяются в воде и разбавленных минеральных кислотах.

Гипофосфаты $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_6)_3$ образуются при смешении растворов нитратов РЗЭ с гипофосфатом щелочного металла. Растворимость гипофосфатов возрастает при уменьшении ионного радиуса элементов.

Ортофосфаты LnPO_4 . Безводные ортофосфаты получают, сплавляя оксиды с метафосфатом щелочного металла и обрабатывая охлажденный сплав водой. Безводный ортофосфат иттрия встречается в природе в виде минерала ксенотима. Ортофосфаты не растворяются в воде и минеральных кислотах. Гидратированные ортофосфаты образуются при взаимодействии водных растворов солей иттрия и лантанидов с фосфорной кислотой. Кристаллогидраты $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в разбавленных минеральных кислотах.

Гидратированный ортофосфат церия (IV) получают, действуя фосфорной кислотой на слабокислый раствор сульфата или нитрата церия (IV). При нагревании он постепенно обезвоживается:



Трудно растворяется в минеральных кислотах. В присутствии H_2O_2 растворимость $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_4$ в минеральных кислотах значительно возрастает за счет его перехода в CePO_4 :



Это свойство используется для отделения церия от остальных РЗЭ.

Все соли $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ термически устойчивы. Устойчивость повышается от солей празеодима к солям иттербия. Термическое обезвоживание протекает так же, как у Ce (IV), - ступенчато в две, три, а то и четыре стадии. Полное обезвоживание наступает при 400-600°C.

Водородный показатель начала количественного осаждения средних ортофосфатов РЗЭ различен. Так, $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается при $\text{pH} = 1,5$; $\text{SmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – при $\text{pH} = 1,7$; $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – при $\text{pH} = 2,5$. Это

можно использовать для разделения указанных элементов. Высокая термо-

стойкость фосфатов обусловила их использование в качестве компонентов защитных покрытий.

Гидрапирофосфаты LnHP_2O_7 образуются при растворении гидроксидов или карбонатов в водном растворе пирофосфорной кислоты. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в разбавленных минеральных кислотах. В промышленности РЗЭ отделяют от Th осаждением малорастворимого пирофосфата тория, выпадающего в осадок при $\text{pH} = 1$. Пирофосфаты РЗЭ выделяются из раствора при значениях водородного показателя 2,3 – 4,0.

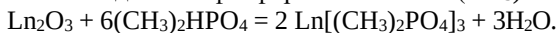
Пирофосфаты $\text{Ln}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при $\text{pH} = 4$ из растворов хлоридов РЗЭ при добавлении раствора пирофосфата аммония. Пирофосфаты неодима и эрбия – розового цвета, празеодима – зеленого, самария – желтого, лантана, церия, гадолиния, диспрозия, лютеция, иттрия – белого. Пирофосфат церия (IV) – $\text{CeP}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образуется при действии пирофосфата аммония на растворы нитрата церия (IV) в виде аморфного осадка, хорошо растворимого в кислоте.

Значения растворимости пирофосфатов РЗЭ в воде невелики и, в ряде случаев, отличаются незначительно (табл. 3. 8).

Таблица 3. 8. Значения водородного показателя насыщенных растворов и растворимость пирофосфатов некоторых РЗЭ в воде при 25°C

Соединение	pH насыщенного раствора	Растворимость, г/л	Соединение	pH насыщенного раствора	Растворимость, г/л
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$\text{Gd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	7,0	9,0
$\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\text{Dy}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,93	9,4
$\text{Pr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,87	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$\text{Er}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,9	9,9
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,95	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,8	1,02
$\text{Sm}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,95	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{Y}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	7,0	7,0

Диметилфосфаты $\text{Ln}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_3$ получают обработкой гидроксидов и других соединений РЗЭ диметилфосфорной кислотой $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4$



Диметилфосфаты различаются по растворимости в воде. Растворимость снижается при увеличении температуры. Так, растворимость диметилфосфатов La, Ce, Nd, Sm при 25°C (в г/100 г H_2O) соответственно равна 103,7; 79,6; 56,1; 35,2.

Таблица 3.8. Растворимость диметилфосфатов некоторых РЗЭ в воде (г/100г) при различных температурах

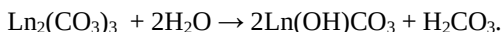
Элемент	Температура, °C		
	0	25	50

Gd	37,0	24,2	15,7
Tb	24,2	12,6	8,07
Dy	15,0	8,24	4,83
Y	6,44	3,53	1,9
Er	6,21	3,96	2,03
Yb	2,68	1,35	0,72

Карбонаты. Средние карбонаты иттрия и лантанидов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ получают в виде аморфных или кристаллических осадков действием на водные растворы солей разбавленными растворами карбонатов натрия, калия или аммония, взятых в стехиометрическом количестве. При нагревании выпадают смеси средних и основных карбонатов. Можно получить средние карбонаты, насыщая гидроксиды углекислым газом. Кристаллические карбонаты осаждаются в виде гидратов с различным числом молекул воды. Из 0,02 н. растворов нитратов осаждаются карбонаты: La при pH = 4,72, Nd – 4,82, Yb – 5,51, Y – 5,62. Это можно использовать для отделения Y. В системах $\text{ЭCl}_3 - \text{Э}(\text{NO}_3)_3 - \text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (где Me $\equiv$ K, Na, Li, Cs, Rb, NH_4) взаимодействие Y^{3+} с карбонатами щелочных металлов протекает в несколько стадий – образуется $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – в одну стадию. $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ почти нерастворимы в воде, причем их относительная растворимость (лантан с ее значением $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C принят за единицу) имеет минимум на гадолинии:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
1	0,81	0,74	0,68	0,62	0,56	0,65	0,81	0,90.

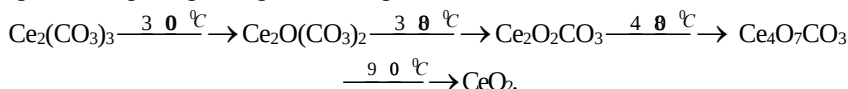
Средние карбонаты при нагревании в воде гидролизуются, переходя в основные карбонаты



При термической диссоциации карбонатов могут образоваться оксокарбонаты



Карбонат церия при нагревании переходит в CeO_2 :



Поведение карбонатов при медленном нагревании аналогично поведению сульфатов и нитратов. Сначала они теряют кристаллизационную воду, затем CO_2 . При дальнейшем нагревании образуют оксиды. Карбонаты удобны для получения оксидов и других соединений РЗЭ.

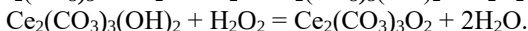
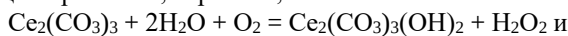
Если к концентрированным растворам карбонатов аммония, калия или натрия прибавлять концентрированный раствор хлорида или нитрата РЗЭ, то образуются двойные карбонаты типа $\text{Me}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Раствори-

мость двойных карбонатов растёт в растворе щелочного металла с увеличе-

нием порядкового номера РЗЭ; таким образом она выше у элементов иттриевой подгруппы, чем цериевой. Последние практически не растворяются.

Растворимость в избытке осадителя возрастает в ряду $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$. Двойные карбонаты могут быть использованы для разделения РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы. В избытке щелочного карбоната эти соли почти нерастворимы, а водой гидролитически разлагаются. Есть сведения, что термическая устойчивость карбонатов с увеличением атомного номера лантанида не уменьшается, а возрастает.

Интересным соединением четырехвалентного церия является перекисное производное его карбоната. При введении в концентрированный раствор Ca_2CO_3 соли трехвалентного церия образуется $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$. В соприкосновении с воздухом раствор этой соли постепенно приобретает темно-красную окраску. Реакция протекает, вероятно, по схемам:



В присутствии сравнительно слабых восстановителей (например, As_2O_3) пероксид водорода тратится на их окисление и вторая стадия процесса не идет. Результатом в этих условиях является окисление всего Се до четырехвалентного с образованием желтого комплекса $\text{K}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]$, после чего реакция прекращается. Более сильные восстановители (например, глюкоза) восстанавливают не только H_2O_2 , но и церий (до +3). Последний вновь окисляется кислородом воздуха, затем окисляет новую порцию глюкозы и т. д., выполняя в системе роль катализатора.

Подобный карбонатам лантанидов своеобразный ход изменения растворимости имеют и их **йодаты** $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (лантан с растворимостью йодата $9,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C принят за единицу):

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
1	0,98	0,87	0,30	0,77	0,54	0,65	0,69	0,76.

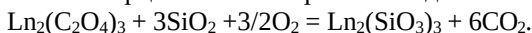
Иттрий со значением растворимости 0,60 близок к Gd и Dy.

Хроматы $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждаются из растворов нитратов или хлоридов РЗЭ раствором хромата калия. Значение pH осаждения понижается с уменьшением радиуса иона лантанида. Так, хромат неодима из раствора нитрата осаждается при pH = 7, хромат самария из раствора хлорида - при pH = 6,8, хромат иттрия из раствора хлорида - при pH = 6,78 и т. д. Хроматы РЗЭ кристаллизуются с различным числом молекул воды в зависимости от способа получения. Безводный $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ получают, сплавляя LaCl_3 с K_2CrO_4 в электрической печи при 600-700°C.

Действуя на водный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ или LaCl_3 , раствором K_2CrO_4 при 10°C получают декагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который легко переходит в гексагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворяя La_2O_3 в минимальном количестве H_2CrO_4 , получают октагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Хроматы РЗЭ осаждаются в виде аморфных или мелкокристаллических желтых порошков, трудно растворимых в воде. У иттрия и тяжелых лантанидов - Er, Yb образуются ос-

новные хроматы, выпадающие в виде малорастворимых осадков $\text{La}_2(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot n\text{La}(\text{OH})_3$. У иттрия и гольмия $n = 3$, у эрбия – 2. Выделение хроматов в этом случае связано с явлением лантанидного сжатия и уменьшением основных свойств гидроксидов с увеличением порядкового номера элемента. Хромат церия (IV) $\text{Ce}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают, растворяя CeO_2 в H_2CrO_4 . При 150–180°C удаляется кристаллизационная вода, затем происходит разложение $\text{Ce}(\text{CrO}_4)_2$. Лантаниды проявляют склонность к образованию двойных хроматов с хроматами аммония и калия: $3(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $4\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др. Состав двойных хроматов зависит от концентрации хромата щелочного элемента в растворе. Двойные соединения хроматов калия, аммония, лантана и лантанидов могут применяться при разделении смеси РЗЭ или при очистке Y от примесей РЗЭ.

Силикаты $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ получают, прокаливая оксалаты РЗЭ с эквивалентным количеством кварцевого песка при 1700°C до плавления



Из охлаждаемого плава выделяются силикаты, имеющие окраску: неодим – фиолетовую, празеодим – зеленую, европий – розовую. Силикаты не растворяются в воде. Установлено, что все РЗЭ образуют ортосиликаты $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и пиросиликаты $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Ортосиликаты образуют три группы: первая – ортосиликаты La, вторая – ортосиликаты Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, третья – ортосиликаты Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Типичный представитель этих соединений – Y_2SiO_5 . Пиросиликатам $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (где Ln – то La до Ho) присущи полиморфные превращения. У пиросиликатов от Eu до Lu полиморфизм не обнаружен. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ обнаруживает полиморфизм, плавится инконгруэнтно при 1800°C, образуя ортосиликат и жидкость. Температура обратного перехода 1240°C.

Молибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ получают, сплавляя хлориды с молибдатами щелочных металлов или обезвоживая кристаллогидраты молибдатов нагреванием до плавления. Могут быть получены сплавлением Ln_2O_3 с MoO_3 при 850–900°C. Из расплавленного состояния, в зависимости от условий охлаждения и плавки, кристаллизуются в ромбической или тетрагональной модификации. Температуры плавления молибдатов изменяются от 973°C у Ce до 1347°C у Y. Молибдаты состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при действии раствора молибдата натрия на растворы хлоридов РЗЭ.

Молибдаты РЗЭ с молибдатами других металлов образуют двойные соли. Получаются кристаллизацией из расплава, содержащего оксиды РЗЭ, молибдена и щелочного элемента. Кристаллизацией из расплава, содержащего средний молибдат РЗЭ и молибдат щелочного элемента, образуются двойные молибдаты состава $\text{MeLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Me}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ и др. (где Me – Li, Na, K, Rb, Cs).

Двойные молибдаты могут быть получены из растворов. В системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ образуются двойные молибдаты состава

$\text{MeLn}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они могут быть использованы в качестве компонентов стекол оптических квантовых генераторов.

Особый интерес представляет молибдат гадолиния, кристалл которого при приложении слабого внешнего воздействия (легкого давления или напряжения в 100 В) способен мгновенно переходить от одной устойчивой внутренней структуры к другой, тоже устойчивой. Переход этот обратим, т. е. при обратной направленности прилагаемого воздействия мгновенно восстанавливается первоначальная структура. Уникальное свойство «кристалло-эластичности» открывает широкие возможности практического использования молибдата гадолиния (при конструировании некоторых оптических установок, вычислительных машин и т. д.).

Вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают из растворов при взаимодействии вольфраматов натрия с нитратами иттрия и лантанидов. Безводные вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ получают спеканием оксидов Ln_2O_3 и WO_3 при 1000°C . Вольфраматы РЗЭ нерастворимы в воде, спирте и ацетоне. Разбавленные минеральные кислоты и растворы щелочей при комнатной температуре действуют на вольфраматы медленно. При $80\text{--}120^\circ\text{C}$ кислоты и щелочи растворяют их нацело. Вольфраматы не разлагаются до температур плавления. Они все изоструктурны и имеют моноклинную решетку. При взаимодействии Ln_2O_3 и WO_3 , кроме $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ образуются Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ и др.

Подобно молибдатам, вольфраматы образуют двойные соли состава $\text{Me}[\text{Ln}(\text{WO}_4)_2]$ (где Me – Na, K, Rb, Cs).

3. 7. Соли органических кислот

Ацетаты $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Sc, Y, РЗЭ) получают реакцией обмена между сульфатами и ацетатом бария, а также растворением оксидов, гидроксидов или карбонатов РЗЭ в уксусной кислоте. Ацетаты легко растворимы в воде и трудно кристаллизуются. Соединения тяжелых РЗЭ труднее растворимы и легче кристаллизуются. Растворимость ацетатов при 25°C (% масс.): $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 14,47; $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 21,48; $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20,76; $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 13,05; $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 10,37; $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 8,28.

При нагревании ацетаты обезвоживаются и разлагаются до оксидов. РЗЭ способны образовывать комплексные ацетаты. Ацетаты могут быть использованы для получения электролизом некоторых РЗЭ высокой чистоты.

Подобно перхлорату, в виде нормальной соли известен и ацетат четырехвалентного церия – $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, представляющий собой красные кристаллы.

Формиаты $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ получают, растворяя оксиды, гидроксиды и карбонаты в муравьиной кислоте или действуя на соли формиатом аммония. Формиаты цериевой подгруппы кристаллизуются безводными, иттриевой – с различным содержанием кристаллизационной воды и только при температуре кипения – безводными. Формиат иттрия кристаллизуется в виде гидрата –

$\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Формиаты тяжелых РЗЭ легче растворимы в воде, чем формиаты легких элементов. Получены комплексные соединения с формиатами щелочных элементов: $\text{Me}_3[\text{Ln}(\text{HCOO})_6]$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Эти соли довольно устойчивы. Прокаливание формиатов в токе водорода приводит к образованию гидридов. Существует предположение, что комплексные формиаты и ацетаты полиядерны и имеют состав $[\text{Ln}_3(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

Оксалаты $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают, добавляя щавелевую кислоту или ее соль к нейтральным или слабокислым растворам ($\text{pH}=2-3$) солей РЗЭ

$$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4.$$

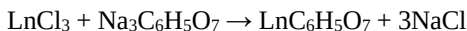
Оксалаты выпадают в виде белого творожистого осадка, который при нагревании становится кристаллическим. В большинстве случаев оксалаты кристаллизуются с 10 молекулами воды. Растворимость в воде незначительна (г б/в соли на литр при 25°C): $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 1$; $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0,62$; $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0,41$; $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0,74$; $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0,69$; $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0,55$; $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3,34$.

Растворимость оксалатов РЗЭ в растворе оксалата аммония увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента. Осаждение в виде оксалатов дает возможность отделить РЗЭ от примесей кальция, цинка, олова, магния и ряда других элементов.

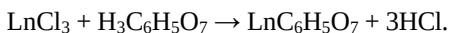
Оксалаты РЗЭ (особенно элементов цериевой подгруппы) образуют с оксалатами щелочных элементов и аммония двойные соли $\text{Me}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, трудно растворимые в воде и растворах оксалатов щелочных металлов. Двойные оксалаты иттриевой подгруппы с калием или аммонием обладают большей растворимостью в воде, чем оксалаты элементов цериевой подгруппы. Растворимость двойных оксалатов элементов иттриевой группы и аммония в растворе оксалата аммония уменьшается в следующем порядке: $\text{Lu} - \text{Yb} - \text{Tm} - \text{Er} - \text{Y} - \text{Ho} - \text{Dy}$.

Оксалаты лантанидов имеют большое значение для химии РЗЭ, так как их малая растворимость в воде, разбавленных кислотах и растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ используется для группового отделения лантанидов от тория. В 100 см^3 воды при обычных условиях растворяются только $0,04 \text{ г}$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, а в 100 см^3 1 N серной кислоты – 160 мг . По ряду $\text{Ce}-\text{Lu}$ растворимость оксалатов в воде несколько увеличивается, а в разбавленной H_2SO_4 – уменьшается. Как и в случае карбонатов с увеличением атомного номера лантанида термическая устойчивость оксалатов, по-видимому, возрастает.

Цитраты $\text{LnC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{LnCit} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) образуются при добавлении растворов цитратов щелочных металлов к растворам хлоридов или нитратов РЗЭ в молярном соотношении $1 : 1$:



или при взаимодействии хлоридов с разбавленным раствором лимонной кислоты

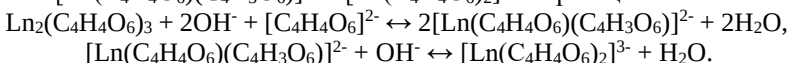


Число молекул кристаллизационной воды в цитратах различно (от 3 до 5).

Лимонная кислота и ее соли были первыми комплексообразователями, которые стали использовать для полупромышленного разделения РЗЭ. Лимонная кислота способна образовывать с РЗЭ комплексы различного состава. В водных растворах существуют ионы $[\text{LnCit}_2]^{3-}$. Устойчивость цитратных комплексов возрастает от La к Lu. Константы устойчивости цитратных комплексов РЗЭ при ионной силе 0,025 (pH=3,62-2,46 при 20°C): $[\text{LaCit}_2]^{3-}$ - $2,8 \cdot 10^9$; $[\text{NdCit}_2]^{3-}$ - $4,5 \cdot 10^9$; $[\text{CeCit}_2]^{3-}$ - $4,5 \cdot 10^9$; $[\text{EuCit}_2]^{3-}$ - $6,3 \cdot 10^9$.

При растворении цитратов РЗЭ и иттрия в водных растворах хлорной кислоты (HClO_4) и ее солей (NaClO_4) основной комплексной частицей является LnCit . При растворении в растворах цитратов щелочных металлов (pH = 6-7) доминируют комплексные частицы $[\text{LnCit}]$ и $[\text{LnCit}_2]^{3-}$. Из щелочных растворов цитратов РЗЭ и Y выделены соединения – $\text{KLnCitOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Исследование растворимости цитратных комплексов La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Y в воде, подкисленной хлорной кислотой, показало, что растворимость их убывает при изменении pH среды от 2 до 7.

Тартраты. Образуется два вида виннокислых солей (тартратов). Средние тартраты $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают при взаимодействии солей РЗЭ и Y с тартратом аммония или винной кислотой; выпадают амфотерные осадки, которые при нагревании переходят в кристаллогидраты с различным содержанием кристаллизационной воды. Кислые тартраты $\text{LnH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают упариванием водных растворов, содержащих нитраты РЗЭ и избыток винной кислоты. Средние тартраты мало растворимы в воде, но они растворимы в растворах минеральных кислот, щелочей и тартратов щелочных металлов и аммония. Растворение средних тартратов в нейтральных и щелочных средах способствует образованию комплексных анионов $[\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)]^{2-}$ и $[\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{3-}$ по реакциям



Редкоземельные элементы образуют соединения со многими другими органическими кислотами: пропионовой, масляной, валериановой, молочной, глюконовой и др.

3. 8. Соединения с галогенами

Таблица. 3.9. Значения теплот образования галогенидов La и лантанидов

Элемент	Энергия образования, кДж/моль		
	Cl	Br	I
La	1072	925	657
Ce	1059	913	653
Pr	1055	900	641
Nd	1030	888	628
Sm	1022	867	624
Eu	1000	858	637

Gd	1005	850	620
Tb	992	837	616
Dy	988	825	603
Ho	976	---	595
Er	959	800	586
Tm	959	795	577
Yb	963	812	544
Lu	955	---	557

Из галогенидов лантанидов (LnF_3) фториды малорастворимы в воде. Теплоты образования CeF_3 и PrF_3 равны соответственно 1716,6 и 1683,1 кДж/моль. Практическое значение имеет главным образом CeF_3 , применяемый в производстве углей для дуговых ламп (его добавка резко повышает яркость свечения). При сильном нагревании на воздухе фториды LnF_3 переходят сперва в оксофториды LnOF , а затем в соответствующие оксиды. В расплавах они образуют с фторидами щелочных металлов комплексы $\text{M}_3[\text{LnF}_6]$, устойчивость которых возрастает по мере уменьшения радиуса Ln^{3+} и увеличения радиуса M^+ . Были получены также комплексные фториды состава NaLnF_4 . Для константы диссоциации иона GdF^{2+} дается значение $1 \cdot 10^{-4}$.

Как видно из приведенных данных (табл. 3.9), теплоты образования, в основном, довольно последовательно снижаются по мере уменьшения радиусов ионов. Строение молекул LnF_3 (в парах) установлено на примере неодима: они представляют собой плоские треугольники с атомом Nd в центре и ядерными расстояниями Nd—F, равными 0,222 (F), 0,258 (Cl), 0,272 (Br) и 0,294 нм (I).

Интересен своеобразный ход изменения температур плавления галогенидов LnF_3 . Как видно из рис. 3. 7, при переходе по ряду I — Br — Cl минимум температуры плавления смещается от Pr к Sm и затем к Tb, а у фторидов (температуры плавления которых довольно последовательно снижаются от 1365 у CeF_3 до 1320 у LuF_3) этот минимум приходится на лютеций, т. е. смещается еще далее. Причины этого не ясны.

Хлориды, бромиды и иодиды рассматриваемых элементов хорошо растворимы не только в воде, но и в низших спиртах. Интересно при этом, что растворимость CeCl_3 и NdCl_3 в нормальном пропиловом спирте оказалась гораздо большей, чем в изопропиловом. Из водных растворов выделяются кристаллогидраты $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где чаще всего $n = 6$). Нагреванием таких кристаллогидратов были получены оксохлориды LnOCl .

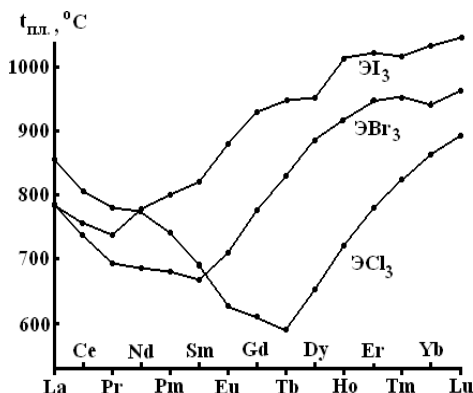
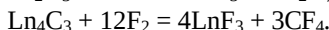
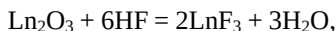


Рис. 3. 7. Температуры плавления LnF_3

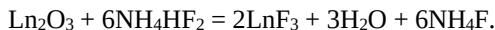
В расплавах или неводных средах могут образовываться некоторые комплексные производные галогенидов LnF_3 . Например, в расплавах установлено образование K_3GdCl_6 (т. пл. 825) и K_3DyCl_6 ($t_{\text{пл.}} = 790^\circ\text{C}$), а нерастворимый в эфире CeBr_3 дает с LiBr растворимый комплекс Li_3CeBr_6 . Константы диссоциации ионов LnCl^{2+} имеют порядок единицы и от Ce к Lu несколько возрастают. Интересно, что с изменением природы Ln^{3+} растворимость LnCl_3 в воде меняется мало, тогда как в концентрированной соляной кислоте она по направлению от Ce к Lu резко уменьшается.

Фториды $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ выпадают в виде белых аморфных желатинообразных осадков при действии избытка фтороводородной кислоты и ее растворимых солей на водные растворы солей РЗЭ. При нагревании в вакууме до 250°C теряют кристаллизационную воду и переходят в безводные соли. Безводные фториды получают действием HF или F_2 на оксиды или карбиды РЗЭ:



Кроме того, фториды получают обработкой хлоридов РЗЭ кремнийфтороводородной кислотой H_2SiF_6 . Оксиды можно перевести во фториды, пропуская над ними ClF_3 . Оксиды элементов от La до Sm фторируются полностью, остальные – в разной степени, которая понижается с увеличением порядкового номера лантанида.

Одним из способов получения фторидов является сплавление оксидов с NH_4HF_2 при 200°C :

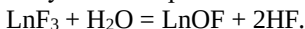


Избыток NH_4F и NH_4HF_2 отгоняют при 450°C .

Фториды обладают различными кристаллическими решетками: РЗЭ цериевой подгруппы – гексагональной, иттриевой – орторомбической или гексагональной. Фториды РЗЭ – главный исходный продукт для получения

металлов и их сплавов электролизом, металлотермическим восстановлением магнием, кальцием и другими металлами. Фториды элементов от La до Pr практически не реагируют с углеродом, а SmF_3 восстанавливается углеродом до SmF_2 . У фторидов РЗЭ высокие температуры плавления и кипения (табл. 3. 10).

Термическое разложение гидратированных фторидов происходит в диапазоне температур 315 – 405°C; при нагревании до 800°C во влажном воздухе или азоте LnF_3 гидролизуются с образованием оксофторидов



При более высокой температуре оксофториды переходят в оксиды. LnOF получают при взаимодействии оксидов и фторидов при высокой температуре

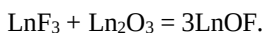
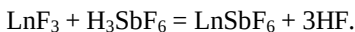


Таблица 3. 10. Температуры плавления и кипения галогенидов РЗЭ

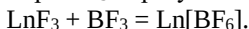
Элемент	Фториды		Хлориды		Бромиды		Йодиды	
	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
Y	1390	2230	703	1510	907	1470	1003	1310
La	1430	2330	855	1750	786	1580	784	1405
Ce (III)	1465	2330	805	1730	735	1560	755	1400
Ce (IV)	977	Разл.	---	---	---	---	---	---
Pr	1373	2330	779	1710	693	1550	736	1380
Nd	1413	2330	773	1690	687	1540	778	1370
Pm	1410	2330	740	1670	680	1530	800	1370
Sm (II)	---	2727	790	2000	700	1880	527	1580
Sm (III)	1400	2330	681	Разл.	667	Разл.	823	Разл.
Eu (II)	1377	---	723	2000	677	1880	527	1580
Eu (III)	1390	2280	626	Разл.	705	Разл.	880	Разл.
Gd	1380	2280	612	1580	778	1490	929	1340
Tb	1370	2280	591	1550	830	1490	955	1330
Dy	1360	2230	657	1530	884	1480	958	1320
Ho	1360	2230	721	1510	917	1470	1013	1300
Er	1350	2230	777	1500	953	1460	1023	1280
Tm	1340	2230	824	1490	955	1400	1018	1260
Yb (II)	---	---	723	1930	677	1820	527	1330
Yb (III)	1330	2230	857	Разл.	943	Разл.	1030	Разл.
Lu	1320	2230	895	1480	960	1410	1048	1210

Фториды и оксофториды нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах даже при кипячении, но реагируют с концентрированной серной кислотой и расплавленным гидросульфатом калия. Растворимы в растворах

фторидов щелочных элементов и аммония, образуют с ними комплексные фториды $\text{Me}_3[\text{LnF}_6]$, где $\text{Me} - \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$. Устойчивость комплексов возрастает от Ln к Sm и Y . В системе $\text{LnF}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$ образуется $\text{LnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале концентраций HF от 0 до 52%; с 55% HF образуется безводный LnF_3 . Гексафторсурьмянистая кислота H_3SbF_6 образует с фторидами гексафторантимониты



При реакции с фторидом бора BF_3 образуются фторбораты



Радиус иона Ce^{4+} равен 0,102 нм. Из его галогенидов известен только бесцветный фторид – CeF_4 . Он может быть получен нагреванием CeF_3 до 400°C в токе фтора и представляет собой почти нерастворимое в воде кристаллическое вещество. Давление диссоциации по схеме $2\text{CeF}_4 \leftrightarrow 2\text{CeF}_3 + \text{F}_2$ составляет при 500°C менее 0,5 мм рт. ст. Водородом этот фторид восстанавливается до CeF_3 уже при 300°C (т. е. гораздо легче, чем CeO_2).

Бесцветный TbF_4 был получен действием фтора на TbF_3 около 400°C . Теплота его образования из элементов равна 1992,6 кДж/моль. Он почти нерастворим в воде и лишь медленно реагирует с разбавленными кислотами. Так как PrF_3 с фтором не взаимодействует, PrF_4 был получен косвенным путем – экстракцией натрия из Na_2PrF_6 посредством жидкого фтористого водорода (растворился NaHF_2) в атмосфере фтора. Подобно TbF_4 , он бесцветен.

При фторировании PrF_3 в присутствии фторидов щелочных металлов образуются комплексные фториды четырехвалентного празеодима, из которых были описаны NaPrF_5 , M_2PrF_6 и M_3PrF_7 (где $\text{M} - \text{от Na до Cs}$). Для четырехвалентного церия известны бесцветные комплексы со щелочными фторидами ($\text{Na} - \text{Cs}$) двух последних типов – устойчивые во влажном воздухе M_2CeF_6 и медленно расплывающиеся M_3CeF_7 . Интересно, что калийное производное последнего типа оказалось гораздо менее устойчивым, чем остальные. Для тербия был получен бесцветный и устойчивый на воздухе комплекс Cs_3TbF_7 (а получить Cs_2TbF_6 не удалось). При фторировании смесей NdF_3 или DyF_3 с избытком CsF также происходит, по-видимому, частичное образование комплексных фторидов Nd^{+4} и Dy^{+4} , но выделить их не удастся.

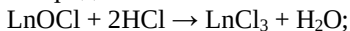
Из фторидов LnF_2 известны светло-желтый EuF_2 и красно-коричневый SmF_2 . Оба они малорастворимы в воде. Для иттербия был получен лишь продукт приблизительного состава Yb_4F_9 .

Хлориды $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при растворении металлов, гидроксидов, карбонатов в хлороводородной кислоте. При упаривании растворов выделяются твердые кристаллические хлориды с различным числом молекул кристаллизационной воды (обычно 6 или 7 молекул). Получение безводных хлоридов из кристаллогидратов осложнено тем, что простое высушивание при повышенной температуре приводит к образованию оксохлоридов

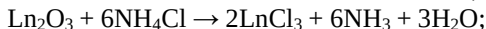
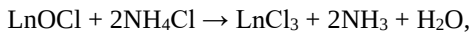


Безводные хлориды получают следующими способами

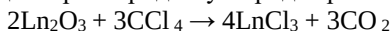
а) нагреванием кристаллогидратов в токе HCl при 400°C и 60 мм. рт. ст. Образующийся при разложении кристаллогидрата оксохлорид в атмосфере хлороводорода переходит в хлорид



б) нагревание кристаллогидратов или оксидов с хлоридом аммония и отгонка избытка NH_4Cl при $300 - 320^\circ\text{C}$

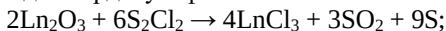


в) хлорирование оксида тетрахлоридом углерода при $400-600^\circ\text{C}$

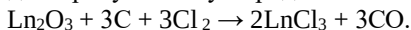


(получаемый этим способом хлорид может содержать примесь углерода, наличие которой объясняется частично протекающей диссоциацией CCl_4 при высокой температуре: $2\text{CCl}_4 = \text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_6$, $\text{C}_2\text{Cl}_6 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{C}$);

г) хлорирование оксида хлордисульфатом



д) хлорирование оксида в присутствии углерода



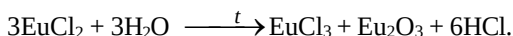
Хлориды элементов от La до Eu, включая Gd, имеют гексагональную решетку, а от Dy до Lu, а также YCl_3 – моноклинную. Температура плавления LnCl_3 постепенно снижается от La до Dy, а затем снова возрастает до Lu. Летучесть хлоридов увеличивается с возрастанием порядкового номера (с уменьшением ионного радиуса). Безводные хлориды гигроскопичны и распыляются на воздухе. Хорошо растворимы в воде и спирте. Поглощают аммиак, выделяя тепло и образуя аммиакаты $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Устойчивость аммиакатов зависит от температуры, которая увеличивается с возрастанием порядкового номера.

Дихлориды SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 получают в две стадии: сначала проводят дегидратацию влажных SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 , а затем их восстанавливают водородом до хлоридов элементов (II).

Бесцветный EuCl_2 ($t_{\text{пл.}} = 738$, $t_{\text{кип.}} = 2190^\circ\text{C}$) начинает образовываться уже с 270°C , красно-коричневый SmCl_2 ($t_{\text{пл.}} = 859$, $t_{\text{кип.}} = 1950^\circ\text{C}$) – с 400°C , желто-зеленый YbCl_2 ($t_{\text{пл.}} = 723$, $t_{\text{кип.}} = 2105^\circ\text{C}$) – с 560°C . Так как по ряду галоидов $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ устойчивость двухвалентных производных несколько повышается, бромиды и иодиды $\text{Ln}\Gamma_2$ восстанавливаются легче хлоридов.

Образующийся SmCl_2 имеет примесь невосстановленного SmCl_3 , плавится при 740°C , переходя в бурно-черную жидкость. При охлаждении затвердевает в виде тонких, длинных, красно-бурых иголок. Хорошо растворим в воде. Растворы окрашены в красно-бурый цвет, очень неустойчивы.

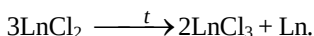
EuCl_2 – белый аморфный порошок. Растворяется в холодной воде, при кипячении разлагается



Растворы EuCl_2 окрашены в желто-зеленый цвет.

YbCl_2 – желто-зеленое вещество, растворимое в воде. По устойчивости занимает промежуточное положение между EuCl_2 и SmCl_2 . При подкислении водного раствора YbCl_2 образуется водород и соль Yb (III).

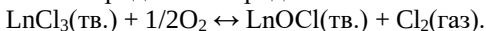
SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 были получены восстановлением SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 цинком. SmCl_2 и YbCl_2 незначительно гидролизуются, реагируют с жидким аммиаком, образуя аммиакаты $\text{LnCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, близкие по устойчивости к аммиакатам щелочноземельных элементов. Попытки получить дихлориды других РЗЭ восстановлением трихлоридов не имели успеха, т. к. они обладают высокими температурами восстановления (LaCl_3 - 880°C , NdCl_3 - 840°C , GdCl_3 - 820°C , LuCl_3 - 750°C , тогда как EuCl_3 - 270°C , SmCl_3 - 400°C , YbCl_3 - 560°C). Выше 1000°C все дихлориды диспропорционируют



В воде рассматриваемые галогениды легко растворимы. Хлорид европия (теплота образования из простых веществ $808,05$ кДж/моль) может быть выделен из раствора и в виде кристаллогидрата $\text{EuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для остальных лантанидов дигалогениды мало характерны. Лучше других охарактеризованы темно-зеленый NdCl_2 ($t_{\text{пл.}} = 841$) и темно-пурпурный NdI_2 ($t_{\text{пл.}} = 562^\circ\text{C}$). Были также описаны черный CeCl_2 и некоторые иодиды LnI_2 . Из них NdI_2 и TmI_2 (подобно SmI_2 , EuI_2 и YbI_2) являются нормальными галогенидами двухвалентных металлов, тогда как CeI_2 и PrI_2 (подобно LaI_2) хорошо проводят электрический ток и, по-видимому, отвечают структуре $\text{Ln}^{3+} + 2\Gamma + \bar{e}$.

Оксохлориды LnOCl получают при гидролитическом разложении хлоридов и окислении хлоридов кислородом



Оксохлориды РЗЭ имеют тетрагональную структуру.

Двойные хлориды образуются при совместной кристаллизации хлоридов РЗЭ с другими хлоридами. Так, хлориды La, Nd, Pr, Sm с хлоридом цезия образуют двойной хлорид $\text{Cs}_2\text{LnCl}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Хлориды Y, La, Ce, Er с HgCl_2 образуют соединения типа $\text{ErCl}_3 \cdot 5\text{HgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др., а также двойные хлориды подобного состава с хлоридами Pt, Au и т. д. В тройных водных системах хлоридов РЗЭ, щелочных (Na, K) и щелочноземельных металлов (Ca, Mg) двойные соли не обнаружены. Однако они могут быть получены взаимодействием безводных хлоридов РЗЭ с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов в расплаве (Me_3LnCl_6 , Me_2LnCl_5 (Me – Na, K, Rb, Cs), MeLnCl_4 (Me – Mg, Ca)). В тройных системах LnCl_3 - MeCl - MeCl , LnCl_3 - MeCl - MeCl_2 и т. д. образуются соединения на основе трех компонентов.

Простые хлориды четырехвалентных лантанидов не получены. Однако в виде оранжевых кристаллов был выделен сольват H_2CeCl_6 с 4 молекула-

ми диоксана. Известны также соли этой кислоты с пиридином и тетрамети-

ламмонием. Изучение последней из них показало, что $d(\text{Ce}-\text{Cl}) = 0,255 \text{ нм}$. Получить натриевую соль не удалось.

Для празеодима были получены желтые соли типа M_2PrCl_6 (где $\text{M} - \text{Na} - \text{Cs}$, а также NH_4^+). Из них устойчивы на воздухе только производные Cs и Rb .

Бромиды и йодиды получают аналогично хлоридам. Мало изучены. По внешнему виду напоминают хлориды. Растворимы в воде.

Для Sm , Eu , Yb известны LnBr_2 и LnI_2 , получаемые восстановлением сухих тригалогенидов в токе сухого водорода. Восстановление трибромидов протекает легче, чем трихлоридов, а трийодидов – соответственно легче, чем трибромидов. Образуют двойные соли.

3. 9. Другие бескислородные соединения РЗЭ

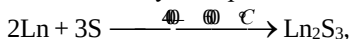
Гексацианоферраты осаждаются в виде кристаллических осадков гексацианоферратом (III) калия из достаточно концентрированных растворов солей Y и РЗЭ. $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 3-5$) обладают различной растворимостью в воде (в г/л при 20°C из расчета на Ln_2O_3): $\text{La} - 5,136$; $\text{Pr} - 2,342$; $\text{Nd} - 1,530$; $\text{Y} - 0,602$; $\text{Sm} - 0,268$; $\text{Gd} - 0,136$; $\text{Er} - 0,142$.

Тиоцианаты $\text{Ln}(\text{CNS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают растворением гидроксидов в HCNS или обменной реакцией сульфатов с $\text{Ba}(\text{CNS})_2$. Соли La , Ce , Gd кристаллизуются с $7\text{H}_2\text{O}$, остальные с $6 \text{H}_2\text{O}$. Хорошо растворимы в воде и спирте, распыляются на воздухе. Константы диссоциации ионов LnNCS^{2+} (где $\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Eu}$) имеют порядок 0,2. Тиоцианаты РЗЭ образуют двойные соли состава $\text{Ln}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{MeCNS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

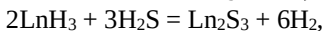
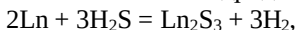
В виде кристаллосольватов с тетрагидрофураном состава $\text{Ln}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{THF}$ были получены и **цианиды** некоторых лантанидов. Водой они полностью гидролизуются.

Сульфиды. Для большинства лантанидов получены сульфиды состава LnS , Ln_3S_4 и Ln_2S_3 , полисульфиды Ln_2S_4 и оксосульфиды $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

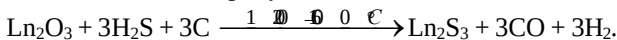
Ln_2S_3 получают при непосредственном взаимодействии простых веществ (проводимом в запаянных ампулах при высоких температурах)



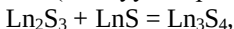
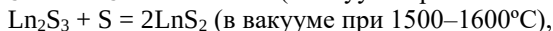
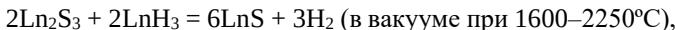
при действии H_2S на порошок металла или гидрид

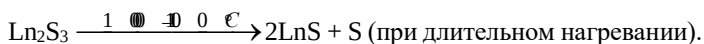


при действии H_2S на оксиды в присутствии S или C



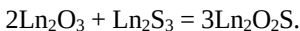
Другие сульфиды могут быть получены из Ln_2S_3 различными методами:





Синевато-черный **EuS** был получен нагреванием Eu_2O_3 в токе H_2S при 1200°C . В высоком вакууме он медленно испаряется при 1600°C , а на воздухе при обычных условиях практически не окисляется. Остальные приведенные соединения изучены хуже.

Оксосульфиды образуются при неполной сульфидизации оксидов сероводородом, частичном окислении сульфидов и взаимодействии оксидов и сульфидов



Оксосульфиды состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ были получены для Pr и Nd (а также La).

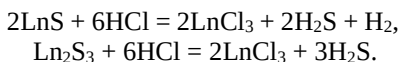
Лучше других изучены сульфидные производные церия. Теплоты образования желтого CeS ($t_{\text{пл.}} = 2450$), черного Ce_3S_4 ($t_{\text{пл.}} = 2050$) и красного Ce_2S_3 ($t_{\text{пл.}} = 1890^\circ\text{C}$) равны соответственно 494, 1767 и 1256 кДж/моль (что при пересчете на грамм-атом серы дает соответственно 494, 439,6 и 418,7 кДж). Черно-коричневый Ce_2S_4 выше 720°C разлагается, а коричневый $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ плавится при 1950°C .

Все сульфидные производные церия при обычных условиях устойчивы по отношению к воздуху и воде, но легко разлагаются кислотами. Менее других устойчивый Ce_2S_4 дает при разложении кислотами осадок серы, чем и подтверждается его полисульфидная природа.

Свойства сульфидных производных других лантанидов похожи на свойства соответствующих производных церия. Например, теплота образования коричневого Nd_2S_3 ($t_{\text{пл.}} = 2200^\circ\text{C}$) равна 1109,5 кДж/моль. Некоторые сульфидные производные известны в нескольких различных формах. Например, Dy_2S_3 ($t_{\text{пл.}} = 1490^\circ\text{C}$) может быть коричнево-красного, черного или зеленого цвета.

Моносульфид церия кристаллизуется по типу NaCl ($d(\text{Ce-S}) = 0,288$ нм) и имеет металлическую проводимость. Предполагается, что его внутренняя структура соответствует схеме $\text{Ce}^{3+} + \text{S}^{2-} + \bar{e}$. Желтый цвет и подобное же строение имеют CeSe ($d = 0,299$), CeTe ($d = 0,317$ нм) и аналогичные производные Pr и Nd, ядерные расстояния в которых меньше соответственно на 0,002 и 0,004 нм.

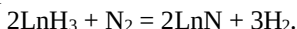
Сульфиды тугоплавки ($t_{\text{пл.}} 1500\text{--}2500^\circ\text{C}$) и устойчивы к воздействию расплавленных металлов и солей. При нормальных условиях в сухом воздухе сульфиды и оксосульфиды устойчивы, во влажном – медленно гидролизуются. При $200\text{--}300^\circ\text{C}$ начинается окисление сульфидов до оксосульфидов и оксидов. Высшие сульфиды термически неустойчивы и при сравнительно низкой температуре разлагаются с выделением серы. Сульфиды не растворяются в воде. Разлагаются разбавленными кислотами:



Селениды составов LnSe , Ln_2Se_3 и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$ известны также для ряда других лантанидов. Некоторые сульфиды и селениды РЗЭ (например, Gd_2Se_3) обладают полупроводниковыми свойствами. Изготовленные из CeSe тугоплавкие тигли особенно пригодны для плавления активных металлов (в инертной атмосфере).

Нитриды LnN образуются при действии на лантаниды N_2 (750- 1000°C), расплавленного KCN или NH_3 на накалинные металлы. Теплоты образования CeN и TmN соответственно равны 326,6 и 314 кДж/моль.

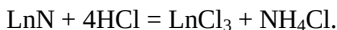
Также нитриды получают, действуя азотом на гидриды или аммиаком на карбиды лантанидов при 1200-1250°C



Все нитриды имеют темную окраску, за исключением белого LaN и бронзового CeN . Кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке типа NaCl . В сухом воздухе нитриды устойчивы, во влажном – гидролизуются:



Растворяются в минеральных кислотах



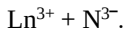
В растворах щелочей разлагаются, образуя аммиак и гидроксиды.

По свойствам они весьма похожи на нитриды элементов подгруппы скандия, кристаллизуются по типу поваренной соли.

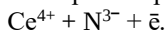
Таблица 3.11. Межядерные расстояния Ln-N

Нитрид	d, нм
CeN	0,251
PrN	0,258
NdN	0,253
SmN	0,252
EuN	0,252
GdN	0,250
TbN	0,246
DyN	0,245
HoN	0,244
ErN	0,242
TmN	0,240
YbN	0,239
LuN	0,238

Внутреннее строение большинства из них соответствует схеме



Исключением является CeN , для которого вероятна схема



Интересна различная летучесть отдельных нитридов. Так, YbN возго-

няется при 1400, а SmN не возгорается даже при 1600°C. Некоторые нитриды тугоплавки, например, YN плавится при 2670°C, ScN – при 2900°C.

HoN и TbN ферромагнитны при низких температурах (точки Кюри их соответственно равны 18 и 43K).

Аналоги нитридов изучены значительно хуже. Они тоже отвечают формуле LnX (где X – P, As, Sb, Bi).

Таблица 3.12. Межядерные расстояния Ln–X

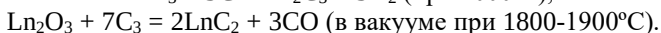
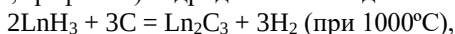
Элемент	d, нм			
	P	As	Sb	Bi
Ce	0,295	0,303	0,320	0,324
Pr	0,293	0,300	0,318	0,322
Nd	0,291	0,298	0,315	0,321
Sm	0,288	0,298	0,314	0,318

Для LuSb d = 0,303 нм.

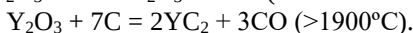
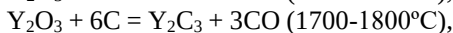
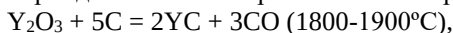
Фосфиды медленно разлагаются во влажном воздухе с выделением фосфина.

Карбиды состава LnC₂ известны почти для всех РЗЭ. Представляют собой желтые или черные кристаллические вещества. Подобно LaC₂ имеют структуры типа CaC₂ с d (C≡C) ≈ 0,128 нм. Для элементов от Ce до Ho были получены также карбиды состава Ln₂C₃, а от Sm до Lu (кроме Eu) – Ln₃C.

Карбиды LnC₂ и Ln₂C₃ образуются при непосредственном взаимодействии углерода с твердыми и расплавленными металлами или при нагревании с углеродом (сажей, графитом) гидридов или оксидов:



Y кроме указанных карбидов способен образовать монокарбид YC:



Температуры плавления YC, Y₂C₃, YC₂ соответственно равны 1950, 1800 и 2300°C.

Гидролизуются водой с образованием смеси углеводородов, в которой преобладает ацетилен. При температуре красного каления под действием фтора, хлора, сероводорода и азота образуют фториды, хлориды, сульфиды и нитриды. Разбавленные кислоты и щелочи реагируют с карбидами.

Силициды LnSi получают электролизом расплавов оксидов РЗЭ с силикатами щелочных и щелочноземельных элементов (с добавкой флюорита). Они имеют стальной цвет и орторомбическую решетку. Очень хрупки, не растворяются в воде и органических растворителях. Реагируют с фтором при низкой температуре, хлором, бромом и йодом – при высокой. Реагируют с

минеральными кислотами, образуя кремниевую кислоту.

Силициды состава LnSi_2 известны для большинства лантанидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy). Их получают взаимодействием оксидов РЗЭ с кремнием в вакууме при 1350°C с последующим удалением SiO . Они представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся около 1500°C . Силициды CeSi_2 , PrSi_2 , NdSi_2 , EuSi_2 имеют тетрагональную решетку, SmSi_2 , GdSi_2 , DySi_2 , YSi_2 – орторомбическую.

LnSi_2 разлагаются в вакууме при 1500°C , образуя низшие силициды. Вода не действует на LnSi_2 , концентрированные кислоты действуют на них медленно, разбавленные – быстрее. Щелочи при низкой температуре на силициды действия не оказывают, при нагревании реагируют с выделением газа. При взаимодействии с углеродом происходит частичное замещение кремния на углерод, так как кристаллическая структура силицидов и карбидов сходна. LnSi_2 при высокой температуре в присутствии азота неустойчивы. Галогены при низких температурах не реагируют с LnSi_2 , при 800°C протекает реакция

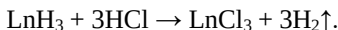
$$2\text{LnSi}_2 + 11\text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{LnHal}_3 + 4\text{SiHal}_4.$$

Силицид PrSi_2 ниже $10,5\text{K}$ парамагнитен.

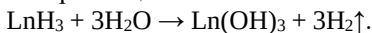
Для церия были описаны также силициды типов Ce_3Si , Ce_2Si , Ce_4Si_3 , CeSi .

Гидриды. Все лантаниды способны поглощать большое количество водорода, причем процесс этот протекает экзотермически. Предельным составом гидроксида обычно является LnH_3 но практически он достигается не всегда. РЗЭ медленно взаимодействуют с водородом уже при комнатной температуре, при повышении температуры до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ скорость реакции значительно возрастает, YH_3 получают при 400°C . Гидриды имеют окраску: гидрид церия – красно-коричневую, лантана – черную, аморфные гидриды неодима и празеодима – блестящую синюю, гидрид иттрия $\text{YH}_{1,6}$ – сине-серую. Состав гидридов долгое время представлялся спорным, так как поглощаемое РЗЭ количество водорода при различных исследованиях было различным. В настоящее время считается доказанным существование LnH_2 и LnH_3 . Теплота образования гидридов Ce, Pr, Nd $\approx 167,5\text{--}209,5$ кДж/моль.

По химическим свойствам гидриды существенно отличаются друг от друга. Так, гидрид церия самовоспламеняется на воздухе. Гидрид скандия практически не взаимодействует с водой и разбавленными кислотами. Большинство гидридов неустойчиво во влажном воздухе – переходят в гидроксиды, при наличии углекислого газа – в карбонаты. Реагируя с кислотами, образуют соли



Разлагаются водой и растворами щелочей



Лучше других изучен гидрид церия, на примере которого и удобно рассматривать данный класс соединений РЗЭ. Теплота поглощения водорода

церием изменяется в соответствии с рис. 3. 8. До состава CeH_2 энергетический эффект велик, а при дальнейшем переходе к CeH_3 он становится сравнительно небольшим. Плотность гидрида церия в зависимости от состава в интервале CeH – CeH_2 быстро падает, а затем вновь несколько возрастает.

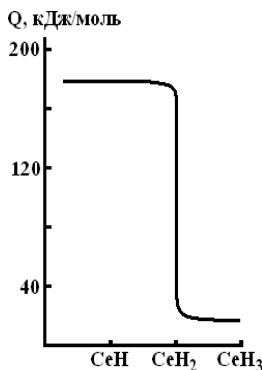


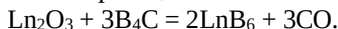
Рис. 3. 8. Теплота поглощения водорода церием

По-видимому, структура CeH_2 соответствует схеме $\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^- + \bar{e}$, а при дальнейшем внедрении водорода она постепенно переходит в $\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}^-$. С этими схемами хорошо согласуется некоторое (примерно на 30%) увеличение электрической проводимости при переходе от Ce к CeH_2 и резкое ее снижение по мере дальнейшего перехода от CeH_2 к CeH_3 . При нагревании (в отсутствие воздуха) CeH_3 теряет один атом водорода в интервале 150–600 °С, а остальные два – только около 1100 °С.

Тригидрид церия представляет собой хрупкое синевато-серое вещество (с плотностью 5,5 г/см³), самовоспламеняющееся на воздухе. Водой он энергично гидролизуется (тогда как CeH_2 с холодной водой практически не взаимодействует). Существует указание на то, что свежеприготовленный CeH_3 уже при комнатной температуре реагирует с азотом.

Несколько особняком стоят Eu и Yb , переход которых в фазы LnH_2 происходит не с увеличением объема, как у других лантанидов, а с его существенным уменьшением (примерно на 13%), что указывает на ионные структуры $\text{Ln}^{2+} + 2\text{H}^-$ этих гидридов. Под высоким давлением водорода EuH_2 не изменяется, а YbH_2 гидрируется лишь до состава $\text{YbH}_{2,55}$.

Бориды составов LnB_6 и LnB_4 известны для всех лантанидов (кроме Pm), а состава LnB_{12} – для Dy , Ho , Er , Tm , Lu . Были описаны также PrB_3 , NdB_3 , YbB_3 и LuB_2 . LnB_6 получают по реакции



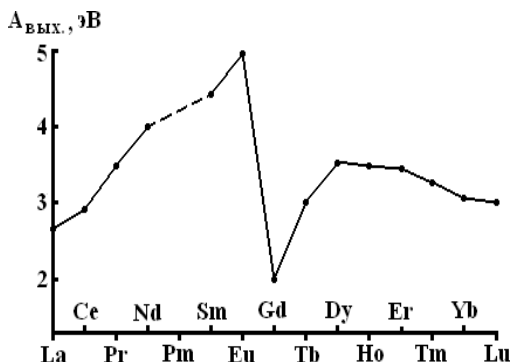


Рис. 3. 9. Работа выхода электрона из гексаборидов

Интересен своеобразный ход изменения характерной для них работы выхода электрона (рис. 3. 9).

Гексабориды напоминают бориды щелочноземельных элементов. Обладают высокой твердостью, стабильностью, окрашены в синий или черный цвет. Микротвердость спеченных YB_6 , LaB_6 , CeB_6 соответственно равна 3264, 2770 и 3140 кг/мм². Для гексаборидов обычные температуры плавления 2100 – 2500°C, например, YB_6 плавится при 2300°C.

Гексабориды устойчивы по отношению к растворам щелочей и кислот, не являющихся окислителями, но легко растворяются в HNO_3 , «царской водке» и в H_2SO_4 – при нагревании. Вступают во взаимодействие со щелочами при температуре красного каления. Слабо реагируют с кислородом. Углерод и азот на них не действуют.

LnB_4 образуются при непосредственном взаимодействии стружки РЗЭ с бором при 1500-1800°C в атмосфере водорода. Устойчивы. Теплота образования 340 ± 67 кДж/моль.

3. 10. Комплексные соединения

РЗЭ способны к образованию комплексных соединений. В качестве лигандов в комплексах могут выступать как неорганические, так и органические соединения. Способность к образованию комплексов и их устойчивость возрастает с увеличением атомного номера элемента или с уменьшением ионного радиуса (от La к Lu). Современные методы выделения и разделения Sc, Y и РЗЭ широко используют различие в устойчивости и растворимости их комплексных соединений с органическими веществами.

Особенности строения ионов РЗЭ, связанные с их значительными размерами, замкнутой наружной электронной оболочкой ($5s^2 5p^6$), трудной доступностью 4f-орбиталей, приводят к тому, что химическая связь в комплексных соединениях РЗЭ близка к ионному типу. По своим свойствам комплексы РЗЭ напоминают комплексные соединения иттрия, лантана и

скандия, а в ряде случаев – щелочноземельных элементов. Вместе с тем наличие у РЗЭ 4f-электронов придает им ряд особенностей, в частности – наличие частично ковалентной связи, образующейся за счет взаимодействия орбиталей лигандов как с 4f-, так и с 6s-орбиталями.

Для комплексов РЗЭ наиболее характерно координационное число (КЧ) 6, однако существуют соединения с КЧ 8 и 9. В кристаллических соединениях РЗЭ часто проявляют КЧ = 9, но встречаются и 7, 8, 10, 12. На ряду с Ln^{3+} комплексные соединения образуют и Ce^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} .

В виде сольватов с 3–4 молекулами тетрагидрофурана были получены **боранаты (тетрагидридобораты)** $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ РЗЭ от Sm до Lu. При 100°C в вакууме они теряют половину сольватных молекул, а около 200°C разлагаются. Для церия известен желтый **тетрагидридоалюминат** $\text{Ce}[\text{AlH}_4]_3$, медленно разлагающийся при обычных температурах и самовоспламеняющийся на воздухе.

Интересны получаемые взаимодействием NaC_5H_5 с LnCl_3 в тетрагидрофуране **циклопентадиенильные производные** $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, некоторые характеристики которых в зависимости от природы атома Ln приведены в табл. 3. 13.

Обращает на себя внимание последовательное снижение температур плавления по мере уменьшения радиуса Ln^{3+} . В вакууме приведенные соединения возгоняются около 200°C. Вместе с тем аналогичное по составу золотисто-коричневое производное европия неустойчиво в вакууме уже выше 100°C.

Взаимодействием циклопентадиена с раствором европия в жидком аммиаке был получен его желтый дициклопентадиенил – $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Он около 430°C возгоняется в высоком вакууме, но очень чувствителен к воздуху и влаге. Был получен и $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Таблица 3. 13. Цвет и значения температуры плавления циклопентадиенильных некоторых лантанидов

Соединение	Цвет	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	желтый	435
$\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	бледно-зеленый	415
$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	бледно-синий	380
$\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	оранжевый	365
$\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	бесцветный	350
$\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	желтый	302
$\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	розовый	285
$\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	темно-синий	273

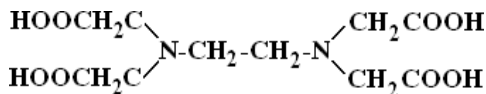
Производные со степенью окисления ноль известны для Ce, Eu и Yb в виде комплексов с **дипиридилом** состава $\text{Ln}(\text{Dipy})_4$. Интересно, что по координационному числу центрального атома они отличаются от аналогичных

производных скандия и иттрия.

Соединения с комплексоными. Комплексоны называют группу α -аминополикарбоновых кислот, у которых два или три атома водорода при атомах азота замещены алкилкарбоксильными группами. Комплексоны образуют с катионами РЗЭ и других металлов комплексные соединения, называемые «хелатами» - клешневидными. Хелаты являются комплексами анионного типа, в которых связь осуществляется через атомы азота и атомы кислорода карбоксильных группировок. Устойчивость хелатов увеличивается от La к Lu.

Промышленное применение комплексоны нашли при разделении РЗЭ методом ионного обмена. В качестве элюантов (образующих комплекс агентов) применяют этилендиаминтетрауксусную, нитрилтриуксусную, этилен-триаминпентауксусную кислоты. В аналитической химии наиболее удобным для определения РЗЭ считается комплексонометрическое титрование трилоном Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

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



Встречаются следующие обозначения этой кислоты: $H_4\text{ЭДТА}$, ЭДТА , ЭДТУК , ЭДТК , в уравнениях – H_4A , H_4V . В растворе РЗЭ с ЭДТА образуют комплексы состава $[\text{LnЭДТА}]^-$, протонированные комплексы $[\text{HLn ЭДТА}]^0$, гидроксокомплексы $[\text{LnЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$. Состав комплексов зависит от pH среды и изменяется с его повышением:



$[\text{HLn ЭДТА}]^0$ – комплексная кислота, которая легко диссоциирует на H^+ и $[\text{Ln ЭДТА}]^-$.

Показатели констант диссоциации pK_a кислот HLnV : La^{3+} - 2,0, Nd^{3+} - 2,5; 2,0; 3,7, Sm^{3+} - 2,6; 2,2, Eu^{3+} - 2,6, Gd^{3+} -2,7; 2,0, Tb^{3+} - 2,6, Dy^{3+} - 2,0, Ho^{3+} - 2,7, Er^{3+} - 2,8, Tm^{3+} - 2,6, Yb^{3+} - 2,7, Lu^{3+} - 2,5, Y^{3+} - 1,7.

Состав образующихся комплексов зависит не только от pH раствора, но и концентрации реагентов. При избытке иона РЗЭ образуются комплексы Ln_2V^{2+} , при увеличении концентрации ЭДТА – $[\text{LnV}_2]^{5-}$. В щелочной среде образуются малорастворимые комплексы $\text{Ln}_2\text{V}(\text{OH})_2$, которые растворяются в растворе щелочи в присутствии ионов $[\text{LnV}]^-$.

В твердом состоянии могут быть получены соединения состава $\text{HLnV} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии ЭДТА с оксидом или солью РЗЭ, взятых в эквимольных количествах. Эти соединения представляют собой мелкокристаллические осадки, содержащие различное число молекул воды и относительно мало растворимые в воде. Соединения РЗЭ цериевой подгруппы вы-

деляются в виде гексагидратов ниже 50°C. Обезвоживаются гексагидраты при 100-110°C. Высушенные при 110°C хелаты РЗЭ цериевой подгруппы от Ln до Sm включительно содержат одну молекулу воды. При удалении ее вещество становится рентгеноаморфным. Безводные соединения выделяются из кипящих растворов. Растворимости гидратированных и дегидратированных комплексов значительно различаются: обезвоженные при 100°C комплексы РЗЭ с ЭДТА растворяются лучше, чем гексагидраты; последние растворяются лучше, чем безводные соединения, полученные из кипящих растворов. Комплексы аналогичного состава РЗЭ иттриевой подгруппы выделяются всегда в виде гидратов переменного состава. После высушивания при 110°C они полностью обезвоживаются, но структура их при этом сохраняется.

У комплексов $[LnV]^-$ цериевой подгруппы во внутреннюю сферу входят два атома азота и три карбоксильные группы; у элементов иттриевой подгруппы – все четыре карбоксильные группы.

При растворении оксидов или карбонатов РЗЭ в щелочном растворе ЭДТА или при растворении комплексной кислоты $HLnV$ в растворе аммиака или щелочи образуются соединения $MeLnV \cdot nH_2O$ (где $Me - K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+$). Все гидратированные соли, кроме солей аммония, легко теряют воду. Безводные соединения устойчивы до 350°C.

Из табл. 3. 14 видно, что растворимость главным образом повышается при увеличении радиуса катиона, находящегося во внешней сфере комплекса. В ряду от La к Sm растворимость уменьшается, а от Gd к Er увеличивает-ся.

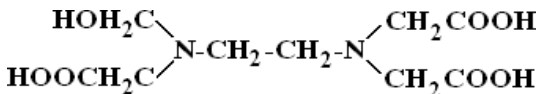
Таблица 3. 14. Растворимость комплексных солей РЗЭ с ЭДТА состава $MeLnV \cdot 5H_2O$ в воде, г/л

t, °C	Me	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
20	Na ⁺	120	28	18	12	11	12	46	196	---	97
	K ⁺	58	---	20	18	18	26	86	207	167	220
	NH ₄ ⁺	---	---	---	---	---	86	---	---	---	---
25	Na ⁺	139	70	42	31	29	36	133	450	---	260
	K ⁺	182	---	66	53	54	81	273	435	---	443
	NH ₄ ⁺	---	---	---	---	---	240	---	---	---	---
35	Na ⁺	---	---	---	49	43	56	199	589	---	342
	K ⁺	292	---	---	90	96	126	403	550	---	523
	NH ₄ ⁺	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

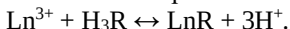
Получены комплексные соли $Me(II)[YЭДТА] \cdot 10H_2O$. Выделены соединения $Ln[LnЭДТА]_3 \cdot nH_2O$. Эти комплексы легко образуются при взаимодействии стехиометрических отношений оксидов РЗЭ с ЭДТА. Выделить их можно после упаривания или добавления ацетона.

Другим примером комплексона является гидроксоэтилендиаминтриук-

сусная кислота (НЭДТА или H_3R):

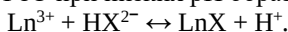


Она образует с РЗЭ соединения эквимольного состава:



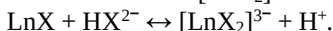
В щелочной среде происходит гидролиз с образованием комплекса $[\text{LnR}(\text{OH})]^-$. Соединения $\text{LnR} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделены при взаимодействии карбонатов РЗЭ с НЭДТА. Они хорошо растворяются в воде.

Нитрилтриацетаты. С нитрилтриуксусной кислотой (условное обозначение NTA, H_3X , H_3V) РЗЭ при низких pH образуют комплексы LnX

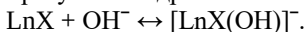


При $\text{pH} < 4$ возможно частичное образование комплексных ионов $[\text{LnH}(\text{X})]^+$, $[\text{LnH}_2\text{X}]^{2+}$, $[\text{LnH}_2\text{X}_2]^-$.

При $pH > 4$ образуются комплексы $[LnX_2]^{3-}$



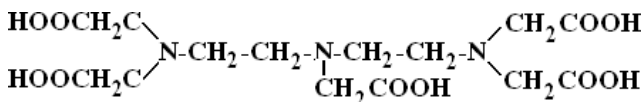
В щелочной среде образуются гидроксокомплексы



В твердом состоянии выделены $\text{LnX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 3$ и 5 для La, Nd, Pr, Sm и $n = 4$ для Sm, Gd, Y, Er, Yb). Растворимость некоторых кристаллогидратов в воде при 25°C (г/л в расчете на Ln_2O_3): $\text{LaNTA} \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,2$, $\text{LaNTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,1$, $\text{PrNTA} \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,3-0,4$, $\text{NdNTA} \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,3-0,4$, $\text{YNTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,15-0,25$. Тетрагидраты обезвоживаются при нагревании до 200°C , тригидраты – до $225-300^\circ\text{C}$. После обезвоживания вещества рентгеноаморфны.

Предполагается, что во внутреннюю сферу комплекса вместе с ионом РЗЭ входят атом азота и атомы кислорода двух карбоксильных групп; третья карбоксильная группа находится во внешней сфере. Связь РЗЭ с карбоксильной группой в большинстве случаев ионная, связь Ln-N носит донорно-акцепторный характер.

Диэтилентриаминпентаацетаты. кислота (ДТРА)	Диэтилентриаминпентауксусная
--	------------------------------



образует с РЗЭ комплексы эквимольного состава $[\text{LnДТРА}]^{2-}$ и комплексы, в которых на два иона РЗЭ приходится один кислотный остаток ДТРА (для Nd). Для Sm обнаружено три комплекса – $[\text{Sm}_2\text{ДТРА}]^+$, $[\text{HSmДТРА}]^-$,

$[\text{SmДТРА}]^{2-}$, для Eu - $[\text{Eu}_2\text{ДТРА}]^+$, $[\text{EuДТРА}]^{2-}$. Предполагают, что во внутреннюю сферу комплексов входят три атома азота и три атома кислорода карбоксильных групп. Очевидно, две карбоксильные группы остаются во внешней сфере.

Соединения с фосфорорганическими кислотами. Диалкилфосфаты РЗЭ – твердые вещества состава LnA_3 , где A^- – анион диалкилфосфорной кислоты $(\text{RO})_2\text{POOH}$.

Три низших диалкилфосфата (метил-, этил-, пропил-) РЗЭ получают, растворяя карбонаты лантанидов в водном растворе соответствующей кислоты.

Дибутил- и диамилфосфаты получают, смешивая водные растворы солей РЗЭ с водными растворами диалкилфосфатов натрия.

Диалкилфосфаты разлагаются щелочами до гидроксидов РЗЭ и диалкилфосфатов щелочных элементов. Формула диалкилфосфата – $(\text{RO})_2\text{POO})_3\text{Ln}$.

Растворимость этих соединений в воде убывает с возрастанием атомного номера элемента и увеличением длины алкильного радикала в кислоте. Устойчивость возрастает от La к Lu и с увеличением длины алкильного радикала.

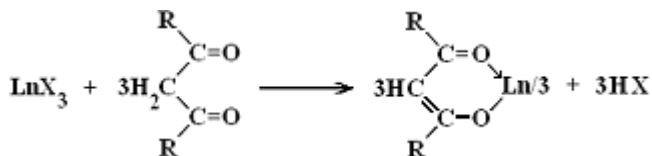
Растворимость дибутилфосфатов РЗЭ в органических растворителях меньше, чем в воде. С введением в органический растворитель дибутилфосфорной кислоты растворимость значительно повышается, что связано с образованием соединений $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$. Диалкилфосфорные кислоты используются как экстрагенты РЗЭ.

Соединения с нейтральными фосфорорганическими реагентами. Для экстракции РЗЭ применяются нейтральные эфиры фосфорсодержащих кислот. Широко применяющийся экстрагент – трибутилфосфат (ТБФ) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, образующий с РЗЭ сольваты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ при экстракции из HNO_3 ($< 7\text{M}$). Указанные соединения хорошо растворяются во многих неводных растворителях.

При экстракции РЗЭ из сильноокислых сред ($> 7\text{M HNO}_3$) образуется комплекс $\text{H}_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}]_x \cdot \text{ТБФ}$.

С другими нейтральными фосфорорганическими соединениями - дибутилбутилфосфонатом (ДББФ), триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в азотно-кислой среде предположительно образуются комплексы $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$ (S – молекула нейтрального фосфорорганического соединения). Во всех указанных соединениях связь осуществляется через фосфорильную группу $\text{P}=\text{O}$.

Соединения с кетонами. Монокетоны образуют с солями РЗЭ сольваты. Попытки выделить комплексы с монокетонами были неудачными. β -Дикетоны с соединениями РЗЭ взаимодействуют по схеме:



Для экстракционного разделения РЗЭ могут использоваться комплексы с теноилтрифторацетоном (ТТА). РЗЭ экстрагируются НТТА в неводную фазу в виде сольватированных комплексов $\text{Ln}(\text{TТА})_3\text{S}_x$ (где S – молекула нейтрального фосфорорганического соединения). Добавление фосфорорганических соединений значительно повышает экстракционную способность за счет образования устойчивых смешанных комплексов.

3. 11. Области применения РЗЭ

По относительной стоимости металлов на мировом рынке ($\text{Au} = 1$) РЗЭ образуют три группы с коэффициентами 0,2 (Ce, Pr, Nd), 0,5 (Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) и 2,5 (Eu, Tb, Tm, Lu). В настоящее время все более широкое использование находят как индивидуальные лантаноиды, так и их соединения.

Металлургия. Высокое химическое сродство к неметаллам (H, C, P, N, S, O), обычно присутствующим в черных металлах и их сплавах, обусловило использование РЗЭ для эффективного удаления (раскисления, десульфурации) этих неметаллов из различных сталей. Добавка Ce или мишметалла (сплава металлов цериевой подгруппы) к стали улучшает ее структуру, повышает ее прочность и коррозионную устойчивость, жидкотекучесть и обрабатываемость. Добавление 2 кг РЗЭ на тонну стали существенно увеличивает ее прочность и ковкость. Использование силицидов РЗЭ при производстве трубной стали улучшает ее ударную вязкость и обрабатываемость.

Важную роль играют РЗЭ в производстве высокопрочного чугуна. В качестве модификаторов используют Ce и Y. Добавка 0,15 % РЗЭ значительно улучшает физико-механические свойства чугуна. РЗЭ постепенно вытесняют использующийся для этих же целей магний.

В цветной металлургии более активные РЗЭ могут заменить алюминий в ряде металлотермических процессов. Существуют рекомендации использования лантана для восстановления щелочноземельных металлов. Возможно применение РЗЭ для раскисления меди и ее сплавов. Однако наиболее важным является использование РЗЭ в легких сплавах с Al и Mg. Сплавы алюминия, легированные церием, применяются в поршнях авиационных двигателей, головках и блоках цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Добавки неодима увеличивают пластичность магниевых сплавов.

Жаропрочные магнитные сплавы с РЗЭ применяются для производства деталей реактивных самолетов, управляемых снарядов, космических аппаратов. В производстве легких авиационных магниевых сплавов используется

Nd. Добавка к хромовым сплавам 0,5-6 % Pr, Gd и Eu повышает их устойчивость к окислению.

Сплавы Sm-Co устойчивы против размагничивания, используются в авиационном и космическом оборудовании. Получены составы сплавов Co с РЗЭ для постоянных магнитов. Добавка РЗЭ к медным припоям улучшает их структуру.

Стекольная и керамическая промышленность. Соединения РЗЭ применяют как для окрашивания стекла (CeO_2 – в желтый, Nd_2O_3 – в красный, Pr_2O_3 – в зеленый), так и для обесцвечивания его (соли Ce, Nd, Er), для изготовления специальных стекол, поглощающих УФ-излучение (Nd – для защиты от солнечных лучей, Ce + Pr + Nd – в стекле для сварочных работ). Оксид лантана используется в производстве оптических стекол. Неодимовые стекла применяются в качестве фильтров при рентгеноструктурных и астрофизических исследованиях. Цериевые стекла устойчивы к воздействию радиации и используются для защиты от излучения в ядерных реакторах.

Перспективно применение РЗЭ для изготовления специальной керамики. Так, CeS, который плавится при 2900°C , можно использовать для производства высокотемпературных тиглей для плавления металлов. На основе Y_2O_3 создана прозрачная стеклоподобная керамика с температурой плавления 2200°C , пропускающая ИК-лучи.

Высокотемпературные керамические нагреватели на основе ZrO_2 с добавкой 15% Y_2O_3 выдерживают нагревание на воздухе до 2000°C . Добавка РЗЭ к глазури снижает ее растрескивание, усиливает блеск, придает ей окраску.

Широкое применение нашли оксиды РЗЭ в качестве абразивных материалов для полировки листового и зеркального стекла, телевизионных трубок, бинокулярных линз, прецизионных оптических стекол, линз объективов и т. д. Полирит: CeO_2 – 40-47 %, $(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11})$ – 41-58 %, $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$ – 2 % обеспечивает высокую скорость и качество полировки стекла. Утверждается, что возможна практически полная регенерация соединений РЗЭ.

Ядерная техника. Поскольку некоторые изотопы Gd, Sm, Eu и Dy обладают высоким сечением захвата тепловых нейтронов (соответственно 44000, 6500, 4500 и 4300 барн/атом), что намного выше, чем у традиционно используемых В, Cd, Zr и Hf, то представляется перспективным их использование в регулирующих стержнях ядерных реакторов. Наиболее перспективным считается Eu, т. к. его долгоживущие изотопы так же поглощают нейтроны. Стоимость регулирующих стержней из сплава Ag-Cd-Eu (до 50 %), обладающего всеми необходимыми свойствами, ниже, чем у используемой для этих целей стали, обогащенной бором.

Металлический иттрий, не имеющий большого сечения захвата нейтронов, но не взаимодействующий с расплавленным ураном, является конструкционным материалом для ядерных реакторов. Молекулярные сус-

пензии иттрия и урана обеспечивают устойчивую радиацию и сравнительно недорого.

Для защиты от радиации используют сплавы свинца и РЗЭ (40 % Pb, 35 % Dy и др.). В состав других материалов входят Gd и Pb в сочетании с Dy и W.

В портативных рентгеновских аппаратах применяется радиоактивный изотоп тулия ^{170}Tu , являющийся γ -излучателем. Аналогично можно использовать ^{155}Eu . Считается, что радиоактивные изотопы $^{152-154}\text{Eu}$ могут конкурировать с ^{60}Co в γ -дефектоскопии.

Электротехника, радиотехника, электроника. РЗЭ находят применение как геттеры (газопоглотители) в вакуумной технике и как эмиттеры. Их соединения используются для изготовления катодов в электронных приборах. Соединения с марганцем типа MnLnO_3 – хорошие сегнетоэлектрики. Оксид неодима используется в качестве диэлектрика с низким коэффициентом линейного расширения. Хорошим диэлектриком является смесь CeO_2 с TiO_2 . Смесь CeO_2 и SrO используется в радиокерамике. Широкое распространение нашли соединения РЗЭ в качестве компонентов люминофоров в люминесцентных и ртутных лампах высокого давления (Dy).

На основе ортованадата и оксида иттрия, активированных европием, был создан красный люминофор для цветных кинескопов с большой интенсивностью излучения. Важную роль играют соединения РЗЭ в создании квантовых генераторов и усилителей оптического диапазона, где их используют в качестве активаторов. Для изготовления твердых лазеров используют оксиды лантана, гадолиния, неодима, церия и иттрия, а также молибдаты и вольфраматы РЗЭ.

Интересны ферриты, содержащие оксиды РЗЭ (гранаты), сочетающие полупроводниковые, диэлектрические и ферромагнитные свойства (микро-волновые передатчики и резонаторы). Особенное внимание уделяется иттриево-железным гранатам типа $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, использующимся для производства магнитных сердечников в микроволновой и телевизионной аппаратуре. Алумо-иттриевые гранаты имитируют бриллианты. Большое значение РЗЭ имеют для получения полупроводниковых материалов в соединениях с S, Se, Te, Sb, Bi.

Разработаны термоэлектрические элементы на основе сульфидов церия и самария, работающие с высоким КПД вплоть до 900°C .

Первые молекулярные усилители (мазеры) были созданы с использованием сульфатов лантана и гадолиния. В качестве активных веществ мазеров можно использовать соединения тулия и эрбия. Мазеры, содержащие ионы РЗЭ, обладают наиболее острой направленностью флуоресценцией. Кристаллы CaF_2 , активированные ионами Sm^{2+} , потребляют всего 0,2 % от мощности, необходимой для рубинового кристалла, легированного хромом.

3. 12. Минералы и руды РЗЭ

Среднее суммарное содержание лантанидов в земной коре – около 0,01 %; они более распространены, чем В, Сu, Со, например, Тm больше, чем Sb, Bi, I, Cd и др. В природе наблюдается большое число типов редкоземельной минерализации. Однако значительные концентрации в земной коре образуют только некоторые собственно редкоземельные минералы (монацит, бастнезит, ксенотим, эвксенит и др.).

Больше всего РЗЭ содержится в углях, золе растений, почвах, организмах животных и человека. Очень редки месторождения, содержащие 3-7 % Ln_2O_3 . В большинстве случаев РЗЭ сопутствуют Th и U. В породах преимущественно находятся минералы групп силикатов и сложных оксидов, в гидротермалитах и корках выветривания – карбонаты, фосфаты, фториды. Обычно в редкоземельных минералах наблюдается преобладание одной подгруппы (цериевой или иттриевой), хотя в малых количествах содержатся и остальные элементы. Минералы такого типа относятся к селективным. Примеры селективных цериевых минералов – монацит $(\text{Ce}, \text{La} \dots)\text{PO}_4$ – фосфат РЗЭ и Th; бастнезит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr})(\text{CO}_3)\text{F}$ – фторкарбонат; лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ – титано-тантало-ниобат. К селективным иттриевым минералам относят: эвксенит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Pb}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH})_6$ – титано-тантало-ниобат; ксенотим YPO_4 – фосфат.

Образование селективных минералов связано с тем, что с уменьшением ионного радиуса от La к Lu уменьшается устойчивость комплексных соединений, благодаря чему в природе происходит перераспределение РЗЭ и избирательное концентрирование в минералах. Влияние размеров ионных радиусов сказывается и на избирательности изоморфного замещения ионами РЗЭ ионов других металлов. Так, в минералах с крупными катионами (Sr, Ba, Th) последние замещаются элементами преимущественно цериевой подгруппы. В минералах с небольшими катионами (Mn, Fe, U, Zr) – катионами элементов иттриевой подгруппы и известно очень мало минералов, содержащих РЗЭ без отчетливого преобладания подгрупп. К таким минералам относятся гадолинит $(\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2)$, содержащий 30,7-46,5 % Y_2O_3 и 5-23 % $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$; ортит $((\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Mn})_2(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mg}) \text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}))$, содержащий до 6 % Ce_2O_3 , до 7 % La_2O_3 , и до 8 % Y_2O_3 .

Таблица 3. 15. Химический состав основных рудных минералов, являющихся в настоящее время промышленным сырьем на РЗЭ

Монацит (Ce, La...)PO ₄	50-60 % Ln ₂ O ₃ , 22-31 % P ₂ O ₅ , до 5 % Y ₂ O ₃ , до 7 % ZrO ₂ , до 6 % SiO ₂ , до 35 % ThO ₂ , 0,1-0,3 % U
Бастнезит (Ce, La, Pr)CO ₃ F	36,9-40 % Ce ₂ O ₃ , 36,3 % (La, Nd, Pr) ₂ O ₃ , 19,8-20,2 % CO ₂ , 2,2-8,5 % F
Эвксенит* (Y, Er, Ce, U, Pb, Ca)(Nb,	18,3-33 % Nb ₂ O ₅ , 1-25 % Ta ₂ O ₅ , 17-26,4 % TiO ₂ , 2,6-16 % UO ₂ , следы-12 % UO ₃ , 1,5-

$\text{Ta, Ti)}_2(\text{O, OH})_6$	4,7 % ThO_2 , 16,3-28,8 % $(\text{Y, Er})_2\text{O}_3$, 0,4-9,5 % Ce_2O_3 , 0,1-2,3 % CaO , 1,4-4,0 % H_2O
Лопарит $(\text{Na, Ca, Ce...})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$	39,2-40 % TiO_2 , 32-34 % Ce_2O_3 и La_2O_3 , 8-10 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , 4,2-5,2 % CaO , 7-9 % Na_2O , примеси Sr, K, Si, 0,5-0,6 % ThO_2

*Если содержание TiO_2 преобладает над содержанием Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , то минерал носит название поликраз.

подавляющее большинство месторождений РЗЭ являются комплексными и используются для извлечения и других ценных элементов (Ta, Nb, Zr, Th, U). Часто РЗЭ добывают попутно.

На долю США приходится 48 % запасов РЗЭ, большими ресурсами располагают Индия, Кения, Канада, Бразилия, ЮАР. На долю остальных стран приходится около 0,6 %.

Монацит ранее был основным источником и перерабатывался на Th и РЗЭ. С ростом спроса на Eu выросла экономическая ценность бастнезита благодаря большему содержанию этого элемента ($\approx 0,1$ % Eu_2O_3) по сравнению с монацитом ($\approx 0,04$ % Eu_2O_3). Кроме того, бастнезит имеет то преимущество, что он практически не содержит радиоактивного тория, затрудняющего технологическую переработку. Потребность в Th сейчас меньше, чем произведенное его количество, поэтому во многих странах он находится в резерве.

Реальным источником иттриевых РЗЭ и Eu считаются эвксенит, отходы от переработки урановых руд и ксенотим, извлекаемый попутно при разработке оловянных руд. Известно лишь одно, имеющее промышленное значение месторождение эвксенита, запасы которого составляют 0,1 % от общих ресурсов РЗЭ.

В годы второй мировой войны РЗЭ извлекали в Германии из апатита. После войны работы по извлечению РЗЭ производились в Восточной Германии, Польше, Венгрии, Финляндии. Интерес к этому источнику проявляют в США и Канаде.

Общие ресурсы РЗЭ достаточно велики и оцениваются в 15 – 20 млн т в пересчете на оксиды. В большинстве случаев месторождения располагаются в доступных районах и могут эффективно разрабатываться.

4. Области применения редких и редкоземельных элементов.

4. 1. История открытия

В 1801 г. мексиканский минеролог дель Рио, исследуя пробу свинцовой руды, выделил некоторые соли нового элемента, которые при действии на них кислот давали соединения красного цвета. Элемент был назван эритронием (от греческого «эритрос» - красный). Однако вскоре после работ других исследователей и собственной проверки дель Рио решил, что он имел дело с соединениями хрома. В 1830 г. швед Н. Г. Зэфстрём открыл в желез-

ной руде из Таберга (Швеция) новый элемент, которому дал название «ванадий» по имени скандинавской богини красоты Ванадис из-за цветового многообразия соединений. В 1831 г. Ф. Вёлер (Германия), который был близок к самостоятельному открытию того же элемента, показал тождественность ванадия и эритрония. В 1867 г. Г. Роско (Англия) получил металлический ванадий (чистотой 96 %), восстановив VCl_2 водородом. В дальнейшем многие химики пытались получить более чистый ванадий, но безуспешно. Ванадий, в силу трудности его очистки от кислорода, азота, углерода и водорода, получался хрупким. Лишь в 1927 г. Мардену и Ричу удалось получить ковкий ванадий, восстановив V_2O_5 кальцием.

4. 2. Минералы, руды и месторождения

Ванадий широко распространен в природе – 0,02 % от веса земной коры, т. е. примерно столько же, сколько цинк и никель. Однако он более рассеян и присутствует в виде следов во многих рудах. Собственные руды ванадия очень редки. Небольшое его количество найдено в железных, свинцовых, свинцово-цинковых, свинцово-медных и алюминиевых рудах. Практически весь ванадий земной коры находится в её твердой оболочке – литосфере – в изверженных породах, где он вследствие близости ионных радиусов V^{3+} и Fe^{3+} изоморфно замещает катион железа (III).

Из собственных минералов ванадия наибольшее значение имеют: **роскоэлит** $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (32,4 % V_2O_3), месторождения которого находятся в западной Австралии, США и России; **патронит** $V_2S_5 \cdot xS$ – редкий минерал, известно лишь одно крупное месторождение в Перуанских Андах; **ванадинит** $Pb_5[VO_4]_3Cl$ (до 19,4 % V_2O_5) встречается в зоне окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений, крупнейшие месторождения – Юго-запад Африки (Тсумеб, Отави, Абенаб); **карнотит** $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$ (до 19,8 % V_2O_5), месторождения которого находятся в США (штаты Колорадо, Юта, Нью-Мексико).

Ванадий изоморфно замещает железо в магнетитах и титаномagnetитах (радиусы ионов V^{3+} и Fe^{3+} соответственно 0,65 и 0,67 Å). Крупные месторождения титаномagnetитов найдены в США (штаты Нью-Йорк, Вайоминг), Финляндии, КНР, Индии.

Ванадийсодержащие горючие полезные ископаемые – асфальтиты, битумы нефти, горючие сланцы. В колорадских асфальтитах (США) содержится 1,17 % V_2O_5 , а в продуктах их горения – до 25 % V_2O_5 . Асфальтиты некоторых месторождений России содержат 7-11 % V_2O_5 . В золе венесуэльской нефти – 5-35 % V_2O_5 , иранской – до 5 %. Основным источником ванадия в России – железные руды.

4. 3. Физические и химические свойства

Электронная формула: $_{23}V - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. Атом ванадия имеет

характерное для переходных элементов строение: его валентные электроны расположены в двух внешних слоях, в периферийном слое – два электрона. С предпоследнего слоя этот элемент отдает еще до трех электронов. Степень окисления ванадия в соединениях: +2, +3, +4, +5. Валентность +5 в обычных условиях наиболее стабильна.

Ванадий – тугоплавкий металл серого цвета, твердый, но легко подвергающийся механической обработке. Образует объемно-центрированную кристаллическую решетку ($a = 0,203$ нм). В компактном состоянии ванадий весьма устойчив к воздействию различных реагентов. Ванадий растворяется только в кислотах-окислителях (HNO_3 , «царская водка») и HF . Растворы щелочей на него не действуют, однако он постепенно растворяется в расплавленных щелочах. В виде порошка V энергично реагирует с кислородом, хлором и серой. Восстановление оксидов и соединений V до металла является довольно трудным. Восстановление же до низких степеней окисления у V идет легко, особенно в растворе. Ванадий способен поглощать значительное количество водорода.

Гидрат оксида ванадия (V) образует соли и с кислотами и с основаниями, но V_2O_5 правильнее считать кислотным, так как он образует соли преимущественно с оксидами основного характера. Способность соединений ванадия (V) к гидролизу высока.

Ванадий химически относительно активен. Чистый металл, не содержащий нитрида и карбида, пластичен. Его можно вытягивать в проволоку и прокатывать в листы и тонкую фольгу при обычной температуре. Металл, содержащий нитриды и карбиды, тверд и хрупок. В виде порошка при нагревании энергично соединяется с кислородом, хлором и серой. Компактный металл при обычной температуре даже во влажном воздухе остается блестящим. При нагревании в воздухе и кислороде сначала темнеет, изменяя цвет, покрывается оксидами различной степени окисления и, наконец, сгорает с образованием V_2O_5 . При нагревании в атмосфере водорода поглощает его, а при нагревании в атмосфере азота образует нитриды. В избытке хлора сгорает до VCl_4 .

4. 4. Кислородсодержащие соединения

Оксиды. Получено четыре соединения ванадия с кислородом: VO (или V_2O_2) – устар. назв. – закись; V_2O_3 – устар. назв. – полтораокись; VO_2 (или V_2O_4) – двуокись; V_2O_5 – пятиокись. В литературе описывается ряд промежуточных оксидов со степенью окисления ванадия между +4 и +5.

VO – черный аморфный порошок. Получают нагреванием VOCl при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ в токе H_2 или нагреванием стехиометрических количеств порошков V_2O_3 и V

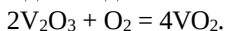


Оксид ванадия (+2) долгие годы принимали за металлический ванадий из-за способности проводить электрический ток, высокой плотности и металличе-

ского блеска. Не растворяется в воде. В атмосфере хлора сгорает до VOCl_3 . Имеет основной характер – в разбавленных кислотах растворяется, образуя соли ванадия (+2). Растворы этих солей в воде окрашены в фиолетовый цвет. Растворенные соли неустойчивы, т. к. легко окисляются.

Соли V (+2) напоминают соли Fe (+2) и Mn (+2). При действии на них щелочей выпадает буро-коричневый **гидроксид $\text{V}(\text{OH})_2$** , быстро окисляющийся в **$\text{V}(\text{OH})_3$** . Помимо простых солей, например $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ванадий (+2) входит в состав различных двойных и комплексных солей. Так, соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогична соли Мора.

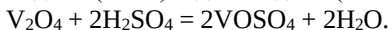
V_2O_3 – черный порошок. Получают нагреванием V_2O_5 или метаванадата аммония в атмосфере H_2 при 900°C . Температура плавления 1965°C . В отсутствие кислорода устойчив вплоть до белого каления, однако на воздухе постепенно окисляется, переходя в индигово-синие кристаллы



V_2O_3 образует с FeO, MnO, MgO, CaO соединения со структурой шпинели, например, $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. При нагревании на воздухе, как и все низшие оксиды ванадия, окисляется до V_2O_5 . Проявляет характер основания. В воде, растворах щелочей и кислот (за исключением HF и HNO_3) не растворяется. Кислые растворы соединений V (+3) зеленого цвета. Раствор аммиака из кислых растворов солей V (+3) осаждает зеленый гидроксид $\text{V}(\text{OH})_3$, который, по мере окисления, меняет цвет до коричневого. $\text{V}(\text{OH})_3$ проявляет основной характер – в избытке щелочи не растворяется.

Соединения V (+3) более устойчивы, чем соединения V (+2). Примерами солей V (+3) могут служить **двойные сульфаты**: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

V_2O_4 (или VO_2) получают при слабом нагревании V_2O_5 с углем, сплавлением V_2O_5 со щавелевой кислотой, медленным окислением на воздухе V_2O_3 . Цвет V_2O_4 зависит от способа получения и изменяется от голубого до практически черного. V_2O_4 амфотерен. Степень окисления ванадия в V_2O_4 по данным исследований +3 и +5, т. е. более точная формула $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. При растворении V_2O_4 и его гидратов в кислотах-неокислителях образуются синие растворы солей ванадила (VO^{2+}) и диванадила ($\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$)



Растворы солей ванадила получают восстановлением растворов V_2O_5 в H_2SO_4 амальгамой Bi, азотистой кислотой, SO_2 и некоторыми органическими веществами. Выделенные из раствора гидратированные соли ванадила имеют синюю окраску, безводные соли – зеленые или бурые.

Из растворов с избытком H_2SO_4 при упаривании кристаллизуются светло-синие гидраты кислого ванадилсульфата $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, который называют диоксотрисульфатодиванадиевой (IV) кислотой $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3]$. Производные этого соединения, например $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{VOSO}_4$, – светло-синие квадратные пластинки. Другой ряд двойных солей типа $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VOSO}_4$ можно рассматривать как оксодисульфатованадаты (IV) $\text{Me}_2[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]$. При

действию оснований на растворы солей ванадила выпадает грязно-серый гидрат $V_2O_4 \cdot 7H_2O$. При растворении V_2O_4 в щелочах образуются растворы солей тетраванадистой кислоты $H_2V_4O_9$, называемых ванадистокислыми, ванадитами или гипованадатами. Ванадиты натрия и калия растворяются в воде. $H_2V_4O_9$ в свободном состоянии не получена.

V_2O_5 (или ванадиевый ангидрид) – наиболее важное из всех соединений ванадия, исходное вещество для получения большинства соединений ванадия. Получают нагреванием метаванадата аммония на воздухе



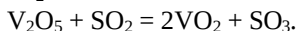
Реакцию проводят, перемешивая реакционную массу и обеспечивая хороший доступ воздуха для предотвращения восстановления V_2O_5 аммиаком до низших оксидов и нитрида. Также его получают гидролизом солей V (+5), например $VOCl_3$, с последующим обезвоживанием гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Нагревание на воздухе или в кислороде порошкообразного ванадия, низших его оксидов и карбида тоже ведет к получению V_2O_5 , хотя реакция обычно не протекает полностью. Образование из простых веществ сопровождается большим выделением тепла



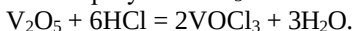
Известно две модификации V_2O_5 – аморфная и кристаллическая. Аморфная – красный, оранжевый или желтый порошок, кристаллическая – красного цвета. Получаемая при разложении NH_4VO_3 – аморфная модификация. В кристаллическую модификацию ее переводят, нагревая до плавления, затем охлаждая. Температура плавления V_2O_5 $660^\circ C$, плотность $3,36 \text{ г/см}^3$. Плавление сопровождается выделением кислорода; наличие соединений щелочных металлов способствует разложению.

V_2O_5 негигроскопичен. Его растворимость невелика – $0,005\text{--}0,07 \%$ при $25^\circ C$ по данным различных авторов. Водные растворы V_2O_5 имеют кислую реакцию. Реагируя со щелочами, дают соли. В зависимости от кислотности раствора выделяющийся в осадок гидратированный V_2O_5 имеет составы $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, $V_2O_5 \cdot 2H_2O$, $V_2O_5 \cdot H_2O$, соответствующие орто-, пиро- и метаванадиевым кислотам. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ легко образует коллоидные растворы.

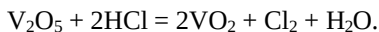
V_2O_5 и ее растворы в кислой среде в ряде случаев являются окисляющими агентами. Изменение степени окисления V зависит от природы восстановителя, его концентрации и других условий. Так, SO_2 в отсутствие влаги восстанавливает V_2O_5 до VO_2



Нагревание значительно ускоряет реакцию. Эта реакция вместе со способностью VO_2 окисляться кислородом воздуха до V_2O_5 лежит в основе действия ванадиевых катализаторов в производстве H_2SO_4 . Сухой HCl в присутствии водоотнимающего вещества образует $VOCl_3$



В то же время концентрированная соляная кислота при нагревании растворяет V_2O_5 , давая хлор

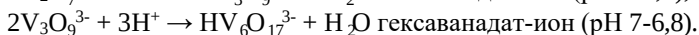
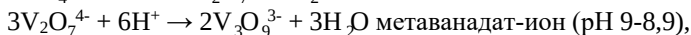


Реакция обратима. Для полного перехода V (+5) в V (+4) необходимо поддерживать высокую концентрацию HCl. В водных растворах, подкисленных серной кислотой, V (+5) легко восстанавливается амальгамой висмута до V (+4), магнием – до V (+3), цинковой амальгамой – до V (+2). Некоторые приемы восстановления, сопровождаемые последующим окислением титрованным раствором KMnO₄, предложены для количественного определения V.

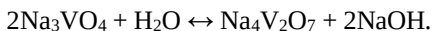
Ванадаты. Соли, в состав которых в химически связанном состоянии в качестве кислотной части входит V₂O₅, носят название ванадатов. Обычны три типа ванадатов: орто- 3Me₂O·V₂O₅ (Me₃VO₄), пиро- 2Me₂O·V₂O₅ (Me₄V₂O₇), мета- Me₂O·V₂O₅ (MeVO₃), где Me – ион одновалентного металла. Некоторые из ванадатов образуют кристаллогидраты.

Кроме указанных типов существуют так называемые поливанадаты. Пример – гексаванадаты – соли гексаванадиевой кислоты H₄V₆O₁₇ (3V₂O₅·2H₂O). При обработке ортованадата натрия Na₃VO₄ возрастающим количеством соляной кислоты в конечном растворе находят ионы [HV₆O₁₇]³⁻.

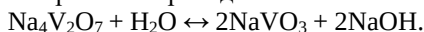
Изменение состава ионов происходит в следующем порядке:



Наиболее устойчивы в растворах – метаванадаты, наименее – ортованадаты, которые разлагаются водой даже при низких температурах, переходя в пиросоли

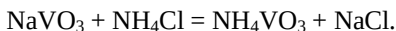


При кипячении пиросоли переходят в метасоли



Растворение V₂O₅ в растворах NaOH ведет к образованию в системе V₂O₅-NaOH-H₂O твердых фаз V₂O₅, Na₄V₂O₇, Na₃VO₄, Na₈V₂O₉·12H₂O при 75°C и V₂O₅, Na₂V₆O₁₆·20H₂O, Na₄V₂O₇·18H₂O, Na₃VO₄·10H₂O, Na₈V₂O₉·30H₂O при 25°C.

Метаванадаты магния и щелочных металлов растворяются в воде. Метаванадат аммония NH₄VO₃ – наиболее известная ванадий содержащая соль. Применяется для получения V₂O₅ и других ванадийсодержащих солей. NH₄VO₃ получают, добавляя большой избыток NH₄Cl к концентрированному раствору NaVO₃



Кроме того, NH₄VO₃ можно получить, растворяя V₂O₅ в избытке раствора аммиака с последующим добавлением спирта (NH₄VO₃ не растворяется в спирте). В 100 мл воды при 12,5°C растворяется 0,44 г NH₄VO₃. Выделение ванадия из раствора в виде метаванадата аммония дает возможность отделить его от большинства примесей.

Метаванадат натрия NaVO₃ получают растворением V₂O₅ в избытке раствора Na₂CO₃ или NaOH. Соль содержит две молекулы воды. Безводный

NaVO_3 получают обжигом V_2O_5 (или другого продукта, содержащего V_2O_5) с NaCl в присутствии воздуха. V_2O_5 интенсифицирует реакцию NaCl с O_2 : $2\text{NaCl} + 1/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

При обжиге ванадийсодержащих материалов с NaCl оба продукта – Na_2O и Cl_2 – способствуют вскрытию этих материалов. Метаванадат натрия получается в результате реакции $\text{Na}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{NaVO}_3$.

Если исходный материал содержит Fe , Mn и т. д., то при водном выщелачивании они остаются в осадке в виде гидроксидов, т. к. раствор содержит значительное количество щелочи. Растворимость NaVO_3 в 100 мл воды – 21,1 г при 25°C .

Метаванадат кальция $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают кипячением раствора, содержащего NH_4VO_3 и CaCl_2 . Соль лимонно-желтого цвета, растворимость в воде 0,0091 при 20°C и 0,125 моль/л при 70°C . Для нее характерно образование пересыщенных растворов, из которых она высаливается спиртом.

На практике ванадий осаждают в виде ортованадата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, добавляя избыток известкового молока или оксида кальция.

Метаванадат железа (II) $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ получают действием соли Fe (II) на раствор KVO_3 . $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ мало растворим в воде (1,8 г в 100 мл при 100°C) и растворах NaCl , но хорошо – в HCl .

Пероксованадаты. При действии H_2O_2 на растворы метаванадатов щелочных металлов образуются соли типа $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_x$ ($x > 7$) – производные надванадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_x$, не выделенной в свободном состоянии. Желтые растворы пероксованадатов в сильноокислой среде приобретают красный цвет, что используется в аналитической химии. Пероксованадаты не растворяются в спирте, при воздействии H_2SO_4 на их растворы разрушаются, выделяя кислород.

Ортованадаты Na_3VO_4 , K_3VO_4 и др. можно получить, сплавляя V_2O_5 с карбонатом или гидроксидом металла. Хорошо растворимы только соли натрия и калия.

При сливании растворов солей Fe (III) и ванадата калия или натрия образуется желтый осадок ортованадата железа (III) $\text{FeVO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Безводный ортованадат железа можно получить, действуя на синий раствор сульфата диванадила $\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_2$ раствором железоаммонийных квасцов. После нейтрализации аммиаком выпадают осадки гидратного типа, имеющие различный состав и окраску. Вследствие окисления железом ванадия (IV) сначала выделяется желтый безводный FeVO_4 , потом – гидроксид ванадия (IV), гидроксид железа (II) и их смеси.

Растворимость FeVO_4 , прокаленного при 750°C , – 1,5 г в 100 мл воды при 100°C .

Гетерополисоединения ванадия. Ванадий образует ряд гетерополисолей: ванадомолибдатов, ванадовольфраматов, ванадофосфатов, уранилванадатов и т. д. Гетерополисолям ванадия и молибдена соответствует формула: $m\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO}) \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{MoO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ , Ba^{2+} и др.; $m = 2, 3$;

$n = 1, 3; p = 4, 5; q = 4-48$).

Ванадовольфраматам - $m\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO}) \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{WO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и др.; $m = 2, 3; n = 1, 3; p = 4, 6, 14; q = 6-24$).

Гетерополисоединения ванадия образуются только в кислых растворах. Для этих соединений характерен ряд общих свойств. Так, им соответствуют довольно сильные кислоты, они хорошо растворяются в воде и эфире. Они, как правило, хорошо кристаллизуются. Труднее других растворяются соли $\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$, а также сложных и органических катионов. Гетерополисоединения легко разрушаются щелочами. Устойчивость по отношению к кислотам различна. Окраска от желтой до красно-фиолетовой.

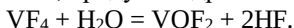
4. 5. Соединения с галогенами

Фториды. VF_3 получают при взаимодействии VCl_3 с HF при температуре $500-600^\circ\text{C}$. Если упаривать раствор V_2O_5 во фтористоводородной кислоте, выделяется $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

VF_4 получают взаимодействием сухого HF на VCl_4 при $-28-0^\circ\text{C}$. Соль представляет собой коричнево-желтый порошок, легко разлагаемый водой. Выше 325°C диспропорционирует:



VOF_2 – желтое вещество, продукт гидролиза VF_4 :



VF_5 – единственное соединение в котором на один атом ванадия приходится пять атомов галогена. Крайне склонен к гидролизу: продукт гидролиза – гидратированный V_2O_5 .

VOF_3 получают по реакции $\text{VOCl}_3 + 3\text{HF} = \text{VOF}_3 + 3\text{HCl}$. Это бледно-желтое кристаллическое вещество, чрезвычайно гигроскопичное, образует двойные соли, например, $3\text{KF} \cdot 2\text{VOF}_3$, $2\text{KF} \cdot \text{VOF}_3$.

Хлориды. VCl_2 легко окисляется, поэтому его получают сухим путем, пропуская пары VCl_4 с H_2 через стеклянную трубку нагретую до $500-600^\circ\text{C}$ или действием газообразного HCl на феррованадий. VCl_2 – сильный восстановитель, выделяет благородные металлы из растворов. В расплаве с NaCl не проявляет склонности к комплексообразованию. Однако с KCl и CsCl дает соединения KVCl_3 , K_2VCl_4 , CsVCl_3 .

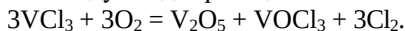
VCl_3 легко получается при нагревании VCl_4 :



При нагревании в вакууме или токе азота VCl_3 диспропорционирует:

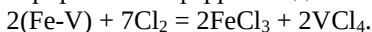


При нагревании на воздухе идет реакция:



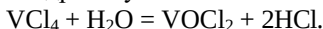
Известен кристаллогидрат $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

VCl_4 получают хлорированием феррованадия хлором при $250-300^\circ\text{C}$:



VCl_4 может быть отогнан от образующегося FeCl_3 или выщелочен

CCl_4 , в котором он, в отличие от FeCl_3 , хорошо растворим. Феррованадий можно заменить карбидом или нитридом ванадия, а хлор S_2Cl_2 , COCl_2 или др. хлорирующими агентами. VCl_4 бурая вязкая жидкость; т. пл. -28°C , т. кип. 153°C , плотн. $1,83 \text{ г / см}^3$. Гидролизует в во влажном воздухе и воде:



VOCl_2 окрашивает раствор в синий цвет.

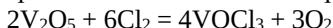
Оксохлориды. VOCl – коричневое кристаллическое вещество. Получают нагреванием VCl_3 в атмосфере CO_2 при температуре 700°C :



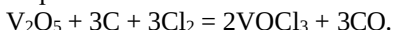
По другому VOCl можно получить восстановлением VOCl_3 водородом при температуре красного каления. VOCl растворяется в воде.

VOCl_2 – зеленое кристаллическое вещество, разлагающееся выше 300°C . Получается нагреванием V_2O_5 с VCl_3 в запаянной ампуле при 600°C . Обладает акцепторными свойствами по отношению к хлоридам щелочных металлов, пиридину, аминам, арсинам и фосфинам. При упаривании смеси V_2O_5 , этилового спирта и разбавленной HCl выделяется гидрат $\text{VOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

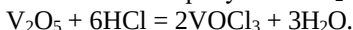
VOCl_3 – подвижная, желтая, прозрачная жидкость; плотн. $1,84 \text{ г / см}^3$, т. кип. 127°C . Получают нагреванием V_2O_5 в токе Cl_2 при 600°C :



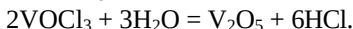
или в присутствии угля при $200\text{--}300^\circ\text{C}$



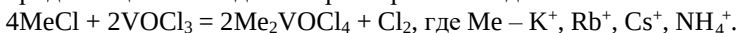
Вместо Cl_2 можно использовать HCl в присутствии P_2O_5



Эта реакция обратима. Так, во влажном воздухе, гидролизуясь VOCl_3 покрывается красными хлопьями V_2O_5



VOCl_3 не взаимодействует с хлоридами алюминия и переходных элементов, но с хлоридами щелочных дает тетрахлороксованадаты



Эти соединения очень гигроскопичны, хорошо растворимы в разбавленных кислотах.

Йодиды. VI_2 – темно-фиолетовые, гексагональные кристаллы. Получают синтезом из элементов. Не растворяется в абсолютном спирте, бензоле, четыреххлористом углероде, сероуглероде. На воздухе частично окисляется, окрашиваясь в бурый цвет.

VI_3 – коричнево-черный, кристаллический, очень гигроскопичный порошок. Растворяется в воде, придавая ей бурый цвет. Растворяется в абсолютном спирте. Не растворяется в бензоле, CCl_4 , CS_2 . Получают нагреванием элементов при 300°C . В вакууме при 400°C разлагается



4. 6. Соединения с другими неметаллами

Сульфиды. $\text{VS} (\text{V}_2\text{S}_2)$ – получают нагреванием V_2S_3 в среде водорода

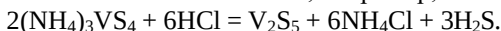
при 850-1100°C в течение нескольких суток или сплавлением V_2O_5 с S при 400°C в атмосфере CO_2 . Это темно-синее или темно-коричневое вещество. Легко окисляется на воздухе до V_2O_5 и SO_2 . Кислоты-неокислители при низких температурах не действуют на V_2S_3 . Азотная кислота легко с ним взаимодействует.

V_2S_3 – черный порошок. Получают, действуя CS_2 на V_2O_5 , нагретую до 700°C. При нагревании на воздухе V_2S_3 окисляется до V_2O_5 и SO_2 . При продолжительном нагревании с серой при 400°C идет реакция



Избыток серы из прореагировавшей массы удаляют сероуглеродом.

V_2S_5 – черное вещество, которое, кроме приведенного метода, может быть получено из растворов солей тивованадиевых кислот при подкислении их разбавленными кислотами-неокислителями, например, соляной



Бесцветный раствор сульфида аммония растворяет V_2S_5 , образуя красный раствор тивованадата аммония $(NH_4)_3VS_4$.

По отношению к кислотам и воздуху V_2S_5 ведет себя подобно низшим сульфидам ванадия. При термической диссоциации V_2S_5 выше 500°C дает V_2S_3 , выше 950°C – V_2S_2 . Кроме того, в системе ванадий-сера отмечены соединения $V_2S_{2,45}$ и область непрерывного ряда растворов $V_2S_{2,45}$ – V_2S_2 .

V_2S_5 , подобно V_2O_5 , – вещество, от которого производятся орто-, пирро-, метативанадиевые кислоты, соответствующие ванадиевым кислотам. В свободном состоянии они не известны, но получены их соли. Тиосоли щелочных металлов и аммония получают при растворении V_2S_5 в растворах щелочей, сульфидов, полисульфидов щелочных металлов и аммония. Эти соли можно рассматривать как обычные орто- и пированадаты, в которых все атомы кислорода или часть их замещена атомами серы, например $VO_3^{3-} \rightarrow VS_3^{3-}$, $VOS_3^{3-} \rightarrow VOS_2^{3-}$, $VO_2^{2-} \rightarrow VS_2^{2-}$, VOS_2^{2-} и др.

Водные растворы тивованадатов, окситиванадатов обычно красные с различными оттенками.

Нитриды. VN_2 – черный порошок, получаемый взаимодействием азота с порошком ванадия при 750-850°C. Гидролизуетсся во влажном воздухе с выделением аммиака. Быстро реагирует с HNO_3 . При нагревании переходит в VN .

VN – серо-коричневый порошок, $\rho = 5,5 \text{ г/см}^3$, $t_{пл.} = 2300^\circ\text{C}$. Получают при термическом распаде VN_2 и термическим разложением NH_4VO_3 в токе аммиака при 1000-1100°C. Химически стоек. Окисляется только при сильном нагревании. H_2SO_4 и HCl на него не действуют. HNO_3 окисляет, переводя в раствор. Нагревание VN с водяным паром (400°C) приводит к гидролитическому разложению с образованием аммиака. Получен нитрид V_3N .

Карбид VC – темно-серое вещество с металлическим блеском, $t_{пл.} = 2750^\circ\text{C}$.

Получают путем:

- 1) восстановления V_2O_5 сажей при нагревании;
- 2) нагревания V_2O_5 с гидридом ванадия и сажей;
- 3) карбидизации V_2O_5 в токе водорода при 1700°C ;
- 4) действия CO на V при $500-800^\circ\text{C}$.

В последнем случае предполагается, что ванадий катализирует реакцию $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, затем вступает в реакцию с углеродом.

Вода и HCl не действуют на карбид ванадия даже при красном калении. При нагревании в кислороде окисляется до V_2O_5 , а в азоте – переходит в нитрид.

Гидрид. Образование конкретных соединений в системе ванадий-водород не установлено. Но, подобно многим переходным элементам, ванадий растворяет водород. При повышении температуры растворимость снижается. Максимальное количество, удерживаемое ванадием при комнатной температуре, около 42 атомн. %.

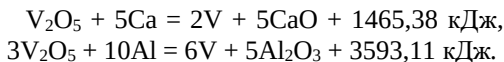
4. 7. Органические комплексные соединения

8-Оксихинолин с ванадатами щелочных металлов образует желтую оксихинолиновую соль тетраванадиевой кислоты: $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}]$. Это соединение используется для аналитического обнаружения ванадия.

Галогениды и оксогалогениды ванадия образуют многочисленные комплексные соединения состава $\text{VOHal}_3 \cdot \text{L}$, $\text{VHal}_4 \cdot \text{L}$, $\text{VHal}_4 \cdot 2\text{L}$, где $\text{Hal} - \text{Cl}$, L – пиридин, ацетонитрил, хинолин, изохинолин, триметиламин и др. Все они легко гидролизуются и окисляются на воздухе.

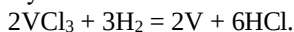
4. 8. Получение металлического ванадия

Получение чистого ванадия связано с его повышенной реакционной способностью при высокой температуре по отношению к кислороду, азоту и другим элементам. Большинство методов получения металлического ванадия сводится к восстановлению его оксидов и галогенидов (главным образом хлоридов) различными восстановителями. Распространенный способ получения – восстановление V_2O_5 кальцием или алюминием в присутствии флюсов (CaCl_2 и др.):



Выделяющегося тепла достаточно для расплавления образующегося ванадия, который собирается в большие корольки. Реакцию проводят в герметичной стальной бомбе в тигле из магнезита. Чистота металла – 99,5 %.

Эффективный восстановитель оксида ванадия (V) – мишметалл (смесь РЗЭ). Мишметалл, как Ca и Al , имеет большое сродство к кислороду, и реакция восстановления сопровождается большим выделением тепла. При восстановлении водородом получается металл чистотой 99,5-99,9 %



Термическим разложением VI_2 на вольфрамовой проволоке удается

получить металл высокой чистоты. Этот способ аналогичен получению Ti из TiCl_4 .

Пластичный ванадий можно получить, восстанавливая низшие хлориды ванадия магнием, другими металлами, водородом, а также электролизом расплава низших хлоридов ванадия с хлоридами щелочных металлов и последующей переплавкой полученного металла в электронно-лучевой печи. Низшие хлориды получают из VCl_4 , который, в свою очередь, получают хлорированием феррованадия.

Для хлорирования берут феррованадий с возможно большим содержанием ванадия. Процесс проводят с избытком хлора для предотвращения разложения VCl_4 . Продукты хлорирования проходят через сепаратор, в котором поддерживается температура равная $150\text{--}180^\circ\text{C}$. В сепараторе конденсируется FeCl_3 ($t_{\text{кип.}} = 315^\circ\text{C}$) и другие менее летучие примеси. Конденсация VCl_4 и VOCl_3 происходит в водоохлаждаемой трубе, связанной с приемником жидких продуктов. Сепаратор, конденсатор жидких продуктов и сборник изготавливают из магния, коррозионно устойчивого в условиях процесса при температуре 200° .

Получение металлического ванадия складывается из операций:

1) превращение VCl_4 в VCl_3 при перегонке с обратным холодильником в токе газа-носителя, инертного по отношению к хлоридам ванадия



разложение ускоряется в присутствии катализаторов;

2) удаление VOCl_3 из VCl_3 дистилляцией;

3) восстановление VCl_3 , с контролем его добавки, расплавленным магнием в атмосфере аргона;

4) удаление Mg и MgCl_2 вакуумной сепарацией;

5) выщелачивание оставшегося MgCl_2 , промывание и высушивание порошка ванадия.

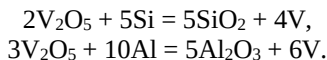
Общее извлечение ванадия снижается за счет потерь в составе VOCl_3 , адсорбирующегося FeCl_3 . Потери снижают хлорированием VOCl_3 с углем при 700°C . Другой метод уменьшения потерь состоит в пропускании паров продуктов хлорирования через обогреваемую до 250°C насадку из кусков NaCl . Производные ванадия с материалом насадки не реагируют, а хлориды железа и алюминия образуют малолетучие, легкоплавкие NaFeCl_4 и NaAlCl_4 . Появляющаяся на солевой насадке жидкая фаза способствует удалению из парогазовой смеси и других примесей. Конденсат хлорпроизводных ванадия содержит не более 0,003 % железа и 0,002 % алюминия (в пересчете на оксиды).

Известен ряд методов восстановления VCl_3 и VCl_4 магнием, натрием, калием, цирконием, водородом.

Переплавка металла в вакууме электронной бомбардировкой значительно повышает чистоту. Другой способ – электрорафинирование (электролит – расплав 51 % KCl , 41 % LiCl , 8 % VCl_2 при 620°C). Кальцийтермиче-

ский кусковой ванадий (99,47 %) – анод, молибденовый стержень – катод. Процесс вели в инертной атмосфере при разности потенциалов 0,54-0,3 В. Полученный ванадий обладал высокой пластичностью, использовался для изготовления деталей ядерного реактора.

Выплавка феррованадия. Феррованадий получают из технического V_2O_5 , ванадата железа или ванадата кальция в электропечи силиконотермическим или внепечным алюминотермическим способом. Восстановление идет по схемам:



При электропечной выплавке феррованадия в печь вводят железный лом, V_2O_5 в виде плавленых кусков (или ванадат кальция в брикетах), дробленый ферросилиций (65-76 % Si) и известь для шлакования образующегося SiO_2 . Получаемый феррованадий содержит 45-80 % V.

Алuminотермический метод дороже из-за расхода 0,7-0,9 кг Al на 1 кг феррованадия. При этом методе смесь V_2O_5 (или ванадата железа) с 30-40 % Fe_2O_3 , необходимым количеством алюминиевой пудры, извести и плавиковым шпатом (флюс) помещают в изложницы и поджигают с помощью термита. Запаливают вольтовой дугой. Извлечение ванадия в феррованадий обоим методам достигает 95 %.

5. Способы переработки редкоземельного сырья

Черная металлургия потребляет около 90 % ванадия в качестве легирующей, раскисляющей, карбидообразующей добавки. Добавка ванадия способствует повышению равномерности структуры стали, увеличению ее плотности, вязкости, упругости, прочности при растяжении и изгибе, расширению интервала закалочных температур. Ванадий вводят в сталь в виде феррованадия (сплав ванадия с железом, содержащий от 35 до 80 % V). Ванадий – важная добавка в сталях (в инструментальной до 2 %, в конструкционной до 0,2 %, содержится в сталях газопроводов высокого давления). Транспортное и тяжелое машиностроение использует ванадиево-марганцевую сталь, обладающую высоким сопротивлением удару и усталости. Ванадий используется для легирования сталей в комбинации с хромом, никелем, молибденом и вольфрамом. Им легируют также чугун. В машиностроении используют чугуны с присадкой 0,1-0,35 % V для изготовления цилиндров, поршневых колец, прокатных валков, матриц для холодной штамповки. Ванадий – компонент сплавов для постоянных магнитов.

Цветная металлургия использует ванадий при производстве сплавов на нежелезной основе (медно-ванадиевые сплавы, ванадиевые бронзы). Сплав Ti с 4 % Al и 4 % V используют в авиации и ракетостроении. Аналогичное применение находят сплавы Ti-13V-11Cr-3Al и Ti-6Al-4V (цифра перед символом элемента – процентное содержание). Ванадий используется в качестве оболочки для ядерных реакторов и покрытия топливных элементов.

Химическая промышленность использует различные соединения ванадия. V_2O_5 – катализатор синтеза органических соединений (ацетальдегида и уксусной кислоты, бензальдегида и бензойной кислоты) и серной кислоты при контактном способе.

Ванадаты элементов I-III групп используются для получения люминофоров с белым свечением и свечением в любом диапазоне видимого спектра. В ртутных лампах и кинескопах. Описаны лазеры на основе ортованадатов Y, La, Gd, Lu. Соединения ванадия, благодаря своей окраске, используются в стекольной и керамической промышленности.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

Общая и неорганическая химия / Н.С.Ахметов. М.: Высшая школа, 2005. С. 572-575, 698-707.

Основы общей химии. Т. 2 / Б.В.Некрасов. СПб.: Лань, 2003. С. 78-91. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 1 / Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мар- тыненко. М.: Химия, 2001. С. 131-178.

Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II / И.В.Шахно. М.: Высшая школа, 1976. С. 46-82.

Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III / И.В.Шахно. М.: Высшая школа, 1976. 360 с.

Дополнительный

Константы неорганических веществ: справочник / Р.А.Лидин, Л.Л.Андреева. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. СПб.: Химия, 1994. 432 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания по организации и проведению самостоятельной
работы студентов
по дисциплине

Дополнительные главы химии редких и редкоземельных элементов

Направление подготовки 04.03.01 Химия Неорганическая и аналитическая
химия

I. Общие сведения

1. Настоящие Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых (ниобиевых, танталовых руд и редкоземельных элементов) (далее – Методические рекомендации) разработаны в соответствии с Положением о Министерстве природных ресурсов Российской Федерации, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 22 июля 2004 г. № 370 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2004, № 31, ст.3260; 2004, № 32, ст. 3347, 2005, № 52 (Зч.), ст. 5759; 2006, № 52 (Зч.), ст. 5597), Положением о Федеральном агентстве по недропользованию, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 17 июня 2004 г. № 293 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2004, № 26, ст. 2669; 2006, №25, ст.2723), Классификацией запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых, утвержденной приказом МПР России от 11 декабря 2006 г. № 278, и содержащими рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых в отношении ниобиевых, танталовых руд и редкоземельных элементов.

2. Методические рекомендации направлены на оказание практической помощи недропользователям и организациям, осуществляющим подготовку материалов по подсчету запасов полезных ископаемых и представляющих их на государственную экспертизу.

3. Ниобий и тантал близки по химическим свойствам и обычно встречаются совместно.

Н и о б и й – металл серо-стального цвета, имеющий плотность $8,57 \text{ г/см}^3$, температуру плавления $2468\text{--}2469 \text{ }^\circ\text{C}$; ковкий и чрезвычайно пластичный при нормальной температуре, обладающий исключительной коррозионной стойкостью, самой высокой среди металлов критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние ($9,34 \text{ K}$), низким уровнем наведенной радиации и небольшим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов ($1,1 \text{ барн}$ или $1,1 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$).

Т а н т а л – металл светло-серого цвета с синеватым оттенком, имеющий плотность $16,6 \text{ г/см}^3$, обладающий уникальными физическими и химическими свойствами – высокой тугоплавкостью (температура плавления $2991\text{--}2997 \text{ }^\circ\text{C}$), большой твердостью (1225 МПа по Бринеллю), исключительной кислотоупорностью, способностью вытягиваться в тонкие нити. Поглощая газы (водород, азот, кислород), ниобий и тантал становятся хрупкими.

Ниобий и тантал широко применяются в промышленности.

Ниобий в виде феррониобия (до 65 % Nb) широко применяется в черной металлургии в качестве легирующих и модифицирующих присадок к углеродистым, низколегированным малоуглеродистым и нержавеющей сталям, предназначенным для изготовления труб большого диаметра магистральных нефте- и газопроводов, особенно проложенных и прокладываемых в северных районах; для авиа-, ракето-, корабле-, машиностроения (в частности, для химического оборудования, турбин и котлов высокого давления, автомобилестроения, рельсов и подвижного состава железнодорожного транспорта) и во многих других областях хозяйства.

Ниобий, особенно с присадками Ni, Sn, Zr, Ti, Ge, отличается сверхпроводимостью при сравнительно высоких температурах (до 23 K). Реально освоены в качестве сверхпроводников сплавы Nb-Zr, Nb-Ti, Nb-Sn; на их основе созданы магниты исключительно

большой мощности. Предполагается, что турбогенераторы с обмоткой из сверхпроводящего сплава Nb-Ti будут иметь в 4–5 раз меньшую массу и КПД 99,5–99,8 %.

Небольшое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов делает ниобий перспективным конструкционным материалом для ядерных реакторов.

Традиционными сферами использования танталовых продуктов являются электровакуумная техника (аноды, сетки, геттеры, детали высокотемпературных вакуумных печей); производство жаропрочных, твердых и сверхтвердых сплавов для режущих инструментов; химическое аппаратостроение, включая заводское и лабораторное оборудование; легирование сталей и сплавов. Наиболее значительная область применения тантала – производство танталовых конденсаторов, используемых в ЭВМ, приборостроении, автомобильной и оборонной промышленности. Кроме того, тантал единственный из металлов, вживляющийся в тело человека, применяется в хирургии для сшивания кровеносных сосудов, протезирования органов человеческого тела и изготовления инструментов.

Группа редкоземельных элементов (РЗЭ), или лантаноидов, включает 15 весьма сходных по свойствам металлов от лантана до лютеция; из них только прометий получен искусственно. Весьма близок к этим элементам и иттрий, хотя формально он не входит в группу РЗЭ.

Редкоземельные металлы обычно разделяют на две группы: цериевую – $TR_{Ce}(La-Ce-Pr-Nd-Pm)$ и иттриевую – $TR_Y(Sm-Eu-Gd-Tb-Dy-Ho-Er-Tu-Yb-Lu-Y)$. Однако в последнее время они все чаще подразделяются на три подгруппы: легкие (цериевые), средние (самариевые) и тяжелые (эрбиевые) (табл. 1).

Таблица 1
Редкоземельные металлы (РЗМ, РЗЭ) $TR = Ln + Y$

Цериевоземельные TR _{Ce}					Иттриевоземельные TR _Y										
Лантаноиды Ln														Иттрий	
Цериевые Ln _{Ce}					Иттриевые Ln _Y										
Цериевые (легкие) Ln _{Ce}					Самариевые (средние) Ln _{Sm}						Эрбиевые (тяжелые) Ln _{Er}				
La	Ce	Pr	Nd*	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Лантан	Церий	Празеодим	Неодим	Прометий	Самарий	Европий	Гадолиний	Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Иттербий	Лютеций	Иттрий

* В природе не встречается.

* В природе не встречен.

Редкоземельные металлы обладают высокой химической активностью и взаимодействуют почти со всеми элементами при сравнительно низких температурах. Они реагируют с O, S, H, C, Si, N, P и галогенами с образованием прочных оксидов, сульфидов, карбидов и др. Металлические La, Ce, Pr легко окисляются на воздухе, в то время как тяжелые лантаноиды (иттриевой группы) более устойчивы.

Долгое время эти металлы считались весьма редкими и малоперспективными для использования. С середины 30-х г. XX в. после выявления легирующих действий РЗЭ на сталь, чугун и сплавы цветных металлов производство их значительно расширилось. За последние 40–50 лет в связи с открытием новых областей применения лантаноидов (специальные сплавы, особые сорта стекол, катализаторы при крекинге нефти, кинескопы

цветных телевизоров, люминофоры, сверхмощные магнитные сплавы Sm с Co, кристаллы соединений РЗЭ в роли лазеров и квантовых усилителей – мазеров, изотопы ^{170}Tu , ^{155}Eu , ^{144}Ce как источники излучения, регулирующие стержни из Gd, Sm, Eu в атомных реакторах и др.) интерес к ним повысился. Современная промышленность использует РЗЭ как в виде смесей (например, мишметалл), так и индивидуально, при этом наибольшее значение приобрели Eu, (в основном для кинескопов телевизоров, люминесцентных ламп, циркониевых стабилизаторов, оптического стекла), Sm (для производства постоянных магнитов), Gd (в производстве галлий-гадолиниевых гранатов), а также La, Nd, Ce, Tu. Известно более 100 областей применения редких земель. Наиболее емкие сферы использования РЗМ: катализ в крекинге нефти, металлургия, стекольная и керамическая отрасли промышленности, сельское хозяйство. По масштабам потребления РЗЭ первое место занимают нефтяная промышленность, металлургия и стекольная промышленность. Иттрий имеет самые разные области применения, из них наиболее важные – люминофоры для цветного телевидения и люминесцентных ламп, магниевые и никель-кобальтовые жаропрочные коррозионностойкие сплавы (суперсплавы), нержавеющая сталь, гранаты и ферриты для различных электронных устройств, лазеры, оптическое стекло, огнеупорная керамика, газовые сенсоры, ювелирные изделия. Небольшие добавки иттрия в алюминиевые сплавы увеличивают их электропроводность на 50 %. Оксид иттрия используется как спекающая добавка в различных видах новой технической керамики; для деталей двигателей, быстрорежущих инструментов, высокотемпературных топливных элементов. Резкий всплеск интереса к иттрию в конце 80-х г. был связан с открытием сверхпроводящей керамики Y-Ba-Cu-O.

2. Ниобий, тантал и редкоземельные металлы – типичные литофильные элементы. Среднее содержание в земной коре ниобия $2 \cdot 10^{-3} \%$, тантала $2,58 \cdot 10^{-4} \%$, редкоземельных металлов (в сумме) $112 \cdot 10^{-4} \%$ (диапазон кларков индивидуальных лантаноидов от $0,3 \cdot 10^{-4} \%$ у Lu до $31 \cdot 10^{-4} \%$ у Ce). В природе ниобий и тантал образуют кислородные соединения, в основном оксиды. Спектр природных соединений редкоземельных металлов значительно шире, но в основном это оксиды, карбонаты, фосфаты, фториды. Известно более 50 минералов, содержащих Nb и Ta, не считая многочисленных разновидностей, и около 300 минералов, содержащих РЗЭ (только 20 из них имеют промышленное значение); важнейшие промышленные минералы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Важнейшие промышленные минералы ниобия, тантала и редкоземельных металлов

Минерал	Структурно-химическая формула	Содержание оксидов редких металлов, %	Элементы	Плотность,
1	2	3	4	5
Минералы ниобия и тантала				
Пироклор	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	Nb_2O_5 52–71; Ta_2O_5 до 7,0	U, Th, TR	3,8–4,7
Гатчеттолит	$(\text{Ca}, \text{U}, \text{TR})_{2-x}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})_{1-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nb_2O_5 до 35; Ta_2O_5 до 18; UO_3 до 30	Th, TR	4,4–4,9
Мариньякит	$(\text{TR}, \text{Na}, \text{Ca})_{2-x}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6 \cdot (\text{OH}, \text{F})$	Nb_2O_5 50; Ta_2O_5 до 5, 0; $\text{TR}_{\text{Ce}} \sim 15\text{--}18$	Pb, U	4,13–4,15
Микролит	$(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	Ta_2O_5 55–80; Nb_2O_5 0, 9–10	U	5,9–6,4
Лопарит	$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$	Nb_2O_5 8,0–12,8; Ta_2O_5 0,6–0,8; $\Sigma \text{Ce}_2\text{O}_3$ 30,0–33,5	Ti, TR, Sr	4,6–4,9
Воджинит	$(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	Ta_2O_5 65–75; Nb_2O_5 0,1–15	Sn	7,19–7,36

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

Колумбит	(Fe, Mn)(Nb, Ta) ₂ O ₆	Nb ₂ O ₅ 59–76; Ta ₂ O ₅ 1–20	–	5,3
Танталит	(Fe, Mn)(Ta, Nb) ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅ 63–86; Nb ₂ O ₅ 0,2–20	–	8,3
Тапиолит	Fe(Ta, Nb) ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅ 62–85; Nb ₂ O ₅ 9–22	–	6,4–7,9
Стрюверит	(Ti, Ta, Nb)O ₂	Ta ₂ O ₅ 6–38; Nb ₂ O ₅ до 20	–	4,2–5,5
Минералы редкоземельных металлов				
Монацит	CePO ₄	Σ Ce ₂ O ₃ до 35; ThO ₂ до 31	–	4,9–5,5
Ксенотим	YPO ₄	Σ Y ₂ O ₃ до 61	U, Tb, TR	4,4–4,6
Чёрчит	YPO ₄ · 2H ₂ O	Σ Y ₂ O ₃ до 51	TR	3,1–3,3
Бастнезит	CeCO ₃ F	Σ Ce ₂ O ₃ до 75	TR, Th	4,4–5,2
Паризит	Ce ₂ Ca[CO ₃] ₂ F ₂	Σ Ce ₂ O ₃ до 60; Y ₂ O ₃ до 10 в иттропари-	TR, Th	4,3–4,4
Итросинхи-	YCa[CO ₃] ₂ F	Σ Y ₂ O ₃ 44–47	Th, TR	3,6–3,7
Фергюсонит	Y(Ta, Nb)O ₄	Σ Y ₂ O ₃ 33–44; Ta ₂ O ₅ 4–9; Nb ₂ O ₅ 38,0–	U, Th, TR	5,5–6,0
Эвксенит	Y(Nb, Ti, Ta) ₂ (O, OH) ₆	Σ Y ₂ O ₃ 16,3–27,8; Nb ₂ O ₅ 8,8–41,4; Ta O 1,0–47,3	U, Th, TR	5,0–5,9
Гагаринит	(Na, Ca) ₃ YF ₆	Σ Y ₂ O ₃ 35–48	U, Th	4,2–4,5
Иттрофлюо-	(Y, Ca)F _{3-x}	Σ TR ₂ O ₃ 18–20	–	3,5–3,8

4. Месторождения ниобия, тантала и редкоземельных металлов в общем цикле геологического развития формируются на средней и поздней стадиях геосинклинального этапа преимущественно в связи с гранитным магматизмом, а также при щелочном магматизме и метасоматизме стадии активизации древних платформ и консолидированных областей завершённой складчатости.

Они образовывались в крайне широком диапазоне времени – от архея до кайнозоя. Промышленное значение имеют как эндогенные, так и экзогенные месторождения, включая коры выветривания и россыпи*.

5. Месторождения ниобия и тантала по преобладанию одного из металлов подразделяются на три группы: ниобиевые, тантал-ниобиевые и танталовые. К собственно ниобиевым относятся месторождения пироксеновых карбонатитов. Основную ценность их составляет ниобий, отношение Nb₂O₅/Ta₂O₅ > 20; извлечение тантала нерентабельно, он уходит в ферросплавы вместе с ниобием. Комплексными тантал-ниобиевыми считаются месторождения, в которых тантал и ниобий по валовой ценности примерно одинаковы: Nb₂O₅/Ta₂O₅ = 5 ÷ 20. Это месторождения в дифференцированных массивах агапитовых нефелиновых сиенитов, месторождения в метасоматически изменённых гранитоидах щелочного ряда, а также в апогнейсовых метасоматитах зон региональных разломов. Главным полезным компонентом собственно танталовых месторождений является тантал, отношение Nb₂O₅/Ta₂O₅ ≤ 4, ниобий извлекается попутно. Основные запасы собственно танталовых руд сосредоточены в гранитных пегматитах и в «редкометалльных» гранитах. Поскольку в природе ниобий преобладает над танталом, среди известных месторождений значительно больше ниобиевых, чем танталовых. Содержания Nb₂O₅ в рудах обычно на порядок выше, а запасы месторождений на 1–2 порядка больше, чем Ta₂O₅. Большинство типов месторождений ниобия и тантала характеризуется высокой

* Изученность россыпных месторождений ниобия, тантала и редких земель регламентируется «Методическими рекомендациями по применению Классификации запасов твердых полезных ископаемых к россыпным месторождениям», утвержденными распоряжением МПР России № 37-р от 05.06.2007.

комплексностью и содержит ассоциации минералов: фосфора, циркония, редких земель, скандия, стронция, бария, железа, титана, тория (месторождения щелочного ряда) или бериллия, рубидия, цезия, олова (граниты и пегматиты).

Промышленные и потенциально-промышленные типы месторождений ниобия, тантала и редкоземельных руд приведены в табл. 3.

Месторождения в дифференцированных («стратифицированных») массивах агпай-товых нефелиновых сиенитов (Ловозерское в Мурманской области) являются важным источником комплексных ниобий-тантал-редкоземельных руд. Рудоносные интрузивы представлены округлыми в плане массивами центрального типа и характеризуются многофазным строением.

Лопаритоносный дифференцированный комплекс (вторая фаза) сложен ритмически чередующимися хорошо выдержанными пологозалегающими горизонтами щелочных пород с различным соотношением нефелина, полевых шпатов и темноцветных минералов – уртитов, ювитов, фойяитов, люавритов, малиньитов. Лопарит является акцессорным минералом, концентрируется в нижних частях ритмов в породах уртитового и малиньитового состава, формируя своеобразные рудные тела – весьма выдержанные маломощные (0,1–0,5 до 1–2 м) «пласты» с нечеткими верхней и нижней границами, определяемыми по данным опробования. Минеральный состав руд: нефелин, кали-натровый полевой шпат, эгирин, щелочной амфибол, содалит, цеолиты и акцессорные – лопарит, виллиомит, апатит, эвдиалит, рамзаит, мурманит, ловозерит, сфен, магнетит, пирит, пирротин. Лопарит – комплексное сырье, наряду с ниобием и танталом из него получают редкоземельные металлы цериевой группы и титан.

Месторождения, связанные с массивами ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (УЩК), являются одним из основных источников ниобия в мире. Массивы УЩК большей частью характеризуются округлыми формами и кольцевым или неполнокольцевым строением, значительно реже они построены по линейному плану. Сами карбонатиты слагают округлые штоки, кольцевые дайки, неполнокольцевые тела, трубки и выступают как конечные дифференциаты ультраосновных щелочных комплексов.

Карбонатиты представлены кальцитовыми, доломитовыми, анкеритовыми разновидностями. Пирохлоровое оруденение в карбонатитах образует равномерную вкрапленность и с глубиной практически не изменяется. Рудные тела, оконтуриваемые по данным опробования, характеризуются обычно линейной формой и выделяются как обогащенные зоны (0,2–0,8 % Nb_2O_5) на фоне бедных содержаний Nb_2O_5 (0,05–0,08 %). Рудоносные породы наряду с форстеритом, флогопитом или пиритом содержат комплекс полезных минералов – апатит, монацит, иногда циркон, бадделеит и магнетит; среднекрупнокристаллические кальцитовые карбонатиты могут представлять интерес как карбонатное сырье. В качестве примеров можно привести месторождения Белозиминское (Россия) и Сент-Оноре (Канада).

В редких случаях пирохлоровое оруденение в массивах ультраосновных щелочных пород развивается не в карбонатитах, а в микроклинитах – калишпатовых метасоматитах по ультраосновным щелочным породам (Большетагнинское месторождение в Иркутской области). Апатит-пирохлоровая минерализация Большетагнинского месторождения слагает линзовидную залежь, состоящую из вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд и прослеженную по простиранию на расстояние 600 м при ширине выхода до 300 м. Среднее содержание Nb_2O_5 в руде – 1,0 %.

Иногда в карбонатитах присутствует гатчеттолит, который находится в виде мелкой вкрапленности и образует самостоятельные рудные зоны или слагает фланги пирохлоровых зон. Руды комплексные тантал-ниобиевые, соотношение Nb_2O_5/Ta_2O_5 варьи-

рует в пределах 4,5–8 (Среднезиминское месторождение, некоторые рудные зоны Белозиминского).

Месторождения в бастнезитовых карбонатах являются основным источником редкоземельных элементов цериевой группы. Крупнейшее эксплуатируемое месторождение этого типа Маунтин-Пасс (США) представляет собой шток размерами 700×200 м, сложенный массивными или полосчатыми карбонатами (в основном кальцитовыми) – 60 %, баритом – 20 %, кварцем – 10 % и редкоземельными минералами (бастнезит, примесь монацита) – 10 %. Содержание TR_2O_3 в богатой руде – 10 %, в бедной – 5 % и менее. Общие запасы свыше 2,5 млн. т TR_2O_3 в рудах с содержанием свыше 5 % TR_2O_3 .

Таблица 3

Промышленные и потенциально-промышленные типы месторождений ниобия, тантала и редкоземельных руд

Промышленный тип месторождений	Структурно-морфологический тип рудных тел и комплекс вмещающих пород	Природный (минеральный) тип руд	Содержание основных компонентов в руде, %	Попутные компоненты	Промышленный* (технологический) тип руд	Примеры месторождений
1	2	3	4	5	6	7
Цериевоземельно-ниобий-танталовый в дифференцированных массивах агпаитовых нефелиновых сиенитов	Пластообразные полого залегающие залежи в уртитах, ювитах, маглинитах	Лопаритовый	Nb_2O_5 0,20–0,40; Ta_2O_5 0,018–0,027; TR_2O_3 0,9–1,4	Ti, Sr, Th	Химический редкоземельно-тантал-ниобиевый (сортiroвочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Ловозерское (Россия)
Ниобиевый в массивах ультраосновных щелочных пород и карбонатитов	Линзовидный, жильный, штоко-, трубообразный в карбонатах	Пироксеновый	Nb_2O_5 0,2–0,8	P, TR, Ta, U, Zr	Металлургический ниобиевый (сортiroвочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Белозиминское (Россия), Сент-Оноре (Канада)
	Линзообразный в микроклинитах	«	Nb_2O_5 0,3–1,2	P, микроклин	Металлургический ниобиевый (сортiroвочный, гравитационно-магнитно-флотационно-гидрометаллургический)	Большегнинское (Россия)

1	2	3	4	5	6	7
Цериевоземельный в бастнезитовых карбонатах	Штоко-, трубо- и жилообразный в карбонатитах	Бастнезитовый	TR_2O_3 0,9–9,0	Fe, U, Th, барит, флюорит	Химический флюорит-барит-стронций-редкоземельный (сортировочный, гравитационно-магнитно-флотационно-гидрометаллургический)	Карасугское (Россия), Маунтин-Пасс (США)
Ниобий-танталовый в метасоматитах по гранитоидам щелочного ряда	Штоко- и линзообразный в кварц-альбит-микроклиновых и альбитовых метасоматитах по гранитоидам щелочного ряда	Циркон-пироксено-колумбитовый	Nb_2O_5 0,12–0,40; Ta_2O_5 0,014–0,040; ZrO_2 0,3–0,7	TR, Li, Th, U, Hf, Rb, криолит	Металлургический цирконий-ниобий-танталовый (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Улуг-Танзекское, Зашихинское (Россия)
Редкоземельно-ниобий-танталовый в щелочных метасоматитах	Линзо- и пластообразный в метасоматитах по метаморфическим породам	Циркон-тантал-пироксеновый с фторидами редких земель	Nb_2O_5 0,20–0,40; Ta_2O_5 0,012–0,025; ZrO_2 1,5–1,6; TR_2O_3 0,2–0,4	Y, U, Th, Hf, Zr, Pb, криолит	Металлургический ниобий-танталовый с цирконием и редкими землями (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Катугинское (Россия)
Танталовый в литий-фтористых гранитах	Куполовидный и линзообразный в апикальных частях массивов амазонитовых гранитов	Микролит-танталит-колумбитовый	Ta_2O_5 0,010–0,018	Nb, Li, Sn, Rb, амазонит	Химико-металлургический танталовый (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Орловское, Этыкинское (Россия)
Литий-танталовый в сподуменовых гранитах	Куполовидные тела в апикальных частях массивов сподуменовых гранитов	Сподумен-танталитовый	Ta_2O_5 0,010–0,016; Li_2O 0,6–1,0	Nb, Rb, Cs	Химико-металлургический литий-танталовый с ниобием (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Алахинское (Россия)

1	2	3	4	5	6	7
Танталовый в пегматитах (с Li, Cs, Be)	Плитообразный и жильный в амфиболитах, гнейсах, сланцах	Сподумен-берилл-танталитовый, поллуцит-сподумен-танталитовый, лепидолит-микролитовый	Ta ₂ O ₅ 0,01–0,03; Cs ₂ O 0,1–0,8; Li ₂ O 0,3–1,5; BeO 0,02–0,07	Sn, Rb, Nb, Ga	Химико-металлургический бериллий-литий-цезий-танталовый (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Завитинское, Вишняковское, Гольцовое (Россия), Берник-Лейк (Канада), Гринбушес (Австралия)
Ниобиевый и Редкоземельно-ниобиевый в корях выветривания карбонатитов в массивах ультраосновных щелочных пород	Пласто- и линзообразные тела в корях выветривания карбонатитов массивов ультраосновных щелочных пород	Апатит-пирохлор-колумбитовый	Nb ₂ O ₅ 0,4–1,0; P ₂ O ₅ 10–16	TR, Ta, Fe	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Белозиминское (Россия)
		Sr-, Ba-пирохлоровый	Nb ₂ O ₅ 1,0–3,0	TR, Fe, P, Mn		Чуктуконское (Россия), Араша (Бразилия)
Ниобиевый в корях выветривания карбонатитов и щелочных метасоматитов зон региональных разломов	Лентообразные тела в корях выветривания по линейным карбонатитам и щелочным метасоматитам	Пирохлоровый, колумбит-пирохлоровый	Nb ₂ O ₅ 0,4–0,8	P, Fe, вермикулит	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Татарское (Россия)
Танталовый в корях выветривания пегматитов (с Sn, Be)	Пласто- и линзообразный в корях выветривания редкометалльных пегматитов	Берилл-колумбит-танталитовый	Ta ₂ O ₅ 0,004–0,03	Sn, Be, Nb	Химико-металлургический бериллий-танталовый (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Липовый Лог (Россия), Назарену (Бразилия), Гринбушес (Австралия)
Скандий-редкоземельно-ниобиевый в переотложенных корях выветривания карбонатитов	Пластообразный в переотложенных корях выветривания карбонатитов	Монацит-Sr-, Ba-, Pb-пирохлоровый	Nb ₂ O ₅ 4–8; TR ₂ O ₃ 6–12; Y ₂ O ₃ 0,5–0,65; Sc ₂ O ₃ 0,05	P ₂ O ₅	Химико-металлургический редкоземельно-ниобиевый (сортировочный, флотационно-гидрометаллургический)	Гомторское (Россия)
* В названии промышленного (технологического) типа отражено хозяйственное (промышленное) назначение конечных продуктов, важнейшая технологическая особенность руд и основные способы переработки.						

Ниобий-танталовые месторождения в метасоматитах по гранитоидам щелочного

ряда приурочены к небольшим ($1\text{--}1,5\text{ км}^2$) массивам рибекитовых и эгирин-рибекитовых гранитоидов. Основные запасы ниобий-танталовых руд связаны с кварц-альбит-микроклиновыми метасоматитами (квальмитами), наследующими форму замещающего интрузива и характеризующимися значительной вертикальной протяженностью (Улуг-Танзекское месторождение). Наиболее богатые руды приурочены к существенно альбитовым метасоматитам (альбититам), образующим линзовидные тела в эндоконтактных частях массивов (Зашихинское месторождение). Оруденение в обоих случаях тонковкрапленное, распределено относительно равномерно. Главные рудные минералы представлены колумбитом, пирохлором и цирконом.

Редкоземельно-ниобий-танталовые месторождения в щелочных метасоматитах зон региональных разломов (Катугинское в Читинской области) не обнаруживают признаков связи с магматическими образованиями, но формируются в зонах крупных разломов непосредственно вслед за развитием регионального метаморфизма амфиболитовой фации. Рудоносные кварц-альбит-микроклиновые (с арфведсонитом, биотитом и другими минералами) метасоматиты возникли за счет метаморфических толщ и слагают согласную с залеганием последних пластообразно-линзовидную залежь. Основные рудные минералы представлены танталсодержащим пирохлором, цирконом, гагаринитом и редкоземельным флюоритом.

Танталовые месторождения в литий-фтористых гранитах. Танталоносные граниты представляют собой небольшие ($0,5\text{--}1,5\text{ км}^2$) интрузии своеобразных мелко-среднезернистых, часто амазонитовых гранитов, обогащенных альбитом, топазом, литиевыми слюдами и содержащих характерный «горошковидный» кварц. Танталовое оруденение располагается в апикальных (купольных) частях интрузивов, содержание Ta_2O_5 в рудах колеблется от 0,01 до 0,04 %. Вертикальный размах оруденения обычно не превышает первых десятков метров. Рудные тела, выделяемые по данным опробования, имеют форму пологих линзообразных залежей, ориентированных субпараллельно контактовым поверхностям куполов; руды вкрапленные и прожилково-вкрапленные. Главные рудные минералы представлены танталит-колумбитом и микролитом (Орловское и Этыкинское месторождения в Читинской области).

Литий-танталовое месторождение в сподуменовых гранитах (Алахинское в Горном Алтае) выявлено в 1989 г. и является новым потенциально перспективным промышленным типом. Редкометалльное оруденение приурочено к апикальной части небольшого ($\sim 0,4\text{ км}^2$) массива сподуменовых гранитов и слагает пологую купольную залежь. Танталовая минерализация ассоциирует со сподуменом и представлена тонковкрапленными танталитом и микролитом. Среднее содержание Ta_2O_5 в руде 0,012 %, Li_2O – 0,71 %. С глубиной литий-танталовые руды постепенно сменяются бедными (0,3–0,4 % Li_2O) литиевыми рудами со сподуменом.

Танталовые месторождения в пегматитах (с Li, Cs, Be) являются ведущими в мировой сырьевой базе тантала.

Пегматитовые месторождения распространены в ряде металлогенических провинций России и за рубежом. Наиболее крупные и богатые месторождения чаще всего имеют докембрийский возраст и размещаются в большинстве случаев на окраинах древних платформ и щитов.

Поллуцит-сподумен-танталитовые пегматиты представляют наиболее распространенный в мире тип промышленных редкометалльных месторождений высокой степени комплексности (с Sn, Li, Cs, Be). На эти пегматиты и связанные с ними коры выветривания приходится основная мировая добыча тантала; содержание Ta_2O_5 достигает 0,02–0,03 %, а в отдельных зонах до 0,1 % при соотношении Nb/Ta в среднем 1–3 (до 6). Ме-

сторождения обычно представлены сериями пологозалегающих тел с этажным расположением по вертикали, но изредка встречаются аналогичные по составу пегматитовые тела в виде зональных, полнодифференцированных штоков или трубок. Основные рудные минералы представлены танталитом, танталит-колумбитом, микролитом, сподуменом, поллуцитом, бериллом.

На отдельных месторождениях проявлена вертикальная зональность которая выражена в возрастании с глубиной концентрации лития и снижении – тантала, рубидия и цезия.

Подсчет запасов пегматитовых месторождений обычно ведется в геологических границах пегматитовых тел.

Месторождения редких металлов в корях выветривания формируются в результате гипергенного преобразования коренных руд и пород с повышенными концентрациями ниобия, тантала и редких земель. Коры выветривания подразделяются на остаточные и перемещенные.

Рудоносные остаточные коры формируются в следующих геологических условиях:

1) по карбонатитам в массивах ультраосновных щелочных пород; 2) по карбонатитам и щелочным метасоматитам в зонах региональных разломов; 3) по пегматитам.

Ниобиевые и ниобий-редкоземельные месторождения в корях выветривания карбонатитов в массивах УЩК характеризуются пласто-линзовидной формой и имеют значительные размеры. В зависимости от интенсивности процессов корообразования главные рудные минералы представлены колумбитом и пирохлором – в корях гидрослюдистого профиля (Белозиминское месторождение) или вторичными пирохлорами (стронциопирохлор, бариопирохлор) и редкоземельными фосфатами (монацит, иногда флоренсит и др.) – в корях латеритного профиля (месторождения Чуктуконское в России и Араша в Бразилии). Латеритные коры выветривания характеризуются значительно более высокими содержаниями ниобия (до 3 % Nb_2O_5), более крупными запасами ниобиевых руд и за рубежом являются ведущим источником ниобиевого сырья.

Ниобиевые месторождения в корях выветривания карбонатитов и щелочных метасоматитов зон региональных разломов (Татарское в Красноярском крае). Промышленное ниобиевое оруденение связано с «зернистыми» корами выветривания (гидрослюдистого профиля), развивающимися по крутопадающим линейным зонам, сложенным линзо-, жиллообразными карбонатитами и щелочными метасоматитами с убогим ниобиевым оруденением. Рудные тела наследуют форму и размеры первичных руд, но содержание полезных компонентов в них в 2–4 раза выше. Рудные залежи в корях выветривания характеризуются лентообразной формой и значительной протяженностью по простиранию (до 2000 м при мощности до 100 м). Полезные минералы представлены пирохлором, колумбитом и апатитом. Содержание Nb_2O_5 в рудах составляют 0,4–0,75 %, по запасам месторождение мелкое.

Танталовые месторождения в корях выветривания пегматитов (Липовый Лог в России, Назарену в Бразилии, Гринбушес в Австралии). Рудные тела представлены линзо-, пластообразными залежами, наследующими форму пегматитовых тел. Полезные минералы – танталит, колумбит-танталит, берилл, касситерит. Содержание Ta_2O_5 0,004–0,03 % (до 0,1 %).

Месторождения в переотложенных, эпигенетически измененных корях выветривания карбонатитов являются комплексными редкоземельно-ниобиевыми (с Y и Sc) и характеризуют новый потенциально-промышленный тип (Томторское месторождение в Республике Саха (Якутия)).

Рудное тело имеет пластообразную форму с размерами 2600×1700 м при средней

мощности 10 м. Рудный пласт представляет собой чередование прослоев богатых пироксид-монацит-крандаллитовых и обедненных каолинит-крандаллитовых руд. Главные полезные минералы – монацит и стронцио-, барио-, плумбопироксиды с реликтами пироксидов обычного состава. Руды характеризуются уникально высокими содержаниями полезных компонентов (Nb_2O_5 4–8 %, TR_2O_3 6–12 %, Y_2O_3 0,5–0,65 %, Sc_2O_3 0,05 %), но являются тонкодисперсными и труднообогатимыми.

Генезис месторождения сложный. Наиболее обоснованы следующие две концепции.

Первая – осадочно-россыпная – предполагает, что богатые руды сформированы в результате переотложения рудоносных кор выветривания в мелких озерах, образующихся при усадке карбонатитов в массивах ультраосновных щелочных пород. Вторая концепция – эпигенетическая – предполагает проявленность эпигенетических процессов, приведших к выносу из кор выветривания значительных количеств Fe и Mn и, вследствие этого, обогащению остаточного продукта ниобиевыми и редкоземельными минералами. Наиболее вероятно совместное проявление обоих отмеченных процессов.

К особому – полигенному – промышленному типу относится уникальное по запасам редких земель ниобий-редкоземельно-железорудное месторождение Байюнь-Обо (Китай). Ниобий-редкоземельная минерализация установлена в полосе широтного простирания длиной 16 км и шириной 3 км. Редкометалльное оруденение приурочено к пластообразным залежам железных руд, залегающим среди доломитов позднепротерозойско-раннепалеозойского возраста. В пределах месторождения развиты жильные тела карбонатитов, обогащенных редкоземельными элементами (2–3,5 % TR_2O_3), интрузивными габброидами, щелочных пород и гранитоидов.

Основные полезные минералы представлены магнетитом, гематитом, а также тонко- и мелкокристаллическими монацитом, бастнезитом, пироксидом, эцинитом и др. Содержание железа в богатых рудах до 45 % и более, редких земель от 5,7 до 6,7 % TR_2O_3 , ниобия 0,126–0,14 % Nb_2O_5 . Запасы железа составляют 470 млн. т, TR_2O_3 – 40,1 млн. т, Nb_2O_5 – более 1 млн. т.

Генезис месторождения сложный. Наиболее обоснована точка зрения о наложении ниобий-редкоземельной минерализации, связанной с карбонатитами, на железные руды осадочно-метаморфогенного происхождения.

Еще одним важным источником получения иттриевых элементов в Китае являются так называемые ионные руды, развитые в корках выветривания по гранитам, сланцам, амфиболитам.

Кроме отмеченных типов месторождений следует указать следующие, которые разрабатывались в СССР:

цирконий-ниобиевый в альбититах, карбонатитах и пегматитах, связанных с массивами нефелиновых сиенитов (Вишневогорское, Урал);

иттриевый в кварц-хлоритовых метасоматитах (Кутессай-II, Киргизия); скандий-редкоземельно-урановый органогенно-осадочный (Меловое, Казахстан).

В настоящее время эксплуатация этих месторождений прекращена вследствие отработанности большей части запасов.

II. Группировка месторождений по сложности геологического строения для целей разведки

6. По размерам и форме рудных тел, изменчивости их мощности, внутреннего строения и особенностям распределения оксидов ниобия, тантала и редкоземельных

элементов месторождения этих металлов соответствуют 1-, 2- и 3-й группам «Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых», утвержденной приказом МПР России от 11 декабря 2006 г. № 278.

К 1-й группе относятся месторождения (участки) простого геологического строения с рудными телами, представленными:

весьма выдержанными пластообразными лопаритоносными рудными телами большой протяженности ($n \cdot 1000$ м) с равномерным распределением оруденения (Ловозерское месторождение);

крупными ($1,8 \times 0,8$ км) телами штокообразной формы в массивах гранитов щелочного ряда с равномерным распределением оруденения (Улуг-Танзекское месторождение);

выдержанными по простиранию и по мощности пластами глин со скоплениями апатитизированного костного детрита рыб с ураном, редкими землями, стронцием и скандием (месторождение Меловое).

Ко 2-й группе относятся месторождения (участки) сложного геологического строения, представленные крупными ($n \cdot 100$ м по простиранию) линейно-вытянутыми или дугообразной формы рудными зонами карбонатитового типа (коренные руды Белозиминского месторождения), крупными ($((n \cdot 100 - n \cdot 1000) \times n \cdot 100$ м)) пластообразными залежами в остаточных и переотложенных корах выветривания карбонатитов (Белозиминское, Томторское месторождения); линзовидными залежами в редкометалльных гранитах и апогнейсовых метасоматитах (Орловское, Этыкинское, Катугинское месторождения) или плитообразными жилами пегматитового типа большой протяженности (1–2 км), значительной мощности, сложной морфологии или с неравномерным распределением полезных компонентов.

К 3-й группе относятся месторождения (участки) очень сложного геологического строения, представленные крупными и средними по размерам жилами и жильными сериями пегматитов (Белореченское, Гольцовое, Вишняковское месторождения), мелкими ленто- и линзообразными залежами в корах выветривания (Татарское месторождение), а также жило- и трубообразными залежами иттриевоземельных руд с неравномерным распределением оксидов ниобия, тантала и редкоземельных металлов (Кутессайское).

Месторождения ниобиевых, танталовых и редкоземельных руд 4-й группы классификации самостоятельного промышленного значения в настоящее время в России не имеют.

7. Принадлежность месторождения к той или иной группе устанавливается по степени сложности геологического строения основных рудных тел, включающих не менее 70 % общих запасов месторождения.

8. При отнесении месторождения к той или иной группе в ряде случаев могут использоваться количественные характеристики изменчивости основных свойств оруденения (см. приложение).

III. Изучение геологического строения месторождений и вещественного состава руд

9. По разведанному месторождению необходимо иметь топографическую основу, масштаб которой соответствовал бы его размерам, особенностям геологического строения и рельефу местности. Топографические карты и планы на месторождениях редкометалльных руд обычно составляются в масштабах 1:1000–1:5000. Все разведочные и эксплуатационные выработки (канавы, шурфы, шахты, штольни, скважины), профили де-

тальных геофизических наблюдений, а также естественные обнажения рудных тел и минерализованных зон должны быть инструментально привязаны. Подземные горные выработки и скважины наносятся на планы по данным маркшейдерской съемки. Маркшейдерские планы горизонтов горных работ обычно составляются в масштабах 1:200–1:500, сводные планы – в масштабе не мельче 1:1000. Для скважин должны быть вычислены координаты точек пересечения ими кровли и подошвы рудного тела и построены продолжения их стволов на плоскости планов и разрезов.

10. Геологическое строение месторождения должно быть детально изучено и отображено на геологической карте масштаба 1:1000–1:10 000 (в зависимости от размеров и сложности месторождения), геологических разрезах, планах, проекциях, а в необходимых случаях – на блок-диаграммах и моделях. Геологические и геофизические материалы по месторождению должны давать представление о размерах и форме рудных тел или минерализованных зон, условиях их залегания, внутреннем строении и сплошности (степени рудонасыщенности минерализованных зон), характере выклинивания рудных тел, особенностях изменения вмещающих пород и взаимоотношениях рудных тел с вмещающими породами, складчатыми структурами и тектоническими нарушениями в степени, необходимой и достаточной для обоснования подсчета запасов. Следует также обосновать геологические границы месторождения и поисковые критерии, определяющие местоположение перспективных участков, в пределах которых оценены прогнозные ресурсы категории Р^{*}.

11. Выходы на поверхность и приповерхностные части рудных тел и минерализованных зон должны быть изучены горными выработками и неглубокими скважинами с применением геофизических и геохимических методов и опробованы с детальностью, позволяющей установить морфологию и условия залегания рудных тел, глубину развития и строение коры выветривания (характер изменений рудных минералов в условиях гипергенеза), радиоактивность руд, особенности изменения вещественного состава и технологических свойств руд, содержаний основных компонентов, и провести подсчет запасов раздельно по промышленным (технологическим) типам.

12. Разведка месторождений на глубину проводится скважинами в сочетании с горными выработками (месторождений очень сложного строения – горными выработками) с использованием геофизических методов исследований – наземных, в скважинах и горных выработках.

Методика разведки – соотношение объемов горных работ и бурения, виды горных выработок и способы бурения, геометрия и плотность разведочной сети, методы и способы опробования – должна обеспечивать возможность подсчета запасов на разведанном месторождении по категориям, соответствующим группе сложности его геологического строения. Она определяется исходя из геологических особенностей рудных тел с учетом возможностей горных, буровых, геофизических средств разведки, а также опыта разведки и разработки месторождений аналогичного типа.

При выборе оптимального варианта разведки следует учитывать степень изменчивости содержаний Nb₂O₅, Ta₂O₅, TR₂O₃, характер пространственного распределения ниобиевых, танталовых и редкоземельных минералов, текстурно-структурные особен-

* По району месторождения и рудному полю представляются геологическая карта и карта полезных ископаемых в масштабе 1:25 000–1:50 000 с соответствующими разрезами. Указанные материалы должны отражать размещение рудоконтролирующих структур и рудовмещающих комплексов пород, месторождений и рудопоявлений района, а также участков, на которых оценены прогнозные ресурсы ниобиевых, танталовых и редкоземельных руд. Результаты проведенных в районе геофизических исследований следует использовать при составлении геологических карт и разрезов к ним и отражать на сводных планах интерпретации геофизических аномалий в масштабе представляемых карт.

ности руд, а также возможное избирательное истирание керна при бурении и выкрашивание рудных минералов при отборе проб в горных выработках. Следует учитывать также сравнительные технико-экономические показатели и сроки выполнения работ по различным вариантам разведки.

13. По скважинам колонкового бурения должен быть получен максимальный выход керна хорошей сохранности в объеме, позволяющем выяснить с необходимой полнотой особенности залегания рудных тел и вмещающих пород, их мощности, внутреннее строение рудных тел, характер околорудных изменений, распределение природных разновидностей руд, их текстуры и структуры и обеспечить представительность материала для опробования.

Практикой геологоразведочных работ установлено, что выход керна для этих целей должен быть не менее 70 % по каждому рейсу бурения. Достоверность определения ли-нейного выхода керна следует систематически контролировать весовым или объемным способом. Величина представительного выхода керна для определения содержаний Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TR_2O_3 и мощностей рудных интервалов должна быть подтверждена исследованиями возможности его избирательного истирания. Для этого необходимо по основным типам руд сопоставить результаты опробования керна и шлама (по интервалам с их раз-личным выходом) с данными опробования контрольных горных выработок, скважин ударного и шарошечного бурения, а также колонковых скважин, пробуренных эжектор-ными и другими снарядами с призабойной циркуляцией промывочной жидкости. При низком выходе керна или избирательном его истирании, существенно искажающем ре-зультаты опробования, следует применять другие технические средства разведки. При разведке месторождений, сложенных рыхлыми разновидностями руд (например, руды кор выветривания карбонатитов), следует применять специальную технологию бурения, способствующую повышению выхода керна (бурение без промывки, укороченными рейсами, применение специальных промывочных жидкостей и т.п.).

Для повышения достоверности и информативности бурения необходимо использо-вать методы геофизических исследований в скважинах, рациональный комплекс кото-рых определяется исходя из поставленных задач, конкретных геолого-геофизических условий месторождения и современных возможностей геофизических методов. Ком-плекс каротажа, эффективный для выделения рудных интервалов и установления их па-раметров, должен выполняться во всех скважинах, пробуренных на месторождении.

В вертикальных скважинах глубиной более 100 м и во всех наклонных, включая подземные, не более чем через каждые 20 м должны быть определены и подтверждены контрольными замерами азимутальные и зенитные углы их стволов. Результаты этих измерений необходимо учитывать при построении геологических разрезов, погоризонт-ных планов и расчете мощностей рудных интервалов. При наличии подсечений стволов скважин горными выработками результаты замеров проверяются данными маркшейдер-ской привязки. Для скважин необходимо обеспечить пересечение ими рудных тел под углами не менее 30° .

Для пересечения крутопадающих рудных тел под большими углами целесообразно применять искусственное искривление скважин. С целью повышения эффективности разведки следует осуществлять бурение многозабойных скважин, а при наличии гори-зонтов горных работ – вееров подземных скважин. Бурение по руде целесообразно про-изводить одним диаметром.

14. Горные выработки являются основным средством детального изучения усло-вий залегания, морфологии, внутреннего строения рудных тел, их сплошности, веществ-

венного состава руд, характера распределения основных компонентов, контроля данных бурения, геофизических исследований а также служат для отбора технологических проб. На месторождениях с прерывистым распределением оруденения определяется степень рудонасыщенности, ее изменчивость, типичные формы и характерные размеры участков кондиционных руд для оценки возможности их селективной выемки.

Сплошность рудных тел и изменчивость оруденения по их простиранию и падению должны быть изучены в достаточном объеме на представительных участках: по мало-мощным рудным телам жильного типа – непрерывным прослеживанием штреками и восстающими, а по мощным рудным телам и штокверкам – пересечением ортами, квершлагами, подземными горизонтальными скважинами.

Одно из важнейших назначений горных выработок – установление степени избирательного истирания керна при бурении скважин с целью выяснения возможности использования данных скважинного опробования и результатов геофизических исследований для геологических построений и подсчета запасов. Горные выработки следует проходить на участках детализации, а также на горизонтах месторождения, намеченных к первоочередной отработке.

15. Расположение разведочных выработок и расстояния между ними должны быть определены для каждого структурно-морфологического типа рудных тел с учетом их размеров, особенностей геологического строения и характера распределения полезных компонентов.

Приведенные в табл. 4 обобщенные сведения о плотности сетей, применявшихся при разведке месторождений редкометалльных руд в СССР, могут учитываться при проектировании геологоразведочных работ, но их нельзя рассматривать как обязательные. Для каждого месторождения на основании изучения участков детализации и тщательного анализа всех имеющихся геологических, геофизических и эксплуатационных материалов по данному или аналогичным месторождениям обосновываются наиболее рациональные геометрия и плотность сети разведочных выработок.

16. Для подтверждения достоверности запасов отдельные участки месторождения должны быть разведаны более детально. Эти участки следует изучать и опробовать по более плотной разведочной сети по сравнению с принятой на остальной части месторождения. Запасы на таких участках месторождений 1-й и 2-й групп должны быть разведаны по категориям А+В и В (соответственно), а на месторождениях 3-й группы – по категории С₁. При этом сеть разведочных выработок на участках детализации месторождений 3-й группы целесообразно сгущать, как правило, не менее чем в 2 раза по сравнению с принятой для категории С₁.

При использовании интерполяционных методов подсчета запасов (геостатистика, метод обратных расстояний и др.) на участках детализации необходимо обеспечить плотность разведочных пересечений, достаточную для обоснования оптимальных интерполяционных формул. Участки детализации должны отражать особенности условий залегания и форму рудных тел, вмещающих основные запасы месторождения, а также преобладающее качество руд. По возможности они располагаются в контуре запасов, подлежащих первоочередной отработке. В тех случаях, когда участки, намеченные к первоочередной отработке, не характерны для всего месторождения по особенностям геологического строения, качеству руд и горно-геологическим условиям, должны быть детально изучены также участки, удовлетворяющие этому требованию. Число и размеры участков детализации на месторождениях определяются в каждом отдельном случае недропользователем.

Для месторождений с прерывистым оруденением, оценка запасов которых произ-

водится без геометризации конкретных рудных тел, в обобщенном контуре, с использованием коэффициентов рудоносности, на основании определения пространственного положения, типичных форм и размеров участков кондиционных руд, а также распределения запасов по мощности рудных интервалов должна быть оценена возможность их селективной выемки.

Таблица 4
Сведения о плотности сетей разведочных выработок, применявшихся при разведке месторождений
ниобиевых, танталовых и редкоземельных руд стран СНГ

Группа месторождений	Характеристики рудных тел	Виды выработок	Расстояния между пересечениями рудных тел выработками для категорий запасов, (в м)					
			А		В		С ₁	
			по простиранию	по падению	по простиранию	по падению	по простиранию	по падению
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-я	Весьма выдержанные лопари-тоносные «пласты» большой протяженности с равномерным распределением оруденения	Скважины	250	100	500	200	1000	400
	Крупные рудные тела штокообразной формы в массивах щелочных гранитов с равномерным распределением оруденения	«	100	50	200	100	200	200
2-я	Крупные линейно-вытянутые или дугообразной формы рудные зоны карбонатитового типа, метасоматические залежи в редкометалльных гранитах и апогнейсовых метасоматитах большой протяженности (1–3 км), значительной мощности, сложной морфологии или с неравномерным распределением Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , TR ₂ O ₃ , крупные пластообразные тела в корях выветривания карбонатитов	«	–	–	50–100	50–100	100–200	100–200
	Плитообразные жилы пегматитового типа большой протяженности, значительной мощности, сложной морфологии или с неравномерным распределением Ta ₂ O ₅	Штольни, штреки	–	–	Непрерывное прослеживание	40–60	–	–
		Орты, расщелины	–	–	40–60	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Вос- стающие	—	—	80– 120	Непре- рыв- ное про- сле- жива- ние	—	—
		Скважи- ны	—	—	100	50	100– 200	50–100
3- я	Средние по размерам жилы и жильные системы пегматитового типа, мелкие ленто- и линзооб- разные залежи в корях выветри- вания карбонатитов	Штоль- ни, штре- ки	—	—	—	—	Непре- рыв- ное про- сле- жива- ние	20–30
		Орты, рассечки	—	—	—	—	20–40	—
		Вос- стающие	—	—	—	—	60–80	Непре- рывное просле- жива- ние
		Скважи- ны	—	—	—	—	50– 100	10–50
4- я*	Мелкие по размерам жилы и жильные системы или жило-, линзо- и трубообразные залежи танталовых руд с невыдержан- ной мощностью и весьма нерав- номерным распределением Ta ₂ O ₅	Штреки	—	—	—	—	Непре- рыв- ное про- сле- жива- ние	20–30
		Орты	—	—	—	—	20	—
		Вос- стающие	—	—	—	—	Не менее одного пересечения по каждому телу	
		Скважи- ны	—	—	—	—	25	12,5–25

* Используются сведения о плотности разведочной сети для небольших рудных тел исключительно сложного строения и прерывистым распределением Ta₂O₅.

П р и м е ч а н и е. На оцененных месторождениях разведочная сеть для категории С₂ по сравнению с сетью для категории С₁ разрежается в 2–4 раза в зависимости от сложности геологического строения месторождения.

Полученная на участках детализации геологическая информация используется для подтверждения группы сложности месторождения, установления соответствия принятой методики и выбранных технических средств разведки особенностям его геологического строения, для оценки достоверности результатов опробования и подсчетных параметров, принятых при подсчете запасов на остальной части месторождения, а также условий разработки месторождений в целом. На разрабатываемых месторождениях для этих целей используются данные эксплуатационной разведки и разработки.

17. Все разведочные выработки и выходы рудных тел или зон на поверхность должны быть задокументированы по типовым формам. Результаты опробования выносятся на первичную документацию и сверяются с геологическим описанием. Полнота и качество первичной документации, соответствие ее геологическим особенностям месторождения, правильность определения пространственного положения структурных элементов, составления зарисовок и их описаний должны систематически контролироваться сличением с натурой компетентными комиссиями. Следует также оценивать качество геологического и геофизического опробования (выдержанность сечения и массы проб, соответствие их положения особенностям геологического строения участка, полноту и непрерывность отбора проб, наличие и результаты контрольного опробования).

18. Для изучения качества полезного ископаемого, оконтуривания рудных тел и подсчета запасов все рудные интервалы, вскрытые разведочными выработками или установленные в естественных обнажениях, должны быть опробованы.

19. Выбор методов (геологических, геофизических) и способов опробования производится на ранних стадиях оценочных и разведочных работ, исходя из конкретных геологических особенностей месторождения, физических свойств полезного ископаемого и вмещающих пород, и применяемых технических средств разведки. На месторождениях ниобиевых, танталовых и редкоземельных руд при соответствующем обосновании целесообразно применение ядерно-геофизических методов в качестве рядового опробования*. Применение геофизических методов опробования и использование их результатов при подсчете запасов регламентируется соответствующими нормативно-методическими документами.

Принятые метод и способ опробования должны обеспечивать наибольшую достоверность результатов при достаточной производительности и экономичности. В случае применения нескольких способов опробования их необходимо сопоставить по точности результатов и достоверности. При выборе геологических способов опробования (керновый, бороздовый, задиrkовый и др.), определении качества отбора и обработки проб, оценке достоверности методов опробования следует руководствоваться соответствующими нормативно-методическими документами.

Для сокращения нерациональных затрат труда и средств на отбор и обработку проб рекомендуется интервалы, подлежащие опробованию, предварительно наметить по данным каротажа или замерам ядерно-геофизическими, магнитным и другими методами (на пегматитовых месторождениях, приуроченных к основным породам, мощность пегматитовых тел надежно определяется по данным плотностного гамма-гамма каротажа).

20. Опробование разведочных сечений следует производить с соблюдением следующих условий:

* Возможность использования результатов геофизического опробования для подсчета запасов, а также возможность внедрения в практику опробования новых геофизических методов и методик рассматривается экспертно-техническим советом (ЭТС) уполномоченного экспертного органа после их одобрения НСАМ или другими компетентными советами.

сеть опробования должна быть выдержанной, плотность ее определяется геологическими особенностями изучаемых участков месторождения и обычно устанавливается исходя из опыта разведки месторождений-аналогов или обосновывается на новых объектах экспериментальным путем. Пробы необходимо отбирать в направлении максимальной изменчивости оруденения; в случае пересечения рудных тел разведочными выработками (в особенности скважинами) под острым углом к направлению максимальной изменчивости (если при этом возникают сомнения в представительности опробования) контрольными работами или сопоставлением должна быть доказана возможность использования в подсчете запасов результатов опробования этих сечений;

опробование следует проводить непрерывно, на полную мощность рудного тела с выходом во вмещающие породы на величину, превышающую мощность пустого или некондиционного прослоя, включаемого в соответствии с условиями в промышленный контур: для рудных тел без видимых геологических границ – во всех разведочных сечениях, а для рудных тел с четкими геологическими границами – по разреженной сети выработок. В канавах, шурфах, траншеях кроме коренных выходов руд должны быть опробованы и продукты их выветривания;

природные разновидности руд и минерализованных пород должны быть опробованы отдельно – секциями, длина каждой секции (рядовой пробы) определяется внутренним строением рудного тела, изменчивостью вещественного состава, текстурно-структурных особенностей, физико-механических и других свойств руд, а в скважинах – также длиной рейса. Она не должна превышать установленные условиями минимальную мощность для выделения типов или сортов руд, а также максимальную мощность внутренних пустых и некондиционных прослоев, включенных в контуры балансовых руд.

Способ отбора проб в буровых скважинах (керновый, шламовый) зависит от используемого вида и качества бурения. При этом интервалы с разным выходом керна (шлама) опробуются отдельно. При наличии избирательного истирания керна опробованию подвергается как керна, так и измельченные продукты бурения (шлам, пыль и др.); мелкие продукты отбираются в самостоятельную пробу с того же интервала, что и керновая проба, обрабатываются и анализируются отдельно. При весьма неравномерном распределении рудных минералов деление керна при опробовании не производится. Следует также учитывать, что на пегматитовых месторождениях тантала источником систематических ошибок в определении содержаний Ta_2O_5 часто является неrepresentatивность проб из-за недостаточной массы керна при алмазном бурении, а при крупных выделениях и гнездах хрупкого танталита (воджинита, микролита и др.) часто происходит избирательное выкрашивание минералов, что приводит к обеднению проб керна и обогащению бурового шлама.

В горных выработках, пересекающих рудное тело на всю мощность, и в восстающих опробование должно проводиться по двум стенкам, в выработках, пройденных по простиранию рудного тела, – в забоях. Расстояние между опробуемыми забоями в прослеживающих выработках обычно не превышает 1–2 м (увеличение шага опробования должно быть подтверждено экспериментальными данными). В горизонтальных горных выработках при крутом залегании рудных тел все пробы размещаются на постоянной, заранее определенной высоте. Принятые параметры проб необходимо обосновать экспериментальными работами. Должны быть проведены работы по изучению возможного выкрашивания рудных минералов при принятом для горных выработок способе опробования.

Результаты геологического и геофизического опробования скважин и горных выработок следует использовать в качестве основы для оценки неравномерности оруденения в естественном залегании и прогнозирования показателей радиометрического обогащения. При этом для прогнозирования результатов крупнопорционной сортировки целесообразно принять постоянным шаг опробования при длине каждой секции (рядовой пробы), кратной 1 м. Показатели радиометрической сепарации прогнозируются по результатам дифференциальной интерпретации геофизических данных при линейных размерах пробы, соответствующих куску максимальной крупности 100–200 мм. Оценка контрастности оруденения выполняется, руководствуясь соответствующими методическими документами.

21. Качество опробования по каждому методу и способу и по основным разновидностям руд необходимо систематически контролировать, оценивая точность и достоверность результатов. Следует своевременно проверять положение проб относительно элементов геологического строения, надежность оконтуривания рудных тел по мощности, выдержанности принятых параметров проб и соответствие фактической массы пробы расчетной, исходя из принятого сечения борозды или фактического диаметра и выхода керна (отклонения не должны превышать $\pm 10\text{--}20\%$ с учетом изменчивости плотности руды).

Точность бороздового опробования следует контролировать сопряженными бороздами того же сечения, кернового опробования – отбором проб из вторых половинок керна.

При геофизическом опробовании в естественном залегании контролируются стабильность работы аппаратуры и воспроизводимость метода при одинаковых условиях рядовых и контрольных измерений. Достоверность геофизического опробования определяется сопоставлением данных геологического и геофизического опробования при высоком выходе керна по опорным интервалам, для которых доказано отсутствие его избирательного истирания.

В случае выявления недостатков, влияющих на точность опробования, следует производить переопробование (или повторный каротаж) рудного интервала.

Достоверность принятых методов и способов опробования контролируется более представительным способом, как правило валовым, руководствуясь соответствующими методическими документами. Для этой цели необходимо также использовать данные технологических проб, валовых проб, отобранных для определения объемной массы в целиках, и результаты отработки месторождения. На пегматитовых месторождениях проверка данных бурения требует повышенного, против обычного, числа восстающих, проходимых из подземных горных выработок или глубоких шурфов.

Объем контрольного опробования должен быть достаточным для статистической обработки результатов и обоснованных выводов об отсутствии или наличии систематических ошибок, а в случае необходимости – и для введения поправочных коэффициентов.

22. Обработка проб производится по схемам, разработанным для каждого месторождения или принятым по аналогии с однотипными месторождениями. Основные и контрольные пробы обрабатываются по одной схеме.

Качество обработки должно систематически контролироваться по всем операциям в части обоснованности коэффициента K и соблюдения схемы обработки. При обработке проб с резко различающимися содержаниями ниобия, тантала и редких земель необходимо регулярно контролировать чистоту поверхностей дробильного оборудования.

Обработка контрольных крупнообъемных проб производится по специально со-

ставленным программам.

23. Химический состав руд должен изучаться с полнотой, обеспечивающей выявление всех основных, попутных полезных компонентов и вредных примесей. Содержания их в руде определяются анализами проб химическими, спектральными, физическими или другими методами, установленными государственными стандартами или утвержденными Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) и Научным советом по методам минералогических исследований (НСОММИ).

Изучение в рудах попутных компонентов производится в соответствии с «Рекомендациями по комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов», утвержденными МПР России в установленном порядке.

Все рядовые пробы анализируются на основные компоненты. Содержание лопарита в лопаритовых рудах определяется также в рядовых пробах. Попутные полезные компоненты, содержание которых не учитывается при оконтуривании рудных тел по мощности, и вредные примеси, а также состав лопарита в лопаритовых рудах определяются обычно по групповым пробам.

Порядок объединения рядовых проб в групповые, их размещение и общее количество должны обеспечивать равномерное опробование основных разновидностей руд на попутные компоненты и вредные примеси и выяснение закономерностей изменения их содержаний по простиранию и падению рудных тел.

Для выяснения степени изменения первичных руд в зоне гипергенеза и установления границы коры выветривания должны выполняться фазовые анализы.

24. Качество анализов проб необходимо систематически проверять, а результаты контроля своевременно обрабатывать в соответствии с методическими указаниями НСАМ, НСОММИ и руководствуясь ОСТ 41-08-272-04 «Управление качеством аналитических работ. Методы геологического контроля качества аналитических работ», утвержденным ВИМС* (протокол № 88 от 16 ноября 2004 г.). Геологический контроль анализов проб следует осуществлять независимо от лабораторного контроля в течение всего периода разведки месторождения. Контролю подлежат результаты анализов на все основные, попутные компоненты и вредные примеси.

25. Для определения величин случайных погрешностей необходимо проводить внутренний контроль путем анализа зашифрованных контрольных проб, отобранных из дубликатов аналитических проб, в той же лаборатории, которая выполняет основные анализы, не позднее следующего квартала.

Для выявления и оценки возможных систематических погрешностей должен осуществляться внешний контроль в лаборатории, имеющей статус контрольной. На внешний контроль направляются дубликаты аналитических проб, хранящиеся в основной лаборатории и прошедшие внутренний контроль. При наличии стандартных образцов состава (СОС), аналогичных исследуемым пробам, внешний контроль следует осуществлять, включая их в зашифрованном виде в партию проб, которые сдаются на анализ в основную лабораторию.

Пробы, направляемые на внешний контроль, должны характеризовать все разновидности руд месторождений и классы содержаний. В обязательном порядке на внутренний контроль направляются все пробы, показавшие аномально высокие содержания анализируемых компонентов.

26. Объем внутреннего и внешнего контроля должен обеспечить представитель-

* Федеральный научно-методический центр лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России (ФНМЦ ВИМС).

ность выборки по каждому классу содержаний и периоду выполнения анализов (квартал, полугодие, год).

При выделении классов следует учитывать требования кондиций для подсчета запасов. В случае большого числа анализируемых проб (2000 и более в год) на контрольные анализы направляется 5 % от их общего количества, при меньшем числе проб по каждому выделенному классу содержаний должно быть выполнено не менее 30 контрольных анализов за контролируемый период.

27. Обработка данных внешнего и внутреннего контроля по каждому классу содержаний производится по периодам (квартал, полугодие, год), отдельно по каждому методу анализа и лаборатории, выполняющей основные анализы. Оценка систематических расхождений по результатам анализа СОС выполняется в соответствии с методическими указаниями НСАМ по статистической обработке аналитических данных. Относительная среднеквадратическая погрешность, определенная по результатам внутреннего геологического контроля, не должна превышать значений, указанных в табл. 5. В противном случае результаты основных анализов для данного класса содержаний и периода работы лаборатории бракуются и все пробы подлежат повторному анализу с выполнением внутреннего геологического контроля. Одновременно основной лабораторией должны быть выяснены причины брака и приняты меры по его устранению.

28. При выявлении по данным внешнего контроля систематических расхождений между результатами анализов основной и контролирующей лабораторий проводится арбитражный контроль. Этот контроль выполняется в лаборатории, имеющей статус арбитражной. На арбитражный контроль направляются хранящиеся в лаборатории аналитические дубликаты рядовых проб (в исключительных случаях – остатки аналитических проб), по которым имеются результаты рядовых и внешних контрольных анализов. Контролю подлежат 30–40 проб по каждому классу содержаний, по которому выявлены систематические расхождения. При наличии СОС, аналогичных исследуемым пробам, их также следует включать в зашифрованном виде в партию проб, сдаваемых на арбитраж. Для каждого СОС должно быть получено 10–15 результатов контрольных анализов.

Таблица 5

Предельно допустимые относительные среднеквадратические погрешности анализов по классам содержаний

Компонент	Класс содержаний компонентов в руде*, %	Предельно допустимая относительная среднеквадратическая погрешность, %	Компонент	Класс содержаний компонентов в руде*, %	Предельно допустимая относительная среднеквадратическая погрешность, %
1	2	3	4	5	6
Nb ₂ O ₅	1–10	9	Li ₂ O	0,2–0,5	13
	0,5–1	11		0,1–0,2	17
	0,2–0,5	13		0,05–0,1	22
	0,1–0,2	16		0,01–0,05	30
	0,05–0,1	20	Rb ₂ O, Cs ₂ O	0,2–0,5	17
	0,02–0,05	23		0,1–0,2	22
	<0,02	30		0,05–0,1	25
Ta ₂ O ₅	0,1–0,5	12		0,01–0,05	30
	0,05–0,1	17	P ₂ O ₅	20–30	2
	0,02–0,05	22		10–20	3,5

1	2	3	4	5	6
	0,01–0,02	25	Zr ₂ O	5–10	4
	0,005–0,01	30		>3	3,5
	<0,005	30		1–3	6,0
ΣTR ₂ O ₃ **	>10	4,5		0,1–1	15
	1–10	7,0		<0,1	30
	0,5–1	10	Sr ₂ O	10–40	6
	0,2–0,5	13		2–10	7,5
	0,1–0,2	20		0,5–2	16
	0,05–0,1	25		0,1–0,5	23
	0,005–0,05	30	U	0,03–0,1	6,5
	<0,005	30		0,01–0,03	8,0
BeO	0,5–1	7,0		<0,01	15
	0,2–0,5	10	Th	0,03–0,1	8,5
	0,1–0,2	12		0,01–0,03	10
	0,05–0,1	15		<0,01	20
	0,02–0,05	20			
Sn	0,2–0,5	10			
	0,1–0,2	15			
	0,05–0,1	20			
	0,025–0,05	25			
	<0,025	30			
* Если выделенные на месторождении классы содержаний отличаются от указанных, то предельно допустимые относительные среднеквадратические погрешности определяются интерполяцией. ** Для индивидуальных РЗЭ предельно допустимые относительные среднеквадратические погрешности будут дифференцированы по мере накопления статистических данных.					

При подтверждении арбитражным анализом систематических расхождений следует выяснить их причины, разработать мероприятия по устранению недостатков в работе основной лаборатории, а также решить вопрос о необходимости повторного анализа всех проб данного класса и периода работы основной лаборатории или о введении в результаты основных анализов соответствующего поправочного коэффициента. Без проведения арбитражного анализа введение поправочных коэффициентов не допускается.

29. По результатам выполненного контроля опробования – отбора, обработки проб и анализов – должна быть оценена возможная погрешность выделения рудных интервалов и определения их параметров.

30. Минеральный состав руд, их текстурно-структурные особенности и физические свойства должны быть изучены с применением минералого-петрографических, физических, химических и других видов анализа по методикам, утвержденным научными советами по минералогическим и аналитическим методам исследования (НСОММИ, НСАМ). При этом наряду с описанием отдельных минералов производится также количественная оценка их распространенности.

Особое внимание уделяется минералам, содержащим полезные компоненты, определению их количества и химического состава, выяснению их взаимоотношений между собой и с другими минералами (наличие и размеры сростков, характер срастания), размеров зерен и их распределения по крупности.

Для радиоактивных руд должна быть изучена корреляционная зависимость между содержаниями радиоактивных и редких металлов (главным образом тантала). Учитывая непостоянство состава рудных минералов, необходимо изучать их изменчивость, осо-

бенно по содержаниям основных компонентов, включая индивидуальные редкоземельные элементы.

В процессе минералогических исследований должно быть изучено распределение основных, попутных компонентов и вредных примесей и составлен их баланс по формам минеральных соединений, обеспечивающий расчет теоретически возможного извлечения и подсчет запасов полезных компонентов в извлекаемой форме.

31. Объемная масса и влажность руды входят в число основных параметров, используемых при подсчете запасов месторождений, их определение необходимо производить для каждой выделенной природной разновидности руд и внутренних некондиционных прослоев.

Объемная масса плотных руд определяется главным образом по представительным парафинированным образцам. Объемная масса рыхлых, сильно трещиноватых и кавернозных руд, как правило, определяется в целиках. Определение объемной массы может производиться также методом поглощения рассеянного гамма-излучения при наличии необходимого объема заверочных работ. Одновременно с определением объемной массы на том же материале определяется влажность руд. Образцы и пробы для определения объемной массы и влажности должны быть охарактеризованы минералогически и проанализированы на основные компоненты.

Достоверность определения объемной массы по образцам должна быть подтверждена методом выемки целиков или исследованиями целиков геофизическими методами.

32. В результате изучения химического и минерального состава, текстурно-структурных особенностей и физических свойств руд устанавливаются их природные разновидности и предварительно намечаются промышленные (технологические) типы, подлежащие селективной выемке и раздельной переработке или имеющие различные области использования.

Окончательное выделение промышленных (технологических) типов и сортов руд производится по результатам технологического изучения выявленных на месторождении природных разновидностей.

IV. Изучение технологических свойств руд

33. Технологические свойства руд, как правило, изучаются в лабораторных и полупромышленных условиях на минералого-технологических, малых технологических, лабораторных, укрупненно-лабораторных и полупромышленных пробах. При имеющемся опыте промышленной переработки для легкообогатимых руд допускается использование аналогии, подтвержденной результатами лабораторных исследований. Для труднообогатимых или новых типов руд, опыт переработки которых отсутствует, технологические исследования руд и, в случае необходимости, продуктов их обогащения должны проводиться по специальным программам, согласованным с возможными потребителями и заинтересованными организациями.

Отбор проб для технологических исследований на разных стадиях геологоразведочных работ следует выполнять в соответствии со стандартом Российского геологического общества – СТО РосГео 09-001–98 «Твердые полезные ископаемые и горные породы. Технологическое опробование в процессе геологоразведочных работ», утвержденным и введенным в действие Постановлением Президиума Исполнительного комитета Всероссийского геологического общества (от 28 декабря 1998 г. №17/6).

34. В процессе технологических исследований целесообразно изучить возможность

предобогащения и (или) разделения на сорта добытой руды с использованием крупнопорционной сортировки горнорудной массы в транспортных емкостях, а для руд с высоким выходом кусковой фракции ($-200 - +20$ мм) – возможность их радиометрической сепарации.

При положительных результатах исследований по предобогащению следует уточнить промышленные (технологические) типы руд, требующие селективной добычи, или подтвердить возможность валовой выемки рудной массы. Дальнейшие исследования способов глубокого обогащения руд проводятся с учетом возможностей и экономической эффективности включения в общую технологическую схему обогащения руд стадии предобогащения.

35. Для выделения технологических типов и сортов руд проводится геолого-технологическое картирование, при котором сеть опробования выбирается в зависимости от числа и частоты перемежаемости природных разновидностей руд. При этом рекомендуется руководствоваться стандартом Российского геологического общества – СТО РосГео 09-002–98 «Твердые полезные ископаемые и горные породы. Геолого-технологическое картирование», утвержденным и введенным в действие Постановлением Президиума Исполнительного комитета Всероссийского геологического общества (от 28 декабря 1998 г. №17/6).

Минералого-технологическими и малыми технологическими пробами должны быть охарактеризованы все природные разновидности руд, выявленные на месторождении. По результатам их испытаний проводится геолого-технологическая типизация руд месторождения с выделением промышленных (технологических) типов и сортов руд, изучается пространственная изменчивость вещественного состава, физико-механических и технологических свойств руд в пределах выделенных промышленных (технологических) типов и составляются геолого-технологические карты, планы и разрезы.

На лабораторных и укрупненно-лабораторных пробах должны быть изучены технологические свойства всех выделенных промышленных (технологических) типов руд в степени, необходимой для выбора оптимальной технологической схемы их переработки и определения основных технологических показателей обогащения и качества получаемой продукции. При этом важно определить оптимальную степень измельчения руд, которая обеспечит максимальное вскрытие ценных минералов при минимальном ошламовании и сбросе их в хвосты.

Полупромышленные технологические пробы служат для проверки технологических схем и уточнения показателей обогащения руд, полученных на лабораторных пробах.

Полупромышленные технологические испытания проводятся в соответствии с программой, разработанной организацией, выполняющей технологические исследования, совместно с недропользователем и согласованной с проектной организацией. Отбор проб производится по специальному проекту.

Укрупненные лабораторные и полупромышленные технологические пробы должны быть представительными, т. е. отвечать по химическому и минеральному составу, структурно-текстурным особенностям, контрастности, физическим и другим свойствам средним параметрам руд данного промышленного (технологического) типа с учетом возможного разубоживания при добыче и повышения содержания в руде компонентов после крупнопорционной сортировки. По гранулярному составу пробы должны соответствовать отбитой горнорудной массе принятой системы отработки.

36. При исследовании исходной руды или промпродукта радиометрической сепарации

рации и отсева, используя методы и приемы технологической минералогии, изучаются степень их окисленности, минеральный состав, структурные и текстурные особенности, а также физические и химические свойства минералов и минеральных комплексов, степень контрастности этих свойств, устанавливается наличие попутных компонентов и вредных примесей. Оценивается дробимость, степень раскрытия минеральных фаз, промываемость руды, проводят ситовый и гравитационный анализы узких классов мытой руды и шламов промывки, магнитный анализ мелких классов. Выбирается технологическая схема обогащения, устанавливается число стадий и стадийная крупность измельчения. Определяются способы обогащения и доводки концентратов и промпродуктов, содержащих попутные компоненты.

37. Технологические свойства руд ниобиевых, танталовых и редкоземельных месторождений зависят от их минерального состава, текстурно-структурных особенностей, содержания Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и TR_2O_3 , комплексности, степени радиоактивности. Ниобиевые руды пироклорового состава (как в корах выветривания, так и в коренных карбонатитах) обогащаются по схемам, зависящим в основном от размеров вкрапленности пироклора. Крупновкрапленные руды обогащаются по гравитационным схемам, средневкрапленные подвергаются первичному обогащению по комбинированным гравитационно-флотационным, а тонковкрапленные – по флотационным схемам. В отмеченные схемы в зависимости от физико-химических свойств полезных минералов, как правило, включаются магнитные, электрические, химические и другие методы обогащения. Содержание Nb_2O_5 в пироклоровых концентратах составляет около 60 %.

Конечным продуктом, непосредственно получаемым из пироклорового и колумбитового концентратов, является феррониобий (FeNb), содержащий около 65 % Nb и используемый для легирования стали. Методом алюминотермии возможно получение алюмониобиевых лигатур (в дальнейшем перерабатываемых на феррониобий) из некондиционных по содержанию Nb_2O_5 пироклоровых концентратов.

Для танталовых руд простого состава применяется механическое обогащение гравитационным методом, а для комплексных руд сложного минерального состава при обогащении (с учетом извлечения попутных компонентов) используются сложные комбинированные схемы, сочетающие гравитационные методы, флотацию и различные методы сепарации (магнитную, электромагнитную, полиградиентную, радиометрическую). С помощью гравитационных методов получают танталовые концентраты, флотация же применяется для извлечения попутных компонентов из хвостов гравитации, а также, наряду с полиградиентной сепарацией и обжигом, для доводки черновых танталовых концентратов.

Лопаритовые руды обогащаются гравитационным методом. Черновые концентраты доводятся до требований кондиций методами магнитной и электрической сепарации. Товарные концентраты содержат 93–98 % лопарита, его извлечение из руды составляет 75–80 %. Состав концентрата (%): Ta_2O_5 – 0,5–0,6, Nb_2O_5 – 7–8, $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ – 36–38, TiO_2 – 38–42, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2,5$, SiO_2 – 2,9, ThO_2 – 0,6.

Переработка лопаритового концентрата производится химико-металлургическим способом по хлорной технологии с получением следующих продуктов: пентоксидов ниобия (Nb_2O_5) и тантала (Ta_2O_5), плава хлоридов редкоземельных металлов, тетрахлорида титана. Плав хлоридов редкоземельных металлов направляется на гидрометаллургическую переработку с целью получения индивидуальных оксидов, чистых металлов черновой группы и другой продукции.

Редкоземельные руды обогащаются гравитационными или флотационными (чаще комбинированными) методами с применением также радиометрических способов, осно-

ванных на естественной радиоактивности руд. Полученные концентраты с содержанием 30–70 % суммы оксидов редкоземельных элементов подвергаются химико-металлургической переработке (методом сульфатизации или хлорирования) с последующей ионообменной хроматографией или экстракцией, имеющей целью разделение компонентов и получение чистых оксидов или соединений редкоземельных элементов, которые затем восстанавливаются металлотермически или электролитически до редкоземельных металлов или лигатурных сплавов, пригодных для последующего использования в металлургии.

38. В результате исследований технологические свойства руд должны быть изучены с детальностью, обеспечивающей получение исходных данных, достаточных для проектирования технологической схемы их обогащения и переработки с комплексным извлечением содержащихся в них компонентов, имеющих промышленное значение. Промышленные (технологические) типы и сорта руд должны быть охарактеризованы по соответствующим предусмотренным кондициям показателям, определены основные технологические параметры обогащения и химической переработки. (для процессов гравитации, магнитной сепарации и флотации – выход концентрата, его качество: содержание редких металлов, других полезных компонентов и вредных примесей), метод переработки концентрата, извлечение редких металлов и других полезных компонентов в отдельных операциях и сквозное их извлечение, расход реагентов, объем и характеристика (гранулярный состав, остаточная концентрация реагентов) продуктов, направляемых в хвостохранилище, необходимость и способы обезвреживания промстоков.

Достоверность данных, полученных в результате полупромышленных испытаний, оценивают на основе технологического и товарного баланса. Разница в массе металла между этими балансами не должна превышать 10 %, и она должна быть распределена пропорционально массе металла в концентратах и хвостах. Показатели переработки сравнивают с показателями, получаемыми на современных обогатительных фабриках и ГМЗ по переработке редкометалльных руд.

Качество концентратов должно в каждом конкретном случае регламентироваться договором между поставщиком (рудником) и металлургическим предприятием или должно соответствовать существующим стандартам и техническим условиям. Для сведения в табл. 6 в качестве ориентировочных приведены технические требования к концентратам, которые использовались в странах СНГ. Государственные и отраслевые стандарты, а также технические условия на редкоземельные концентраты отсутствуют.

Таблица 6
Основные требования к концентратам

Концентраты и содержащиеся в них компоненты	Содержание %			
	I сорт	II сорт	III сорт	IV сорт
1	2	3	4	5
Лопаритовые (ТУ 48-4-300–74)				
– лопарит, не менее	90	90	90	65
– сумма Nb ₂ O ₅ и Ta ₂ O ₅ , не менее	8,0	8,0	8,0	8,0
– фосфор, не более	0,016	0,1	0,3	0,5
– кремнезем, не более	2,5	2,5	6,0	8,0
Пирохлоровые (ОСТ 48-37–72)				
– сумма Nb ₂ O ₅ и Ta ₂ O ₅ , не менее	38,0	–	–	–
– влага, не более	1,0	–	–	–
– примеси на 1 % суммы Nb ₂ O ₅ и Ta ₂ O ₅ , не более:				
SiO ₂	0,32	–	–	–

1	2	3	4	5
TiO ₂	0,32	–	–	–
P	0,0025	–	–	–
S	0,003	–	–	–
Танталовые (ТУ 48-233–72) Марка ТАК- 1				
– тантала, не менее	40	26	17	5
– кремнезема, не более	Не нормируется	7	7	10

39. Для попутных компонентов в соответствии с «Рекомендациями по комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов», утвержденными МПР России в установленном порядке, необходимо выяснить формы нахождения и баланс их распределения в продуктах обогащения и предела руд и концентратов, а также установить условия, возможность и экономическую целесообразность их извлечения.

Должна быть изучена возможность использования оборотных вод и отходов, получаемых по рекомендуемой технологической схеме: переработки шламов для микро-удобрений; даны рекомендации по очистке промстоков.

V. Изучение гидрогеологических, инженерно-геологических, экологических и других природных условий месторождения

40. Гидрогеологическими исследованиями должны быть изучены основные водоносные горизонты, которые могут участвовать в обводнении месторождения, выявлены наиболее обводненные участки и зоны и решены вопросы использования или сброса рудничных вод.

По каждому водоносному горизонту следует установить его мощность, литологический состав, типы коллекторов, условия питания, взаимосвязь с другими водоносными горизонтами и поверхностными водами, положение уровней подземных вод и другие параметры; определить возможные водопритоки в эксплуатационные горные выработки, проходка которых предусмотрена в технико-экономическом обосновании (ТЭО) кондиций, и разработать рекомендации по защите их от подземных вод. Необходимо также:

изучить химический состав и бактериологическое состояние вод, участвующих в обводнении месторождения, их агрессивность по отношению к бетону, металлам, полимерам, содержание в них полезных и вредных примесей (по разрабатываемым месторождениям – привести химический состав рудничных вод и промстоков);

оценить возможность использования дренажных вод для водоснабжения или извлечения из них ценных компонентов, а также возможное влияние их дренажа на действующие в районе месторождения подземные водозаборы;

дать рекомендации по проведению в последующем необходимых специальных изыскательских работ, оценить влияние сброса рудничных вод на окружающую среду;

оценить возможные источники хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения, обеспечивающие потребность будущих предприятий по добыче и переработке минерального сырья.

Утилизация дренажных вод предполагает подсчет эксплуатационных запасов, который производится, руководствуясь соответствующими методическими документами.

По результатам гидрогеологических исследований должны быть даны рекоменда-

ции к проектированию рудника: по способам осушения геологического массива; по водоотводу; по утилизации дренажных вод; по источникам водоснабжения; по природоохранным мерам.

41. Проведение инженерно-геологических исследований на месторождениях при разведке необходимо для информационного обеспечения проекта разработки (расчета основных параметров карьера, подземных выработок и целиков, типовых паспортов буровзрывных работ и крепления) и повышения безопасности ведения горных работ. Инженерно-геологические исследования на месторождении необходимо проводить в соответствии с «Методическим руководством по изучению инженерно-геологических условий рудных месторождений при разведке», рассмотренным и одобренным Департаментом геологии и использования недр Министерства природных ресурсов Российской Федерации (протокол №7 от 4 сентября 2000 г.) и методическими рекомендациями: «Инженерно-геологические, гидрогеологические и геоэкологические исследования при разведке и эксплуатации рудных месторождений», рассмотренными и одобренными Управлением ресурсов подземных вод, геоэкологии и мониторинга геологической среды Министерства природных ресурсов Российской Федерации (протокол №5 от 12 апреля 2002 г.)

Инженерно-геологическими исследованиями должны быть изучены: физико-механические свойства руд, рудовмещающих пород и перекрывающих отложений, определяющие характеристику их прочности в естественном и водонасыщенном состоянии; инженерно-геологические особенности массива пород месторождения и их анизотропия, состав пород, их трещиноватость, тектоническая нарушенность, текстурные особенности, закарстованность, разрушенность в зоне выветривания; охарактеризованы современные геологические процессы, которые могут осложнить разработку месторождения.

В районах с развитием многолетнемерзлых пород следует установить их температурный режим, положение верхней и нижней границ мерзлотной толщи, контуры и глубины распространения таликов, характер изменения физических свойств пород при оттаивании, глубину слоя сезонного оттаивания и промерзания.

В результате инженерно-геологических исследований должны быть получены материалы по прогнозной оценке устойчивости пород в кровле подземных горных выработок, бортах карьера и для расчета основных параметров карьера.

При наличии в районе месторождения действующих шахт или карьеров, расположенных в аналогичных гидрогеологических и инженерно-геологических условиях, для характеристики разведываемой площади следует использовать данные о степени обводненности и инженерно-геологических условиях этих шахт и карьеров.

42. Разработка месторождений редкометалльного сырья производится открытым, подземным и комбинированным способами. Перспективным направлением в отработке редкометалльных месторождений в корях выветривания является геотехнологический способ добычи: скважинная гидравлическая добыча (СГД). Применяемые способы разработки зависят от горно-геологических условий залегания рудных тел, принятых горнотехнических показателей, схем добычи руды и обосновываются в ТЭО разведочных кондиций.

Геотехнологические способы добычи позволяют эффективно отрабатывать самые мелкие месторождения, характеризующиеся сложными горно-геологическими и гидрогеологическими условиями, дорабатывать запасы за контуром карьеров и шахтных полей, под водоемами, в болотистых местностях.

Основная цель геоэкологических исследований заключается в информационном

обеспечении проекта освоения месторождения в части природоохранных мер.

Основная экологическая опасность при разведке, добыче и переработке руд связана с их повышенной радиоактивностью, обусловленной примесями урана и тория, и частым присутствием других токсичных элементов (бериллия, лития, цезия, мышьяка, висмута, фтора, органических соединений), что требует достаточно жесткого контроля за отвалами и хвостохранилищами.

Экологическими исследованиями должны быть: установлены фоновые параметры состояния окружающей среды (уровень радиации, качество поверхностных и подземных вод и воздуха, характеристика почвенного покрова, растительного и животного мира и т.д.); определены предполагаемые виды химического и физического воздействия намечаемого к строительству объекта на окружающую природную среду (запыление прилегающих территорий, загрязнение поверхностных и подземных вод, почв рудничными водами и промстоками, воздуха выбросами в атмосферу, повышенная радиоактивность и т.д.), объемы изъятия для нужд производства природных ресурсов (лесных массивов, воды на технические нужды, земель для размещения основных и вспомогательных производств, отвалов вскрышных и вмещающих горных пород, некондиционных руд и т.д.); оценены характер, интенсивность, степень и опасность воздействия, продолжительность и динамика функционирования источников загрязнения и границы зон их влияния, даны рекомендации по проведению природоохранных мероприятий.

Для решения вопросов, связанных с рекультивацией земель, следует определить мощность почвенного покрова и произвести агрохимические исследования рыхлых отложений, а также выяснить степень токсичности пород вскрыши и возможность образования на них растительного покрова.

43. Гидрогеологические, инженерно-геологические, геокриологические, горно-геологические и другие природные условия должны быть изучены с детальностью, обеспечивающей получение исходных данных, необходимых для составления проекта разработки месторождения. При особо сложных гидрогеологических, инженерно-геологических и других природных условиях разработки, требующих постановки специальных работ, объемы, сроки и порядок проведения исследований согласовываются с недропользователями и проектными организациями.

44. По районам новых месторождений необходимо указать площади с отсутствием залежей полезных ископаемых для размещения объектов производственного и жилищно-гражданского назначения, хвостохранилищ и отвалов пустых пород. Приводятся данные о наличии местных строительных материалов и возможности использования в качестве их вскрышных пород изучаемого месторождения.

45. Для месторождений, где установлена природная газоносность отложений (метан, сероводород и др.), должны быть изучены закономерности изменения содержания и состава газов по площади и с глубиной.

46. Следует определить влияющие на здоровье человека факторы (пневмоконии-зоопасность, повышенная радиоактивность, геотермические условия и др.).

47. Другие полезные ископаемые, образующие во вмещающих и перекрывающих породах самостоятельные залежи, должны быть изучены в степени, позволяющей определить их промышленную ценность и область возможного использования в соответствии с «Рекомендациями по комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов», утвержденными МПР России в установленном порядке.

48. Подсчет и квалификация по степени разведанности запасов месторождений ниобия, тантала и редкоземельных металлов производится в соответствии с требованиями «Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых», утвержденной приказом МПР России от 11 декабря 2006 г. № 278.

49. Запасы подсчитываются по подсчетным блокам, запасы руды в которых не должны превышать, как правило, годовую производительность будущего горного предприятия. Участки рудных тел, выделяемые в подсчетные блоки, должны характеризоваться:

одинаковой степенью разведанности и изученности параметров, определяющих количество запасов и качество руд;

однородностью геологического строения, примерно одинаковой степенью изменчивости мощности, внутреннего строения рудных тел, вещественного состава, основных показателей качества и технологических свойств руды;

выдержанностью условий залегания рудных тел, определенной приуроченностью блока к единому структурному элементу (тектоническому блоку, ограниченному разрывными нарушениями, крылу, замковой части складки);

общностью горнотехнических условий разработки.

По падению рудных тел подсчетные блоки следует разделять горизонтами горных работ или скважин с учетом намечаемой последовательности отработки запасов.

При невозможности геометризации и оконтуривания рудных тел или промышленных (технологических) типов и сортов руд количество и качество балансовых и забалансовых руд (и их промышленных типов) в подсчетном блоке определяется статистически.

50. При подсчете запасов должны учитываться следующие дополнительные условия, отражающие специфику месторождений.

Запасы категории А при разведке подсчитываются только на месторождениях 1-й группы на участках детализации в блоках, оконтуренных скважинами и горными выработками. На разрабатываемых месторождениях запасы категории А подсчитываются по данным эксплуатационной разведки и горно-подготовительных выработок. К ним относятся запасы подготовленных или готовых к выемке блоков, отвечающие по степени изученности требованиям Классификации запасов к этой категории.

Запасы категории В при разведке подсчитываются только на месторождениях 1-й и 2-й групп. К ним относятся запасы, выделенные на участках детализации или в пределах других частей рудных тел, степень разведанности которых соответствует требованиям Классификации к этой категории.

Контур запасов категории В должен быть проведен по разведочным выработкам без экстраполяции, а основные геологические характеристики рудных тел и качество руды в пределах этого контура определены по достаточному объему представительных данных. При невозможности геометризации количество и качество промышленных типов руд в блоке определяется статистически.

На месторождениях, где объем руды определяется с использованием коэффициента рудоносности, к категории В могут быть отнесены блоки, в пределах которых коэффициент рудоносности выше, чем средний по месторождению, установлены изменчивость рудонасыщенности в плане и на глубину, закономерности пространственного положения, типичные формы и характерные размеры участков кондиционных руд в степени, позволяющей дать оценку возможности их селективной выемки.

На разрабатываемых месторождениях запасы категории В подсчитываются по дан-

ным дополнительной разведки, эксплуатационной разведки и горно-подготовительных выработок в соответствии с требованиями Классификации к данной категории.

К категории C_1 относятся запасы на участках месторождений, в пределах которых выдержана принятая для этой категории сеть разведочных выработок, а достоверность полученной при этом информации подтверждена результатами, полученными на участках детализации, или данными эксплуатации на разрабатываемых месторождениях. На тех месторождениях, где невозможно провести геометризацию рудных тел, количество и качество балансовых и забалансовых запасов и промышленных типов руд в подсчетном блоке определяется статистически. При этом изученность основных особенностей внутреннего строения должна обеспечить выявление рудонасыщенности и закономерностей распределения участков кондиционных руд.

Контуры запасов категории C_1 , как правило, определяются по разведочным выработкам, а для наиболее выдержанных и крупных рудных тел – геологически обоснованной ограниченной экстраполяцией, учитывающей изменение морфоструктурных особенностей, мощностей рудных тел и качества руд.

Запасы категории C_2 подсчитываются по конкретным рудным телам (а при невозможности их геометризации – статистически в обобщенном контуре), границы которых определены по геологическим и геофизическим данным и подтверждены скважинами, встретившими промышленные руды, или путем экстраполяции по простиранию и падению от разведанных запасов более высоких категорий при наличии подтверждающих экстраполяцию единичных пересечений, результатов геофизических работ, геологоструктурных построений и установленных закономерностей изменения мощностей рудных тел и содержаний ниобия, тантала, редкоземельных металлов.

51. Запасы подсчитываются раздельно по категориям разведанности, способам отработки (карьерными, штольневыми горизонтами, шахтами), промышленным (технологическим) типам и сортам руд и их экономическому значению (балансовые, забалансовые).

При разделении запасов полезных ископаемых по категориям в качестве дополнительного классификационного показателя могут использоваться количественные и вероятностные оценки точности и достоверности определения основных подсчетных параметров. Соотношение различных промышленных типов и сортов руд, при невозможности их оконтуривания, определяется статистически.

Забалансовые (потенциально-экономические) запасы подсчитываются и учитываются в том случае, если в ТЭО кондиций доказана возможность их сохранности в недрах для последующего извлечения или целесообразность попутного извлечения, складирования и сохранения для использования в будущем. При подсчете забалансовых запасов производится их подразделение в зависимости от причин отнесения запасов к забалансовым (экономических, технологических, гидрогеологических, экологических и др.).

Балансовые и забалансовые запасы руды подсчитываются без учета влажности (сухая руда) с указанием влажности сырой руды. Для влагоемких, пористых руд производится также подсчет запасов сырой руды.

52. При подсчете запасов традиционными методами (геологических блоков, разрезов и др.) должны быть выявлены пробы с аномально высоким содержанием полезных компонентов («ураганные» пробы), проанализировано их влияние на величину среднего содержания по разведочным сечениям и подсчетным блокам и при необходимости ограничено их влияние. Части рудных тел с высоким содержанием и увеличенной мощностью следует выделять в самостоятельные подсчетные блоки и более детально разведывать.

На разрабатываемых месторождениях для определения уровня «ураганных» значений и методики их замены следует использовать результаты сопоставления данных разведки и эксплуатации (в том числе особенности изменения распределения проб по классам содержаний основного полезного компонента по данным сгущения разведочной сети).

53. На разрабатываемых месторождениях вскрытые, подготовленные и готовые к выемке, а также находящиеся в охранных целиках горно-капитальных и горно-подготовительных выработок запасы руд подсчитываются отдельно с подразделением по категориям в соответствии со степенью их изученности.

54. Запасы руд, заключенные в охранных целиках крупных водоемов и водотоков, населенных пунктов, капитальных сооружений и сельскохозяйственных объектов, заповедников, памятников природы, истории и культуры, относятся к балансовым или забалансовым в соответствии с утвержденными кондициями.

55. На разрабатываемых месторождениях для контроля за полнотой отработки ранее утвержденных запасов и обоснования достоверности подсчитанных новых запасов необходимо производить сопоставление данных разведки и эксплуатации по запасам, условиям залегания, морфологии, мощности, внутреннему строению рудных тел, содержанию полезных компонентов в соответствии с «Методическими рекомендациями по сопоставлению данных разведки и разработки месторождений твердых полезных ископаемых», утвержденными МПР России в установленном порядке.

В материалах сопоставления должны быть приведены контуры ранее утвержденных органами госэкспертизы и погашенных запасов (в том числе добытых и оставшихся в целиках), списанных как неподтвердившихся, контуры площадей приращиваемых запасов, а также сведения о запасах, числящихся на государственном балансе (в том числе – об остатке запасов, ранее утвержденных уполномоченным экспертным органом); представлены таблицы движения запасов (по категориям, рудным телам и месторождению в целом) и баланс руды с характеристикой ее качества в контуре погашенных запасов, отражающий изменение, утвержденных уполномоченным экспертным органом, запасов при доразведке, потери при добыче и транспортировке, выход товарной продукции и потери при переработке руд. Результаты сопоставления сопровождаются графической, иллюстрирующей изменение представлений о горно-геологических условиях месторождения.

Если данные разведки в целом подтверждаются разработкой или имеющиеся незначительные расхождения не влияют на технико-экономические показатели горнодобывающего предприятия, для сопоставления данных разведки и разработки могут быть использованы результаты геолого-маркшейдерского учета.

По месторождению, на котором, по мнению недропользователя, утвержденные уполномоченным экспертным органом запасы или качество руд не подтвердились при разработке или необходимо введение поправочных коэффициентов в ранее утвержденные параметры или запасы, обязательным является выполнение специального подсчета запасов по данным доразведки и эксплуатационной разведки и оценка достоверности результатов, полученных при проведении этих работ.

При анализе результатов сопоставления необходимо установить величины изменений при разработке или доразведке утвержденных уполномоченным экспертным органом подсчетных параметров (площадей подсчета, мощностей рудных тел, коэффициентов рудоносности, содержаний полезных компонентов, объемных масс и т. д.), запасов и качества руд, а также выяснить причины этих изменений.

56. В последние годы при подсчете запасов рудных месторождений находит при-

менение метод геостатистического моделирования, позволяющий использовать процедуру крайгинга для исследования закономерностей пространственного распределения изучаемых признаков (концентраций полезного компонента, мощностей рудных пересечений, метропроцентов) и их оценивания, с установлением амплитуды возможных ошибок.

Эффективность применения крайгинга в значительной степени обусловлена количеством и качеством исходной разведочной информации, методологией анализа первичных данных и моделирования, отвечающей индивидуальным геологическим особенностям строения разведываемого месторождения (законам распределения подсчетных параметров, характеру тренда и анизотропии, влиянию структурных границ, структуре и качеству экспериментальных вариограмм, параметрам поискового эллипсоида и др.). При использовании процедуры крайгинга количество и плотность разведочных пересечений должны быть достаточным для обоснования оптимальных интерполяционных формул (для двухмерного моделирования – не менее нескольких десятков разведочных пересечений, для трехмерного – не менее первых сотен проб). Изучение свойств пространственных переменных рекомендуется производить на участках детализации.

Вычисление вариограмм производится на основе данных опробования по сквозным рудным пересечениям (жильный тип), составным пробам, длина которых согласуется с уступом карьера (штокверки, мощные минерализованные зоны), и интервалам опробования – в случаях когда исключается возможность для изучения вертикальной изменчивости оруденения по составным пробам.

При построении блочной геостатистической модели месторождения максимально возможный размер элементарного блока выбирается исходя из планируемой технологии добычи, минимальный определяется плотностью созданной на месторождении разведочной сети наблюдений (не рекомендуется принимать размер сторон элементарного блока менее $1/4$ средней плотности сети).

Результаты подсчета запасов могут быть представлены в двух видах: при расчете по сетке одинаковых равноориентированных блоков составляются таблицы подсчетных параметров по всем элементарным блокам совместно со значениями дисперсии крайгинга; при расчете крупными геологическими блоками индивидуальной геометрии каждый блок должен быть привязан в пространстве и иметь список проб, входящих в зону влияния.

Все массивы цифровых данных (данные опробования, координаты проб или рудных пересечений, аналитические выражения структурных вариограмм и др.) должны представляться в форматах, доступных для экспертизы с использованием наиболее распространенных программных комплексов (например, в виде DBF-файлов с отдельным указанием способа кодирования пропущенных значений или в виде ASCII-файлов стандартного формата GEOEAS). Модели симметризирующих преобразований, трендов и вариограмм, прочие параметры представляются в аналитическом и описательном виде.

Считается, что геостатистический способ подсчета запасов дает наилучшую возможность установления оценок средних содержаний полезного компонента в блоках, рудных телах и по месторождению в целом без специальных приемов по уменьшению влияния «ураганных» проб, позволяет снизить ошибки оконтуривания рудных тел с весьма сложной морфологией и внутренним строением и оптимизировать технологию отработки месторождения. Вместе с тем, геостатистические методы подсчета запасов должны быть контролируемы в своем применении и подчинены особенностям геологического строения месторождения. Результаты геостатистического моделирования и оценивания должны проверяться (сравниваться) с результатами традиционных методов

подсчета запасов на представительных участках.

57. При компьютерном подсчете запасов должна быть обеспечена возможность просмотра, проверки и корректировки исходных данных (координаты разведочных выработок, данные инклинометрии, отметки литолого-стратиграфических границ или контактов, результаты опробования и др.), результатов промежуточных расчетов и построений (каталог рудных пересечений, выделенных в соответствии с кондициями; геологические разрезы или планы с контурами промышленного оруденения; проекции рудных тел на горизонтальную или вертикальную плоскость; каталог подсчетных параметров по блокам, уступам, разрезам) и сводных результатов подсчета запасов. Выходная документация и машинная графика должны отвечать существующим требованиям к этим документам по составу, структуре, форме и др.

58. Подсчет запасов попутных полезных ископаемых и компонентов производится в каждом подсчетном блоке в соответствии с «Рекомендациями по комплексному изучению месторождений и подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов», утвержденными МПР России в установленном порядке.

59. Подсчет запасов оформляется в соответствии с «Методическими рекомендациями по составу и правилам оформления представляемых на государственную экспертизу материалов по подсчету запасов металлических и неметаллических полезных ископаемых», утвержденными МПР России в установленном порядке.

VII. Степень изученности месторождений (участков месторождений)

По степени изученности месторождения (и их участки) могут быть отнесены к группе оцененных или разведанных в соответствии с требованиями раздела 3 «Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых», утвержденной приказом МПР России от 11 декабря 2006 г. № 278.

Степень изученности для оцененных месторождений определяет целесообразность продолжения разведочных работ на объекте, для разведанных – подготовленность месторождения для промышленного освоения.

60. На оцененных месторождениях ниобия, тантала и редких земель должна быть определена их промышленная ценность и целесообразность проведения разведочной стадии работ, выявлены общие масштабы месторождения, выделены наиболее перспективные участки для обоснования последовательности разведки и последующей отработки.

Параметры кондиций для подсчета запасов должны быть установлены на основе технико-экономического обоснования временных разведочных кондиций, разрабатываемых на основе отчетов о результатах оценочных работ для новых открытых месторождений, как в целом, так и по отдельным их частям, в объеме, достаточном для предварительной геолого-экономической оценки месторождения.

Запасы оцененных месторождений по степени изученности квалифицируются, главным образом, по категории C_2 и, частично, C_1 .

Соображения о способах и системах разработки месторождения, возможных масштабах добычи обосновываются укрупнено на основе проектов-аналогов; технологические схемы обогащения с учетом комплексного использования сырья, возможный выход и качество товарной продукции определяются на основе исследований лабораторных проб; капитальные затраты на строительство рудника, себестоимость товарной продукции и другие экономические показатели определяются по укрупненным расчетам на базе проектов-аналогов.

Вопросы хозяйственно-питьевого водоснабжения горнодобывающих предприятий при оценке промышленной значимости месторождений ниобиевых, танталовых и редкоземельных руд предварительно характеризуются, основываясь на существующих, разведываемых и вероятных источниках водоснабжения.

Рассматривается и оценивается возможное влияние отработки месторождения на окружающую среду.

Для детального изучения морфологии рудных тел, вещественного состава руд и разработки технологических схем обогащения и переработки руд на оцененных месторождениях (участках) может осуществляться опытно-промышленная разработка (ОПР). ОПР проводится в рамках проекта разведочной стадии работы по решению государственной экспертизы материалов подсчета запасов в течение не более 3 лет на наиболее характерных, представительных для большей части месторождения участках, включающих типичные для месторождения руды. Масштаб и сроки ОПР должны быть согласованы с органами Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор). Необходимость проведения ОПР должна быть обоснована в каждом конкретном случае с определением ее целей и задач.

Проведение ОПР диктуется обычно необходимостью выявления особенностей геологического строения рудных тел (изменчивость морфологии и внутреннего строения), горно-геологических и инженерно-геологических условий отработки, технологии добычи руд и их обогащения (природные разновидности и технологические типы руд и их взаимоотношения, особенности обогащения, полупромышленные испытания и т. д.). Решение этих вопросов возможно только при вскрытии рудных тел на существенную глубину и протяженность.

ОПР целесообразна при освоении крупных и очень крупных месторождений, на которых, прежде чем приступить к строительству основных фабрик, разработанная технологическая схема испытывается и совершенствуется на небольших обогатительных фабриках.

61. На разведанных месторождениях качество и количество запасов, их технологические свойства, гидрогеологические, горнотехнические и экологические условия разработки должны быть изучены по скважинам и горным выработкам с полнотой, достаточной для разработки технико-экономического обоснования решения о порядке и условиях их вовлечения в промышленное освоение, а также о проектировании строительства или реконструкции на их базе горнодобывающего производства.

Разведанные месторождения по степени изученности должны удовлетворять следующим требованиям:

обеспечена возможность квалификации запасов по категориям, соответствующим группе сложности геологического строения месторождения;

вещественный состав и технологические свойства промышленных типов и сортов полезного ископаемого изучены с детальностью, обеспечивающей получение исходных данных, достаточных для проектирования рациональной технологии их переработки с комплексным извлечением всех полезных компонентов, имеющих промышленное значение, и определения направления использования отходов производства или оптимального варианта их складирования или захоронения;

запасы других совместно залегающих полезных ископаемых (включая породы вскрыши и подземные воды) с содержащимися в них компонентами, отнесенные на освоении кондиций к балансовым, изучены и оценены в степени, достаточной для определения их количества и возможных направлений использования;

гидрогеологические, инженерно-геологические, геокриологические, горно- геологические, экологические и другие природные условия изучены с детальностью, обеспечивающей получение исходных данных, необходимых для составления проекта разработки месторождения с учетом требований природоохранительного законодательства и безопасности горных работ;

достоверность данных о геологическом строении, условиях залегания и морфологии рудных тел, качестве и количестве запасов подтверждена на представительных для всего месторождения участках детализации, размер и положение которых определяются недропользователем в каждом конкретном случае в зависимости от их геологических особенностей;

рассмотрено возможное влияние разработки месторождения на окружающую среду и даны рекомендации по предотвращению или снижению прогнозируемого уровня отрицательных экологических последствий;

подсчетные параметры кондиций установлены на основании технико- экономических расчетов, позволяющих определить масштабы и промышленную значимость месторождения с необходимой степенью достоверности.

Рациональное соотношение запасов различных категорий определяется недропользователем с учетом допустимого предпринимательского риска. Возможность полного или частичного использования запасов категории C_2 при проектировании отработки месторождений в каждом конкретном случае определяется государственной геологической экспертизой материалов подсчета запасов. Решающими факторами при этом являются особенности геологического строения рудных тел, их мощность и характер распределения в них рудной минерализации, оценка возможных ошибок разведки (методов, технических средств, опробования и аналитики), а также опыт разведки и разработки месторождений аналогичного типа.

Разведанные месторождения относятся к подготовленным для промышленного освоения при выполнении настоящих рекомендаций и после утверждения запасов (балансовых и забалансовых) в установленном порядке.

VIII. Пересчет и переутверждение запасов

Пересчет и переутверждение запасов в установленном порядке производится по инициативе недропользователя, а также контрольных и надзорных органов в случаях существенного изменения представлений о качестве и количестве запасов месторождения и его геолого-экономической оценке в результате дополнительных геологоразведочных и добычных работ.

По инициативе недропользователя пересчет и переутверждение запасов производится при наступлении случаев, существенно ухудшающих экономику предприятия:

существенном неподтверждении разведанных и утвержденных ранее запасов и (или) качества руд;

объективном, существенном (более 20 %) и стабильном падении цены продукции при сохранении уровня себестоимости производства;

изменении требований промышленности к качеству минерального сырья;

когда общее количество балансовых запасов, списанных и намечаемых к списанию как неподтвердившихся (в процессе дополнительной разведки, эксплуатационной разведки и разработки месторождения), а также не подлежащих отработке по технико-экономическим причинам, превышает нормативы, установленные дей-

ствующим положением о порядке списания запасов полезных ископаемых с балан- са горнодобывающих предприятий (т. е. более 20 %).

По инициативе контрольных и надзорных органов пересчет и переутверждение за- пасов производится при наступлении случаев, ущемляющих права недровладельца (го- сударства) в части необоснованного уменьшения налогооблагаемой базы:

увеличении балансовых запасов, по сравнению с ранее утвержденными, более чем на 50 %;

существенном и стабильном увеличении мировых цен на продукцию предпри- ятия (более 50 % от заложенных в обоснования кондиций);

разработке и внедрении новых технологий, существенно улучшающих экономи- ку производства;

выявлении в рудах или вмещающих породах ценных компонентов или вредных примесей, ранее не учтенных при оценке месторождения и проектировании пред- приятия.

Экономические проблемы предприятия, вызванные временными причинами (гео- логические, технологические, гидрогеологические и горнотехнические осложнения, временное падение мировых цен продукции), решаются с помощью механизма эксплуа- тационных кондиций и не требуют пересчета и переутверждения запасов.

Приложение к Методическим рекомендациям по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых (ниобиевых, танталовых и редкоземельных элементов)

Характеристические показатели сложности геологического строения месторождений твердых полезных ископаемых

Система разведки и плотность разведочной сети зависят в основном от нескольких природных факторов: условий залегания и структурно-геологических особенностей рудных тел (выдержанности и морфологии рудных тел, характера границ) и распределения полезного компонента (степени изменчивости качества полезного ископаемого в пределах рудных тел).

В качестве основных количественных показателей сложности строения рудных тел рекомендуется использовать следующие величины: коэффициент рудоносности (K_p), показатель сложности (q) и коэффициенты вариации мощности (V_m) и содержания (V_C) в рудных пересечениях (А.П. Прокофьев, 1973).

Коэффициент рудоносности обычно выражается как отношение линейных величин – длины рудных интервалов по скважинам или горным выработкам (l_p) к общей длине пересечений в пределах продуктивной зоны (в границах промышленного оруденения – l_o):

$$K_p = \frac{l_p}{l_o} \quad (1.1)$$

Показатель сложности рассчитывается по отношению числа рудных пересечений (N_p) к сумме всех разведочных пересечений (рудных, безрудных внутриконтурных N_b и законтурных N_z , обрисовывающих общую границу сложного объекта):

$$q = \frac{N_p}{N_p + N_b + N_z} \quad (1.2)$$

Коэффициент вариации мощности и коэффициент вариации содержания (в %) вычисляются общеизвестными способами по сумме разведочных данных:

$$V_m = \frac{S_m}{m_{cp}} \cdot 100; \quad (1.3)$$

$$V_C = \frac{S_C}{C_{cp}} \cdot 100, \quad (1.4)$$

где S_m и S_C – соответственно среднеквадратичные отклонения мощности единичных рудных пересечений и содержания в них полезного компонента от их среднеарифметических значений m_{cp} и C_{cp} .

Обобщенные ориентировочные предельные значения показателей сложности строения рудных тел по месторождениям 1-, 2-, 3- и 4-й групп сложности приведены в таблице.

Таблица Количественные характеристики изменчивости
основных свойств оруденения

Группа месторождений	Показатели изменчивости объектов разведки		
	формы		
	K_p	q	$V_m, \%$
1-я	0,9–1,0	0,8–0,9	< 40
2-я	0,7–0,9	0,6–0,8	40–100
3-я	0,4–0,7	0,4–0,6	100–150
4-я	< 0,4	< 0,4	> 150

Решение по отнесению месторождения к конкретной группе принимается по совокупности всей геологической информации с учетом показателя, характеризующего наименьшую изменчивость формы или содержания.