**Лантаноиды**

Курсовая работа

Выполнил студент второго курса Института Естествознания и Экономики 208-й группы Филатов С.

Оренбургский Государственный Педагогический Университет

Оренбург 2003

**Введение**

В периодической системе Д. И. Менделеева есть 15 необычных металлов, очень непохожих на все остальные. Это лантаноиды. Это и есть тема моей курсовой. Лантаноиды недостаточно хорошо изучены, хотя они нашли широчайшее применение в промышленности. Лантаноиды – уникальное семейство металлов в периодической системе Д. И. Менделеева. Уникальность заключается в том, что все металлы должны были бы стоять в одной клетке, так похожи они по своим свойствам. Многие умы решали эту сложную задачу, и в итоге было предложено вынести эти 15 элементов за пределы таблицы. И по открывающему этот ряд элементу и была названа эта плеяда металлов – лантаноиды. Схожесть металлов можно проследить и по минералам, в которые они входят. Дело в том, что почти все лантаноиды были выделены из одного минерала: эрбиевой земли.

Цель данной курсовой – раскрыть важность этих 15 металлов в науке, технике, промышленности, а также их применение в различных областях нашей жизни, показать уникальность этого семейства металлов.

**Общая характеристика лантаноидов**

К семейству лантаноидов относят 15 элементов периодической системы Д. И. Менделеева: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. По характеру заполнения 4f – орбиталей лантаноиды делятся на подсемейство церия и подсемейство тербия. Первые 7 элементов (от церия до гадолиния включительно) относятся к подсемейству церия, а остальные 7 (от тербия до лютеция) относятся к подсемейству тербия.

Конфигурация валентных электронов атомов лантаноидов может быть выражена общей формулой 4f2-145d0-16s2 (рис 1). У них достраивается третий снаружи энергетический уровень (4f – подуровень) при одинаковом количестве электронов наружного энергетического уровня (6s2) и у большинства лантаноидов предвнешнего (5s25p6) энергетического уровня. По правилу Хунда у элементов подгруппы церия 4f орбитали заполняются по одному электрону, а те же орбитали у элементов подгруппы тербия – по второму электрону.

У церия на 4f-уровне находятся два электрона – один за счет увеличения порядкового номера по сравнению с лантаном на единицу, а другой переходит с 5d-уровня на 4f. До гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незанятым. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, давая электронную конфигурацию 4f75d16s2, а у следующего за гадолинием тербия происходит, аналогично церию, переход 5f-электрона на 4f-уровень (4f96s2). Далее до иттербия наблюдается монотонное увеличение числа электронов до 4f14, а у завершающего ряд лютеция вновь появляется 5f-электрон (4f145d16s2) (табл. 1).

Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а потом по два электрона предопределяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов. Периодически изменяются металлические радиусы, степени окисления, температуры плавления и кипения, величины магнитных моментов, окраска и другие свойства.

Энергия отрыва одного электрона с 4f-орбитали невелика. При незначительном возбуждении один из 4f-электронов (редко два) переходит в 5d-состояние. Остальные же 4f-электроны, экранированные от внешнего воздействия 5s25p6-электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенного влияния не оказывают. Таким образом, свойства лантаноидов в основном определяют 5d16s2-электроны. Поэтому лантаноиды проявляют большое сходство с d-элементами III группы – скандием и его аналогами.

Однако некоторые из них проявляют наряду с характерной степенью окисления +3 и так называемые аномальные степени окисления – +2, +4.

Табл. 1. Общая характеристика лантаноидов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| порядковый  номер | название  элемента | символ  элемента | электронная  конфигурация | радиус  атома, нм | радиус  иона, нм | энергия  ионизации  Э→Э+, эв |
| 57 | Лантан | La | 5d16s2 | 0,187 | 0,117 | 5,58 |
| 58 | Церий | Ce | 4f15d16s2 | 0,183 | 0,115 | 5,50 |
| 59 | Празеодим | Pr | 4f3 6s2 | 0,182 | 0,113 | 5,42 |
| 60 | Неодим | Nd | 4f4 6s2 | 0,182 | 0,111 | 5,49 |
| 61 | Прометий | Pm | 4f5 6s2 | 0,180 | 0,111 | 5,55 |
| 62 | Самарий | Sm | 4f6 6s2 | 0,181 | 0,110 | 5,63 |
| 63 | Европий | Eu | 4f7 6s2 | 0,202 | 0,109 | 5,66 |
| 64 | Гадолиний | Gd | 4f75d16s2 | 0,179 | 0,115 | 6,16 |
| 65 | Тербий | Tb | 4f9 6s2 | 0,177 | 0,106 | 5,85 |
| 66 | Диспрозий | Dy | 4f10 6s2 | 0,177 | 0,105 | 5,93 |
| 67 | Гольмий | Ho | 4f11 6s2 | 0,176 | 0,104 | 6,02 |
| 68 | Эрбий | Er | 4f12 6s2 | 0,175 | 0,103 | 6,10 |
| 69 | Тулий | Tm | 4f13 6s2 | 0,174 | 0,102 | 6,18 |
| 70 | Иттербий | Yb | 4f14 6s2 | 0,193 | 0,101 | 6,25 |
| 71 | Лютеций | Lu | 4f145d16s2 | 0,174 | 0,100 | 5,43 |

Причём, одни степени окисления характерны при одних условиях, другие – при других. Так, например, в щелочной среде устойчив ион Cе4+, а в кислой среде – Се3+. Эти состояния окисления связывают с образованием наиболее устойчивых электронных конфигураций 4f0, 4f7, 4f14. Так, Ce и Tb приобретают конфигурации 4f0 и 4f7, переходя в состояние окисления +4, тогда как Eu и Yb имеют соответственно конфигурации – 4f7 и 4f14 в состоянии окисления +2. Однако существование Pr (IV), Sm (II), Dy (IV) и Tm (II) свидетельствует об относительности критерия особой устойчивости электронных конфигураций 4f0, 4f7 и 4f14.

У иттербия помещённые на 4f-орбитали 14 электронов настолько плотно экранируют наружный слой, что с него довольно легко уходят 2 электрона, обнажая стабильную структуру нижележащих слоёв. У эрбия завершается заполнение 4f-орбитали, которая плотным экраном защищает ядро. Под действием возросшего заряда эта орбиталь сильнее притягивается к ядру, и радиус атома становится всё меньше.

Табл. 2. Внутренняя периодичность лантаноидов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Лантаноид | Цвет гидратированного иона | Степень  окисления | ΔG,  КДж/моль |
| La | Бесцветный | +3 | -1653,9 |
| Ce | Бесцветный | +3, +4 | -1642,2 |
| Pr | Жёлто - зелёный | +3, (+4) | -1634,2 |
| Nd | Красно – фиолетовый | +3 | -1637,2 |
| Pm | Розовый | +3 | -1611,2 |
| Sm | Жёлтый | +3, (+2) | -1629,2 |
| Eu | Почти бесцветный | +3, +2 | -1537,6 |
| Gd | Бесцветный | +3 | -1637,2 |
| Tb | Бесцветный | +3, +4 | -1631,3 |
| Dy | Жёлто – зелёный | +3, (+4) | -1642,6 |
| Ho | Коричнево - жёлтый | +3 | -1637,2 |
| Er | Розовый | +3 | -1621,3 |
| Tm | Бледно - зелёный | +3, (+2) | -1617,9 |
| Yb | Бесцветный | +3, +2 | -1581,1 |

Так у гольмия он равен 17,5•10-10, а у эрбия - 17,4•10-10. В электронной оболочке атома тербия на 4f-орбиталях появляются первые пары электронов – сразу две. Чтобы получить устойчивую конфигурацию иона гадолиния, тербию надо отдать не три, а целых четыре электрона. Поэтому тербий помимо характеристической степени окисления имеет и степень окисления +4. На свойствах атома самария сказывается близость заполнения 4f-орбитали наполовину, когда каждая ячейка этой орбитали имеет один неспаренный электрон. Ион Sm2+ образуется при отрыве от атома двух внешних электронов с 6s-орбитали

При исключительной близости свойства лантаноидов всё же отличаются. Некоторые свойства в ряду Ce – Lu изменяются монотонно, другие – периодически. Первое изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием – постепенным уменьшением в ряду вышеуказанных металлов атомных и ионных радиусов (рис 2).

|  |
| --- |
| R,нм  0,21  0,20  0,19  0,18  0,17  0,16  0,00 Z  57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71  Рис 2. Зависимость атомных радиусов лантаноидов от их порядкового номера |

Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а затем по два электрона предопределяет внутреннюю периодичность в изменении свойств лантаноидов и их соединений. Атом европия имеет самый большой радиус и объём. Большой атом элемента определяет лёгкость вещества.

Различия в свойствах элементов семейства, связанные с лантаноидным сжатием и характером заполнения 4f-орбиталей не велики. Однако на общем фоне поразительно большого сходства они имеют важное значение, в частности, для отделения лантаноидов друг от друга.

Среди лантаноидов есть также и радиоактивные элементы. Это прометий, тулий и лютеций.

С уменьшением ионных радиусов растёт их ионный потенциал.

На основе вышеперечисленного можно сделать вывод, что лантаноиды – типичные металлы, проявляющие восстановительные свойства. Характеристическая степень окисления - +3, а валентность – III. Наиболее характерен оксид Ме2О3. Лантаноиды образуют также и нелетучие гидриды состава МеН3. Значит, лантаноиды получают путём восстановления из оксидов или других соединений. Не исключён также и электролиз.

**Нахождение в природе**

С точки зрения нахождения в природе лантаноиды делятся на 2 группы: цериевую (La, Ce, Pr, Pm, Sm) и иттриевую (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Данное деление основано на том, что в одних минералах встречаются преимущественно церий и его "команда", а в других – иттрий вместе с остальными элементами. К минералам цериевой группы относится монацит (Ce, La, Nb....)PO4. Он образует россыпи монацитового песка, куда кроме него входит кварц, рутил, оксид тория (IV). В монацитовом песке содержатся все минералы цериевой группы. Элементы этой же группы содержатся в изоморфных фторокарбонатах (Ce, La....)FCO3 (бастнезит), а также в собственном силикате Ce2Si2O7 (церит). К минералам иттриевой группы относится ксенотим (Y, Eu, Gd.....)PO4, в котором лантаноиды изоморфно замещают друг друга (табл. 3).

Второй по важности редкоземельный минерал — бастнезит — во многом похож на него. Бастнезит тоже тяжелый, тоже блестящий, тоже не постоянен по окраске (чаще всего светло-желтый). Но химически с монацитом его роднит только большое содержание лантана и лантаноидов. Если монацит — фосфат, то бастнезит — фторокарбонат редких земель, его состав обычно записывают так: (La, Ce)FCO3. Но, как часто бывает, формула минерала не полностью отражает его состав. В данном случае она указывает лишь на главные компоненты: в бастнезите 36,9— 40,5% оксида церия и почти столько же (в сумме) оксидов лантана, празеодима и неодима. Но, конечно, в нем есть и остальные лантаноиды.

Есть даже селективный неодимовый минерал — эшинит. В этот минерал входят окислы кальция, тория, тантала, ниобия, иттрия, лантана и лантаноидов, из которых в нем больше всего церия и неодима.

Кроме бастнезита и монацита, практически используют, хотя и ограниченно, еще несколько редкоземельных минералов, в частности гадолинит, в котором бывает до 32% окислов РЗЭ цериевой подгруппы и 22—50% — иттриевой. В некоторых странах редкоземельные металлы извлекают при комплексной переработке лопарита и апатита.

Распространённость лантаноидов подчиняется общей закономерности: элементов с чётными порядковыми номерами содержится больше, чем с нечётными. Всего известно около 70 собственно редкоземельных минералов и еще около 200 минералов, в которые эти элементы входят как примеси. Это свидетельствует о том, что "редкие" земли вовсе не такие уж редкие, а это старинное общее название лантана с лантаноидами — не более чем дань уважения прошлому. Например, церия в земле больше, чем свинца, а самые редкие из редкоземельных металлов распространены в земной коре намного больше, чем ртуть. Все дело в рассеянности этих элементов и сложности отделения их один от другого.

Табл. 3. Распространение лантаноидов в земной коре

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| элемент | распространение в земной коре | | важнейшие  минералы |
| W, % | φ, % |
| Лантан | 2,9•10-3 | 1,8•10-3 | Примесь к цери-  ту и мозандери-  ту, давидит, мо-  нацит, бастензит |
| Церий | 6•10-4 | 4,5•10-3 | Церит, монацит,  эвксенит. |
| Празеодим | 7•10-4 | 7,4•10-3 |  |
| Неодим | 2,5•10-3 | 1,8•10-3 | Лопарит, эшинит |
| Прометий |  |  |  |
| Самарий | 7•10-4 | 7•10-4 | Самарскит |
| Европий | 1,3•10-3 | 1,2•10-4 | Примесь к самар  скиту |
| Гадолиний | 5,4•10-4 | 10-3 | Гадолинит |
| Тербий | 4,3•10-4 | 1,5•10-4 |  |
| Диспрозий | 5•10-4 | 4,5•10-4 |  |
| Гольмий | 1,3•10-4 | 1,3•10-4 | Примесь к эрби-  евой земле |
| Эрбий | 5•10-5 | 4•10-4 | Эвксенит |
| Тулий | 2,7•10-5 | 8•10-5 | Примесь к гадо-  линиту |
| Иттербий | 3,3•10-5 | 3•10-4 | Примесь к эрби-  евой земле |
| Лютеций | 8•10-5 | 10-4 | Примесь к эрби-  евой земле |

Но, конечно, лантаноиды распространены в природе не одинаково. Это обстоятельство, естественно, сказывается на масштабах производств и ценах на редкоземельные металлы. Самые труднодоступные лантаноиды — тербий, тулий, лютеций (заметьте, все это лантаноиды с нечетными атомными номерами) — стоят дороже золота и платины.

У празеодима лишь по одному стабильному изотопу. Массовое число природного изотопа празеодима — 141. Радиоактивные изотопы празеодима образуются в природе и в атомных реакторах — при делении ядер урана. Между прочим, в реакторах образуется и стабильный празеодим-141 — один из "реакторных ядов". Но этот "яд" — не очень сильный; по сечению захвата тепловых нейтронов 141Pr намного уступает изотопам других лантаноидов, кроме церия.

Искусственные радиоактивные изотопы празеодима короткоживущие. Самый тяжелый из них — с массовым числом 148 — имеет период полураспада 12 минут. Еще меньшее время живет самый легкий изотоп этого элемента — празеодим-133, впервые полученный в 1968— 1969 годах в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне. Природный неодим состоит из семи изотопов — с массовыми числами от 142 до 146, а также 148 и 150. Самый распространенный из них — неодим-142. Второй по распространенности изотоп — неодим-144 — слабо радиоактивен; период его полураспада 5-1016 лет — величина на много порядков большая, чем возраст нашей планеты. А вот искусственные изотопы неодима, напротив, живут очень недолго. Время их жизни исчисляется в лучшем случае считанными днями.

Прометий — один из четырех искусственных нетрансурановых элементов. В природе этот элемент образуется в результате радиоактивного распада ядер тяжелых элементов. Обнаружить прометий в земной коре удалось лишь после того, как он был получен искусственным путем. Сейчас известно 14 изотопов прометия. Все они радиоактивны. Самый долгоживущий из них — прометий-145 с периодом полураспада около 18 лет. Практически наиболее важен прометий-147 (период полураспада 2,64 года), который используют в миниатюрных атомных батареях, способных давать электроэнергию в течение нескольких лет.

Природный самарий состоит из семи изотопов с массовыми числами 144, 147, 148, 149, 150, 152 (самый распространенный изотоп) и 154. Самарий-147 альфа - активен, период его полураспада 1011 лет.

Искусственных изотопов тербия получено довольно много: их массовые числа от 147 до 163, исключая стабильный тербий-159. Все эти шестнадцать изотопов не отличаются долгожительством: самый длинный период полураспада у тербия-157—больше ста лет. Тербий-160, получаемый из стабильных тербия-159 и гадолиния-160 в результате ядерных реакций, нашел практическое применение в качестве радиоизотопного индикатора. Период полураспада этого изотопа - 72,3 дня.

Природный диспрозий состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 156, 158, 160, 161, 162, 163 и 164. Самый тяжелый изотоп распространеннее других (его доля в природной смеси 28, 18%), а легчайший — самый редкий (0,0524%).

Природный лютеций состоит всего из двух изотопов — стабильного лютеция-175 (97,412%) и бета - активного лютеция-176 (2,588%) с периодом полураспада 20 миллиардов лет. Так что за время существования нашей планеты количество лютеция слегка уменьшилось. Искусственным путем получены еще несколько радиоизотопов лютеция с периодами полураспада от 22 минут до 500 дней. Последний изотоп лютеция (нейтронно-дефицитный, с массовым числом 166) получен в 1968 году в Дубне. Из других атомных разновидностей элемента № 71 некоторый интерес представляет изомер лютеция-176, который может быть использован для определения содержания лютеция в соединениях редкоземельных элементов методом активационного анализа. Получают лютеций-176 (изомер) из природного лютеция в нейтронных потоках ядерных реакторов. Период полураспада изомера во много раз меньше, чем у изотопа 176Lu в основном состоянии; он равен всего 3,71 часа.

**Физические свойства**

Лантаноиды в виде простых веществ – серебристо – белые металлы (празеодим и неодим слегка желтоватого цвета), тускнеющие во влажном воздухе. Все лантаноиды в основном имеют структуру ГПУ, за исключением европия (объёмно – центрированная кристаллическая решётка), иттербия (гранецентрированная кристаллическая решётка) и самария, который кристаллизуется в ромбоэдрической структуре. Металлы подсемейства церия пластичны, сравнительно мягки, причём их твёрдость возрастает с увеличением атомного номера, за исключением иттербия, который имеет аномально высокую проводимость; она в 3 раза больше, чем у других лантаноидов, которые по этому параметру приближаются к ртути. Все лантаноиды – парамагнетики, но лютеций обладает слабой магнитной восприимчивостью, а европий, гадолиний, диспрозий и эрбий при Т ниже комнатной обладают ферромагнетизмом. Только гадолиний имеет наивысшую точку Кюри (16°С). Интересными магнитными свойствами обладает диспрозий, который в зависимости от Т проявляет свойства парамагнетика, ферромагнетика и антиферромагнетика. Наиболее тугоплавкими являются тулий и лютеций. В характере изменения Тпл лантаноидов чётко проявляется внутренняя периодичность. Минимальными Тпл обладают европий и иттербий, у которых имеются устойчивые 4f75d06s2 и 4f145d06s2 электронные конфигурации. Легкоплавкие лантан, церий и празеодим характеризуются высокими Ткип, то есть являются трудноиспаряемыми. Европий и иттербий в ряду лантаноидов имеют самые низкие Ткип – наиболее летучи. Гадолиний отличается от других лантаноидов наибольшим электрическим сопротивлением и теплопроводностью. Лист металлического гадолиния в несколько сантиметров обладает такой же надёжностью, что и многометровая толща бетона или воды. Электропроводность иттербия в 3 раза больше, чем у остальных лантаноидов.

Все лантаноиды – довольно тяжёлые металлы (табл. 4).

Европий – самый лёгкий из лантаноидов, его плотность равна 5,245г/см3. У него же наибольшие из всех лантаноидов атомные радиус и объём. С этими "аномалиями" свойств европия некоторые исследователи связывают тот факт, что из всех лантаноидов европий – наиболее устойчив к корродирующему действию влажного воздуха и воды.

А вот у гадолиния максимальное по сравнению со всеми другими лантаноидами удельное электрическое сопротивление – примерно вдвое больше, чем у его аналогов. И удельная теплоёмкость этого элемента на 20% превышает удельную теплоёмкость лантана и церия1. Наконец, магнитные свойства ставят гадолиний в один ряд с железом, кобальтом и никелем. В обычных условиях, когда лантан и остальные лантаноиды парамагнитны, гадолиний – ферромагнетик, причём даже более сильный, чем никель и кобальт.

1 – При 25°С

Табл. 4. Физические свойства лантаноидов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент | ρ, г/см3 | Тпл, °С | Ткип, °С |
| Лантан | 6,17 | 920 | 3454 |
| Церий | 6,66 | 795 | 3257 |
| Празеодим | 6,78 | 935 | 3212 |
| Неодим | 7,00 | 1024 | 3127 |
| Прометий | 7,22 | 1027 | 2730 |
| Самарий | 7,54 | 1072 | 1752 |
| Европий | 5,26 | 826 | 1597 |
| Гадолиний | 7,90 | 1321 | 3233 |
| Тербий | 8,27 | 1356 | 3041 |
| Диспрозий | 8,54 | 1406 | 2335 |
| Гольмий | 8,80 | 1461 | 2572 |
| Эрбий | 9,05 | 1497 | 2510 |
| Тулий | 9,33 | 1545 | 1732 |
| Иттербий | 6,98 | 824 | 1193 |
| Лютеций | 9,84 | 1652 | 3315 |

Но и железо, и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температуре около 1000°С (железо) и 631°С (никель). Гадолиний теряет это свойство, будучи нагретым, всего до 290°К (17°С). Необычны магнитные свойства и у некоторых соединений гадолиния. Его сульфат и хлорид, размагничиваясь, заметно охлаждаются. Это свойство использовали для получения сверхнизкой температуры. Сначала соль Gd2(SO4)3•H2O помещают в магнитное поле и охлаждают до предельно возможной температуры. А потом дают её размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, ещё уменьшается, и в конце опыта температура кристаллов отличается от абсолютного нуля всего на 0,001°С.

По данным академика А. П. Виноградова, по тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: температура его плавления - 1545° С. Лишь лютецию он уступает по температуре плавления (табл. 4).

**Химические свойства**

По своим химическим свойствам лантаноиды – достаточно активные металлы, взаимодействующие с большинством неметаллов и образующие сплавы со многими металлами. С увеличением порядкового номера лантаноида его химическая активность уменьшается. Например, церий на воздухе сгорает при более низкой температуре, чем магний и алюминий, неодим окисляется медленно, а гадолиний устойчив на воздухе в течение многих месяцев.

В ряду напряжений они находятся значительно левее водорода (электродные потенциалы лантаноидов составляют около –2,4 В (табл. 5)). Уже во влажном воздухе для многих лантаноидов характерны потеря металлического блеска и образование на поверхности плёнки оксидов.

Табл. 5. Стандартные электродные потенциалы лантаноидов

|  |  |
| --- | --- |
| Лантаноид | φ° 298, эв |
| Лантан | -2,52 |
| Церий | -2,92 |
| Празеодим | -2,46 |
| Неодим | -2,43 |
| Прометий | -2,42 |
| Самарий | -2,41 |
| Европий | -2,40 |
| Гадолиний | -2,40 |
| Тербий | -2,34 |
| Диспрозий | -2,35 |
| Гольмий | -2,32 |
| Эрбий | -2,30 |
| Тулий | -2,38 |
| Иттербий | -2,27 |
| Лютеций | -2,25 |

Поэтому все лантаноиды взаимодействуют с водой с выделением водорода:

2Ме + 6Н2О → 2Ме(ОН)3 + 3Н2 ↑

Се + 2Н2О → СеО2 + 2Н2 ↑

Реагируя с водой, только европий образует растворимый кристаллогидрат жёлтого цвета, который при хранении белеет. По – видимому, здесь происходит дальнейшее разложение до оксида европия (III).

2Eu + 10H2O → 2Eu(OH)3•2H2O + 5H2↑

2Eu(OH)3•2H2O → Eu2O3 + 5H2O

Химическая активность простых веществ лантаноидов очень высока, поэтому они взаимодействуют почти со всеми элементами периодической системы Д. И. Менделеева: с кислородом, галогенами, серой, углеродом, азотом, водородом, кремнием, фосфором и т. д. Причём с двумя последними реакции идут при нагревании. Химическая активность элементов в ряду Ce – Lu несколько уменьшается из-за уменьшения их радиусов.

4Ме + 3O2 200-400°С → 2Ме2O3

Се + О2 → СеО2

2Me + 3Hal2 → 2MeHal3

2Me + 3S → Me2S3

4Me + 3C → Me4C3

2Me + N2 750-1000ْ C → 2MeN

2Me + 3H2 → 2MeH3

4Me + 3Si t°C → Me4Si3

Me + P t°C → MeP

Лантаноиды благодаря положению в ряду СЭП реагируют и с кислотами – неокислителями с выделением водорода:

2Ме + 6HCl → 2МеCl3 + 3Н2 ↑

2Ме + 3H2SO4 (разб.) → Ме2(SO4)3 + 3Н2 ↑

Лантаноиды также образуют непрерывные твёрдые растворы с металлами подгруппы галлия. При взаимодействии лантаноидов, например со скандием, возникают очень прочные металлиды (рис 2)

|  |
| --- |
| t°C 1470°  1500  1400  1300  1200  1100 Pr2Ga3 1044°  1000  900 (911°) 852° PrGa2  800 686° PrGa  700  600 576° Pr3Ga  0  10 20 30 40 50 60 70 80 90 100  Pr Ат. доли, % Ga Ga  Рис3. Диаграмма состояния системы празеодим - галлий |

**Характеристические соединения**

Лантаноиды, как и другие группы химических элементов, имеют так называемые характеристические соединения. Это чаще всего оксиды, сульфиды, нитриды, гидриды и другие бинарные соединения.

Оксиды лантаноидов – самые прочные оксиды. Об этом свидетельствуют величины энтальпий образования (табл. 6).

Табл. 6. Энтальпии образования оксидов лантаноидов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединения | La2O3 | Nd2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Dy2O3 | Er2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 |
| ΔН° 298 КДж/моль | -1795 | -1808 | -1661 | -1821 | -1863 | -1894 | -1815 | -1878 |

В свою очередь, среди оксидов лантаноидов наименьшей прочностью отличается оксид европия (III). Оксиды лантаноидов – тугоплавкие и трудно растворимые в воде вещества, хотя интенсивно взаимодействуют с ней с выделением теплоты. Получают оксиды прокаливанием соответствующих гидроксидов, нитратов и карбонатов, а также непосредственным окислением металлов.

2Ме(ОН)3 → Ме2О3 + 3Н2О

4Ме(NO3)3 → 2Me2O3 + 12NO2 + 3O2↑

Mе2(СО3)3 → Ме2О3 + 3СО2 ↑

4Ме + 3O2 200-400°С → 2Ме2O3

2Ме(ОН)3 t°C → Me2O3 + 3H2O

Цвет оксидов разнообразен – от белого до красного и голубого. В воде оксиды практически нерастворимы. Характер оксидов основный, хотя основность уменьшается от церия к лютецию. Это подтверждается возможностью у некоторых из этих элементов при сплавлении с оксидами щелочных металлов соединений типа МеLnO2:

Ме2О3 + Na2O → 2NaМеО2

Данная реакция свидетельствует о некоторой амфотерности оксидов лантаноидов.

Некоторые оксиды лантаноидов являются сильными восстановителями, например, оксид празеодима (III):

3Pr2O3 + KClO3 → 6PrO2 + KCl

Pr+3 -℮-- → Pr+4 1 6

Cl+5 -6℮-- → Cl-1 6 1

Оксиды лантаноидов в воде нерастворимы, но энергично ее присоединяют с образованием гидроксидов:

Э2О3 + 3Н2О → 2Э(ОН)3

Нагревание металлических тербия и празеодима на воздухе ведёт к образованию смешанных оксидов Tb4O7 (Tb2O3•2TbO2) и Pr7O12 (2Pr2O3•3PrO2) тёмно – бурого цвета. Если на воздухе прокалить соль празеодима, то образуется промежуточный тёмно – серый продукт состава Pr6O11 с молекулярной массой 1021,5. Его можно рассматривать либо как Pr2O5•2Pr2O3, либо как Pr2O3•4PrO2.

Известны также и оксиды со степенью окисления +2. Например, оксид европия (EuO). Его можно получить из оксида европия (III) путём нагревания на воздухе с графитом:

Eu2O3 + C(графит) 1700°C→ 2EuO + CO ↑

Моноксид европия - тугоплавкие кубические кристаллы – медленно разлагаются водой с выделением водорода, то есть является сильным восстановителем.

Известен также и оксид SmO. Но его свойства пока ещё мало изучены.

Сульфиды лантаноидов имеют разнообразный состав в зависимости от количества серы: Me2S3, Me3S4, MeS, Ме2S7, Me5S7, MеS2 и др. Большинство сульфидов переменного состава с преобладающим металлическим типом связи. Для многих лантаноидов характерны тугоплавкие моносульфиды, кристаллизующиеся в кубической структуре. В сульфидах МеS степень окисления лантаноидов +2 чисто формальная, так как при растворении в кислотах они выделяют сероводород и водород. Они отличаются чрезвычайно высокой термической стойкостью и даже способны заменить графит при плавлении тугоплавких металлов. Однако такие огнеупоры боятся кислорода. Получают сульфиды взаимодействием металлов с расплавленной серой:

xМе + yS → MexSy

В кубической структуре кристаллизуются и нитриды МеN. Чёрные или серо – чёрные нитриды МеN получены для всех лантаноидов. Такие соединения образуются при непосредственном взаимодействии металлов с азотом при высокой температуре или при прокаливании металлического порошка в атмосфере аммиака:

2Ме + N2 1000°С → 2MeN

2Me + 2NH3 → 2MeN + 3H2 ↑

Все нитриды довольно тугоплавки и термически устойчивы. Однако они легко растворяются в кислотах и почти также легко гидролизуются:

MeN + 3HNO3 → Me(NO3)3 + NH3 ↑

MeN + 3H2O → Me(OH)3 + NH3 ↑

Гидриды лантаноидов в основном отвечают формулам МеН2 и МеН3. Европий и иттербий образуют гидриды состава МеН2 – чёрные порошки, обладающие высокой химической проводимостью. Получают гидриды при непосредственном взаимодействии металлов с водородом:

Ме + х/2Н2 → МеНх

По своим физико-химическим свойствам они являются металлоподобными гидридами, и, следовательно, только формально похожи на солеобразные гидриды щёлочноземельных металлов. Остальные лантаноиды образуют гидриды МеН2 и МеН3. Последние также представляют собой металлоподобные вещества. Для лантана наиболее устойчивым является гидрид состава LaH2,5, который можно рассматривать как смесь двух гидридов состава LaH2 и LaH3. Гидриды МеН3 легко гидролизуются:

МеН3 + 3Н2О → Ме(ОН)3↓ + 3Н2↑

Галогениды лантаноидов тугоплавки и труднолетучи. Фториды нераствоимы в воде, а остальные галогениды растворимы не только в воде, но и в низших спиртах. В ряду лантаноидов имеет место слабое последовательное уменьшение теплот образования для трифторидов (табл. 7).

Табл. 7. Энтальпии образования фторидов лантаноидов.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединения | LaF3 | NeF3 | EuF3 | GdF3 | DyF3 | ErF3 | YbF3 | LuF3 |
| ΔН° 298 КДж/моль | -1732 | -1713 | -1619 | -1713 | -1720 | -1723 | -1657 | -1701 |

От фторидов к иодидам теплоты образования убывают для лантаноидов.

Из тетрагалогенидов известны только MeF4. CeF4 получают растворением СеО2 в плавиковой кислоте:

CeO2 + 4HF → CeF4 + 2H2O

Тетрафторид церия (IV) – бесцветный порошок, разлагающийся при 390°С. ТbF4 можно получить окислением трифторида фтором:

2TbF3 + F2 → 2TbF4

Тетрафториды лантаноидов получают окислением соответствующих трифторидов тетрафторидом ксенона:

4MeF3 + XeF4 → 4MeF4 + Xe

Жёлтые кристаллы TbF4 разлагаются при 180°С. Известен и бесцветный PrF4 c температурой разложения 90°С.

Известны также и галогениды лантаноидов со степенью окисления +2. Восстановлением трифторида европия водородом при 1000°С можно получить дифторид, который изоморфен с CaF2:

2EuF3 + H2 → 2EuF2 + 2HF

Известны также дихлориды, дибромиды и дииодиды Sm, Eu, Tm, Yb. Их устойчивость в указанном ряду лантаноидов снижается от хлоридов к иодидам.

Интересны по химическим свойствам и карбиды лантаноидов. Наиболее характерны жёлтые карбиды состава МеС2. Некоторые лантаноиды могут также образовывать карбиды состава Ме3С. Все карбиды устойчивы к нагреванию, плавятся лишь при 2000°С. Интересно, что карбиды лантаноидов имеют такую же электрическую проводимость, как и чистые металлы. При гидролизе карбидов выделяются углеводороды, среди которых доминирует ацетилен. Получают карбиды обычным для бинарных соединений способом:

хМе + уС → МехСу

Для лантаноидов при высокотемпературном сплавлении получены моно – и дисилициды: MeSi и MeSi2. Известны также силициды с меньшим содержанием кремния.

Удалось получить также и бориды лантаноидов состава: МеВ2, МеВ6, МеВ4, МеВ12. Все бориды металлоподобны, тугоплавки (2000 – 2500°С), обладают высокой электропроводимостью и твёрдостью. Для иттрия и лютеция получены дибориды MeВ2. Для всех лантаноидов получены наиболее устойчивые гексабориды MeВ6. Кроме того, для многих лантаноидов известны бориды MeВ4 и MeВ12, а также более богатые бором соединения.

Известны также и фосфиды типа МеР. При сплавлении компонентов легко образуются изоморфные фосфидам арсениды, стибиды и висмутиды.

Состав селенидов и теллуридов чаще всего отвечает формулам МеSe(Te) или Ме2Se(Te)3. Только при сплавлении церия с теллуром получается СеТе2. В отличие от сульфидов селениды устойчивы к воде и разлагаются только кислотами. При нагревании селенидов типа Ме2Se3 до 1200-1700°С они выделяют селен и переходят в селениды Ме3Se4 с металлическим блеском:

3Ме2Se3 → 2Ме3Se4 + Se

Гидроксиды лантаноидов получают путём добавления к растворимым солям металлов сильной щёлочи:

МеCl3 + 3NaOH → Me(OH)3↓ + 3NaCl

Гидроксиды лантаноидов по силе уступают лишь гидроксидам щёлочноземельных металлов. Латаноидное сжатие приводит к уменьшению ионности связи Э – ОН и уменьшению основности в ряду Се(ОН)3 – Lu(OH)3. В ряду лантаноидов основная сила гидроксидов постепенно уменьшается. Гидроксиды иттербия и лютеция проявляют слабую амфотерность.

В кислых растворах гидроксид церия (IV) выступает как сильный окислитель:

2Ce(OH)4 + 8HCl → 2CeCl3 + Cl2↑ + 8H2O

2Cl- -2℮- → Cl2 2 1

Ce(OH)4 + 4H+ +℮- → Ce3+ + 4H2O 1 2

2Ce(OH)4 + 2Cl- + 8H+ → 2Ce3+ + Cl2 + 8H2O

Гидроксиды лантаноидов со степенью окисления +2 имеют ярко выраженный основный характер. По свойствам они близки к гидроксидам щелочноземельных металлов.

Считают, что 4f-орбитали лантаноидов, входящих в состав соединения, подвергаются, хотя и неполному экранированию электронами, занимающими 5s- и 5p-подуровни энергии. По сравнению с одиночными атомами порядок подуровней энергии у лантаноидов иной: 4f2-14 5s2 5p6 5d0-1 6s2. Эффект экранирования сильно уменьшает перекрывание 6f-орбиталей с атомными орбиталями и связи Ме─L имеют преимущественно ионный характер, связанный с ион – дипольным электростатическим взаимодействием. Комплексообразовательная способность лантаноидов невелика. Это связано с неблагоприятной для орбитальной гибридизации электронной структурой, так как достраивающиеся 4f – оболочки расположены очень глубоко. Наибольшую способность к комплексообразованию проявляет церий, поскольку катион Се4+ обладает большим значением ионного потенциала. При этом высшая степень окисления более стабильна. Для церия с такой степенью известны довольно устойчивые комплексы: [Ce(C2O4)3]2- и [Ce(NO3)6]2-. Из галогенидных комплексов наиболее устойчивы фторидные: [MeF6]2-(Ce и Pr), [MeF7]2-(Ce, Pr, Tb), а для диспрозия известен только Cs3[DyF7]. Координационное число в комплексах лантаноидов может изменяться в интервале 6 -12. В бромидных и хлоридных комплексах координационное число равно 6 ([PrCl6]3-, [NdBr6]3-, [DyBr6]3-); в сульфатных, тиоцианатных, оксалатных и хроматных комплексах – 8 ([Sm{CrO4}2]-, [Pr{CrO4}2]-); в иодидных и броматных – 9 ([NdI9]6-, [Gd{BrO3}9]6-, [PrI9]6-). Комплексы лантаноидов с координационным числом 10 с монодентантными лигандами неизвестны.

Синтезировано небольшое число комплексов с координационным числом 11, например, биядерный комплекс. Больше известны комплексы с координационным числом 12: Ме[Ce(NO3)6], Ме – Mg, Co, Mn. Высокие переменные координационные числа в комплексах лантаноидов вызваны ионным характером связи.

В водной среде молекулы воды и другие кислородсодержащие лиганды образуют связи с лантаноидами через атом кислорода. Ln – O.

**Получение**

Основной способ получения лантаноидов – восстановление металлов из их оксидов водородом или другими восстановителями.

А. Н. Даапе и Ф. Спендинг разработали двухстадийный способ получения элементарного диспрозия. Сначала окись диспрозия превращают во фторид, на который затем действуют металлическим кальцием при быстром нагревании:

Dy2O3 + 6HF → 2DyF3 + 3H2O

2DyF3 + 3Ca 1500°С → 3CaF2 + 2Dy

Такой способ позволяет получать металл высокой чистоты.

Тербий получают, восстанавливая Tb2O3 кальцием или электролизом расплава TbCl3:

Tb2O3 + 3Ca → 3CaO + 2Tb

2TbCl3 электролиз→ 2Tb + 3Cl2

К(-) Tb3+ +3℮--→ Tb 3 2

A(+) Cl2 -2℮--→ 2Cl-- 2 3

Благодаря внедрению передовых технологий получения лантаноидов, такие как ионный обмен, зонная плавка, экстракция, получают металлы с большим выходом и высокой чистоты.

Теоретически из бромида самария (II) возможно выделить чистый металл. Однако при взаимодействии с активными металлами основная масса исходного вещества сублимируется:

SmBr2 + Ba → Sm + BaBr2

Лантан получают из монацита в несколько стадий. Первая стадия концентрирования происходит уже на драге. Плотность монацита 4,9—5,3, а обычного песка — в среднем 2,7 г/см3. При такой разнице в весе гравитационное разделение не представляет особого труда. Но кроме монацита в тех же песках есть другие тяжелые минералы. Поэтому, чтобы получить монацитовый концентрат чистотой 92—96%, применяют комплекс гравитационных, магнитных и электростатических методов обогащения. В результате попутно получают ильменитовый, рутиловый, цирконовый и другие ценные концентраты.

Как и всякий минерал, монацит надо "вскрыть". Чаще всего монацитовый концентрат обрабатывают для этого концентрированной серной кислотой. Образующиеся сульфаты редкоземельных элементов и тория выщелачивают обычной водой. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем и не отделившаяся на предыдущих стадиях часть циркона.

На следующей стадии разделения извлекают короткоживущий радий-228, а затем и торий — иногда вместе с церием, иногда отдельно. Отделение церия от лантана и смеси лантаноидов не особенно сложно: в отличие от них, он способен проявлять валентность 4+ и в виде гидроксида Се(ОН)4 переходить в осадок, тогда как его трехвалентные аналоги остаются в растворе. Отметим только, что операция отделения церия, как, впрочем, и предыдущие, проводится многократно — чтобы как можно полнее "выжать" дорогой редкоземельный концентрат.

После того как выделен церий, в растворе больше всего лантана (в виде нитрата La(NO3)3, так как на одной из промежуточных стадий серная кислота была заменена азотной, чтобы облегчить дальнейшее разделение). Из этого раствора и получают лантан, добавляя аммиак, нитраты аммония и кадмия. В присутствии Cd(NO3)2 разделение более полно. С помощью этих веществ все лантаноиды переходят в осадок, в фильтрате же остаются лишь кадмий и лантан. Кадмий осаждают сероводородом, отделяют осадок, а раствор нитрата лантана еще несколько раз очищают дробной кристаллизацией от примесей лантаноидов.

В конечном счете, получают хлорид лантана LаС13. Электролиз расплавленного хлорида дает лантан чистотой до 99,5%. Еще более чистый лантан (99,79% и выше) получают кальциетермическим способом. Такова традиционная классическая технология.

Как видим, получение элементарного лантана — дело сложное.

Разделение лантаноидов — от празеодима до лютеция — требует еще больших затрат сил и средств, и времени. Поэтому в последние десятилетия химики и технологи многих стран мира стремились создать новые, более совершенные методы разделения этих элементов. Такие методы — экстракционные и ионообменные — были созданы и внедрены в промышленность. Уже в начале 60-х годов на, установках, работающих по принципу ионного обмена, достигли 95%-ного выхода редкоземельных продуктов чистотой до 99,9%.

К 1965 году внешнеторговые организации нашей страны могли предложить покупателям все лантаноиды в виде металлов чистотой выше 99% кроме прометия. Хотя радиоактивные препараты этого элемента — продукты ядерного распада урана — тоже стали вполне доступны.

**Применение лантаноидов:**

Несмотря на то, что лантаноиды очень мало распространены в земной коре, тем не менее, они нашли очень широкое распространение в промышленности, технике и металлургии. С лантаноидами связано одно из самых значительных событий последних десятилетий в чёрной металлургии.

Дело в том, что высокопрочный чугун обычно получали, модифицируя его магнием. Физический смысл этой добавки станет ясным, если вспомнить, что в чугуне 2—4,5% углерода в виде чешуйчатого графита, который и придаёт чугуну главный его технический недостаток – хрупкость. Добавка магния заставляет графит перейти в более равномерно распределяющуюся в металле шаровидную или глобулярную форму. В результате значительно улучшается структура, а с ней и механические свойства чугуна. Однако легирование чугуна магнием требует дополнительных затрат: реакция идёт очень бурно, расплавленный металл брызжет во все стороны, в связи с чем приходилось сооружать для этого процесса специальные камеры.

Лантаноиды действую на металл аналогично: "убирают" оксидные примеси, связывают и выводят серу, способствуют переходу графита в глобулярную форму. И при этом нет специальных камер – реакция протекает спокойно.

На тонну чугуна вводят всего 4 кг (0,4%) сплава ферроцерия с магнием, и прочность чугуна увеличивается вдвое. Такой чугун во многих случаях можно использовать вместо стали, в частности при изготовления коленчатых валов. Мало того, высокопрочный чугун на 20-25 % дешевле остальных отливок и в 3 – 4 раза дешевле стальных поковок. Стойкость против истирания у чугунных шеек валов оказалась в 2 – 3 раза выше, чем у стальных. Коленчатые валы из высокопрочного чугуна уже работают в тепловозах, тракторах и других тяжёлых машинах.

Редкоземельные элементы добавляют в таль разных сортов в основном в виде сплава с железом (ферроцерий), либо в виде мишметалла (49,5 – 65% Се, до 44% La, Pr, Nd, 4,5 – 5% Fe, 0,5% Al и др.). Во всех случаях эта добавка работает как сильный раскислитель, превосходный дегазатор и десульфатор. В некоторых случаях лантаноидами легируют легированную сталь. Хромоникелевые стали трудно прокатывать. Всего 0,03% мишметалла, введённые в такую сталь, намного увеличивает её пластичность. Это облегчает обработку металла резанием и изготовление поковок.

Редкоземельные элементы вводят и в состав легких сплавов. Известен, например, жаропрочный сплав алюминия с 11% мишметалла. Добавки лантана, церия, неодима и празеодима позволили в три с лишним раза поднять температуру размягчения магниевых сплавов и одновременно повысили их коррозионную стойкость. После этого сплавы магния с редкоземельными элементами стали применять для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов, оболочек искусственных спутников Земли, управляемых снарядов. На основе церия и мишметалла изготавливают пирофорные сплавы, дающие искру при трении. Такие сплавы применяют при создании трассирующих пуль, снарядов. На снаряд надевают насадку из пирофорного сплава, а роль диска, высекающего искру, играет трение о воздух.

Редкоземельные добавки улучшают свойства и других важных металлов – меди, хрома, ванадия, титана и др. Неудивительно, что металлурги год от года всё шире используют лантаноиды. В России созданы магниевые и алюминиевые сверхпрочные стали, легированные неодимом и цирконием. Из всех лантаноидов эти два лучше всего на свойства магниевых, титановых и алюминиевых сплавов. 5%-ная добавка неодима вдвое увеличивает предел прочности алюминия (с 5 до 10 кг/мм2). Во много раз возрастает и твёрдость сплава. Подобным образом действует неодим и на свойства тана: добавка 1,2% добавка неодима увеличивает предел прочности титана до 48—50 кг/мм2. Для сравнения, примерно такая же добавка циркония увеличивает предел прочности титана с 32 до 38—40 кг/мм2. В данном случае используют оксид неодима очень высокой чистоты (99,996%). Предел длительной прочности таких сплавов при повышенных температурах намного больше, чем магниевых сплавов, легированных иными элементами. Эффективное действие, по мнению специалистов, объясняется тем, что неодим обладает максимальной растворимостью в магнии, которая способствует наибольшему эффекту упрочнения сплава в результате термической обработки. Скорость диффузии неодима в магнии по сравнению с другими лантаноидами оказывается наименьшей – это служит причиной меньшей скоростью разупрочнения сплава при повышенных температурах, а, следовательно, более высокой жаропрочности. Алюминий, легированный неодимом, химически взаимодействует с ним, образуя соединения состава NdAl2 и NdAl4.

Пятипроцентная добавка гадолиния заметно повышает прочность и предел текучести сплавов на титановой основе. Диспрозиевые добавки (вместе с эрбием и самарием) применяют к сплавам на основе циркония. Такие сплавы намного лучше, чем чистый цирконий, подаются обработке давлением. Возможно также и легирование цинка диспрозием.

Соединения гадолиния сохраняют магнитные свойства. При сверхнизких температурах сплав гадолиния с церием и рутения приобретает сверхпроводимость, являясь идеальным проводником электричества. Оксид гадолиния (III), добавленный к ферритам, позволяет увеличить контрастность рентгеновских снимков, а борид (GdB) позволяет создавать катоды электронных приборов с очень большими сроками действия. Таким образом, для магнетохимии представляют непреходящий интерес и сам гадолиний, и его соединения, и сплавы. Другой сплав гадолиния — с титаном — применяют в качестве активатора в стартерах люминесцентных ламп. Этот сплав впервые получен в нашей стране.

Интерметаллиды самария являются превосходным материалом для создания сильных постоянных магнитов - SmCo5, входящие в состав сплава самария с кобальтом. Такой магнит размером с кулак может поднять "Жигули" с четырьмя пассажирами! Сплавы лантаноидов весьма многочисленны. Их сплавы с тяжёлыми металлами приводят к резкому улучшению качества жаропрочных сталей. Немаловажное значение имеет применение лантаноидов как раскислителей и для удаления вредных примесей. Добавка всего 3% лантаноидов позволяет из лёгких магниевых сплавов готовить детали, способные работать при повышенных температурах.

Вторая не менее важная область применения лантаноидов – атомная энергетика. У гадолиния – 157 (его доля в природной смеси — 15,68%) сечение захвата превышает 150 000 барн. Это "рекордсмен" среди всех стабильных изотопов. Большое сечение захвата гадолиния дает возможность применять его при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов. Ещё в начале 60 – Х годов управляющие стержни для некоторых атомных реакторов в США начали делать из нержавеющей стали с присадками гадолиния. Однако, активно захватывающие нейтроны изотопы гадолиния (Gd – 155 и Gd - 157) в реакторах довольно быстро "выгорают" — превращаются в "соседние" ядра, у которых сечение захвата намного порядков меньше. Самарию также свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов — около 6500 барн. Это больше, чем у традиционных материалов регулирующих стержней атомных реакторов — бора и кадмия, поэтому его применяют как замену гадолинию в стержнях атомных реакторов.

Прометий – 147 используют в миниатюрных (не более канцелярской кнопки) атомных батарейках. Они способны давать энергию в течение нескольких лет. На одну батарейку расходуется всего 5 мг прометия-147. Такие батарейки используют как источники энергии в космических кораблях, радиоустройствах, слуховых аппаратах, часах. Прометиевые батарейки предполагалось использовать на космических кораблях, в управляемых снарядах, радиоустройствах, часах и даже слуховых аппаратах. В такой атомной батарейке происходит двукратное преобразование энергии. Сначала излучение прометия заставляет светиться специальный люминесцирующий состав (фосфор), а эта световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. Оксид прометия – 147 (Pr2O3) в количестве 5 мг смешивается с тонко измельчённым фосфором, который поглощает β – излучение и превращает его энергию в красный или инфракрасный поток. Особенность прометия-147 в том, что он практически не дает γ - лучей, а лишь мягкое β - излучение, задерживаемое даже тонким слоем фосфора и корпусом батарей.

Радиоактивные изотопы диспрозия короткоживущи, за исключением диспрозия-159 (его период полураспада 134 дня). Используется и другой радиоактивный изотоп диспрозия с массовым числом 165 в качестве радиоактивного индикатора при химических исследованиях. Для атомной энергетики диспрозий представляет ограниченный интерес, поскольку сечение захвата тепловых нейтронов у него достаточно велико (больше 1000 барн) по сравнению с бором или кадмием, но намного меньше, чем у некоторых других лантаноидов — гадолиния, самария... Правда, диспрозий более тугоплавок, чем они, и это в какой-то мере уравнивает шансы.

Несколько лет назад учёные открыли, что ион Но3+ может быть употреблен для возбуждения лазерного излучения в инфракрасной области. Но подобными же свойствами обладают ионы других лантаноидов — разница лишь в длине излучаемых волн. В лазерах также применяют и микропримеси тулия. Такие же микропримеси тулия вводят и в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия) Но, как это ни странно, важнее, чем стабильный природный изотоп тулия (Тu - 169), оказался радиоактивный тулий-170. Данный изотоп образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Этот изотоп с периодом полураспада 129 дней излучает сравнительно мягкие γ - лучи с энергией 84 Кэв. На основе этого изотопа были созданы компактные рентгено-просвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличие от них тулиевые аппараты не нуждаются в электропитании, они намного компактнее, легче, проще по конструкции. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тех тканях и органах, которые трудно, а порой и невозможно просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами. γ - лучами тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. Тулиевые гамма - дефектоскопы очень удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. При работе с образцами толщиной не больше 6 мм эти дефектоскопы наиболее чувствительны. С помощью тулия-170 были обнаружены совершенно незаметные письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирийского шлема IX века до н. э. Шлем обернули фотопленкой и стали просвечивать изнутри мягкими γ - лучами тулия. На проявленной пленке появились стертые временем знаки. Кроме дефектоскопов препараты тулия-170 используют в приборах, называемых мутнометрами. По рассеянию γ - лучей этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости. Для тулиевых приборов характерна компактность, надежность, быстродействие. Единственный их недостаток — сравнительно малый период полураспада тулия-170. Тулиевые γ - источники становятся дешевле по мере увеличения их производства. Сегодня этот элемент (и его соединения) довольно важен для атомной энергетики.

Сплавы церия с плутонием и торием используется в качестве ядерного топлива.

Оптическая промышленность тоже является хорошим потребителем лантаноидов и их соединений. Широко используют оксид лантана – главный компонент оптических стёкол. Добавление оксида лантана в стёкла повышает их показатель преломления и даёт возможность уменьшить размеры фотообъектива при той же светосиле и намного улучшить качество цветной съёмки. Радиационно-оптическую устойчивость стекол повышает CeO2. Он же увеличивает прозрачность стекла, а порошком полиритом, где церия более 45%,шлифуют оптические и зеркальные стёкла. Содержащие примеси церия стёкла не тускнеют под действием радиации, отсюда его применение в атомной технике. Оптическое действие СеО2 объясняется его способностью переводить ионы Fe2+ в ионы Fe3+. Оксид празеодима окрашивает стёкла в зелёный цвет. Вместе с неодимом и церием празеодим входит в состав защитных стёкол для сварочных работ. Неодимовые стёкла используют в лазерах. Оксид неодима (III) при содержании его не ниже 4,3% придаёт стеклу так называемый "александритовый" эффект – способность менять свою окраску в зависимости от освещения. Художественные изделия из сортового неодимового стекла российского производства не раз с успехом демонстрировались на международных выставках. Неодимовое стекло используют не только для изготовления красивых ваз и художественных изделий. Ион Nd3+ дает лазерное излучение в инфракрасной области спектра. Для специальных стекол получают окись неодима чрезвычайно высокой чистоты—99,996% Nd2O3. Самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфракрасные лучи. Празеодим окрашивает стекло в светло – зелёный цвет, церий – в светло – жёлтый. Важное значение приобрел европий как активатор люминофоров. В частности, окись, оксисульфид и ортованадат иттрия YVO4, используемые для получения красного цвета на телевизионных экранах, активируются микропримесями европия. Имеют практическое значение и другие люминофоры, активированные европием. Основу их составляют сульфиды цинка и стронция, фториды натрия и кальция, силикаты кальция и бария.

Многие лантаноиды применяют и в керамике. Керамику с добавками церия используют в ракетостроении: она тугоплавка. На основе иттрия с добавлением циркония делается жаропрочная керамика. Некоторые её разновидности прозрачны как стекло. Керамические материалы, в которые входит окись самария (порошок бледно-кремового цвета), стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении. Оксиды гадолиния, самария и европия входят в состав защитных керамических покрытий от тепловых нейтронов в ядерных реакторах. Церий используется в газокалильных лампах. Колпачки, пропитанные оксидами церия и тория, надевают на газовые рожки, что значительно улучшает освещение. Чтобы сделать свет ярче, в состав углей, между которыми вспыхивает дуга, вводят CeF3. Радиоактивность некоторых изотопов лантаноидов нашла применение в медицине. Радиоактивный европий, получающийся в атомных реакторах, используется при лечении некоторых форм рака, так как обладает очень мягким излучением. Соли эрбия способствуют увеличению гемоглобина и количества эритроцитов, а также входит в состав некоторых мазей для бальзамирования. Радиоактивный изотоп европий – 155 (Т1\2=1,81г) применяется в медицинской диагностике. Салициловокислый дидим — смесь соответствующих солей празеодима и неодима — входит в состав антисептического средства "дималь".

Не обделили лантаноиды и химическую отрасль. Соединения лантаноидов используются в качестве катализаторов. Способность их соединяться с атмосферными газами используется для создания высокого вакуума. Оксид празеодима (III) полезен для каталитического процесса низкотемпературного окисления аммиака. Этот же оксид применяют как диэлектрик с минимальным коэффициентом теплового расширения. Радиоактивный изотоп Но – 166 используют в аналитической химии в качестве радиоактивного индикатора. С помощью сульфата гадолиния [Gd2(SO4)3•8H2O] и хлорида гадолиния удалось получить температуру, лишь на 0,0002К отличающееся от абсолютного нуля.

Весьма крупной областью применения оксидов лантаноидов являются абразивные материалы, например, хорошо известный состав "полирит". Это самый эффективный порошок для полировки.

Лантан и его аналоги нашли применение и в других областях современной техники - радиоэлектронике, электротехнике, лазерах, ЭВМ, телевидении, светотехнике, кожевенной и текстильной промышленностях. Без сомнения через некоторое время область применения лантаноидов намного расширится, поскольку они обладают набором таких уникальных свойств, которыми не обладает ни один из химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

**Заключение**

В данной курсовой раскрыты основные аспекты знакомства с лантаноидами: общая характеристика, нахождение в природе, физические и химические свойства, характеристические соединения, их получение и применение.

Данная тема не включена в школьную программу по химии и вынесена на факультативные занятия или на самостоятельное изучение. Впервые с лантаноидами учащиеся знакомятся при изучении строения атома и периодического закона. Больше о лантаноидах в программе ничего нет.

В ВУЗах данная тема хоть и включена в программу изучения химии элементов, но она вынесена на самостоятельное изучение.

Не надо считать, однако, что все проблемы, связанные с "узлом" в периодической системе, уже разрешены. В наши дни особенно актуально звучат слова Дмитрия Ивановича Менделеева о лантаноидах: "Тут скопилось за последние годы очень много нового"... Однако считать, что познано все и вся, что редкоземельная тематика себя исчерпала, могут только дилетанты. Специалисты же, напротив, уверены, что познание лантана и его команды только начинается, что эти элементы еще не раз удивят научный мир.

**Список литературы**

1) Ахметов Н. С. "Общая и неорганическая химия" М.: Высшая школа, 2001 г.

2) Большой Энциклопедический словарь М.: Просвещение, 2001г.

3) Комкова Е. Г. "Группа химических астероидов" кн.3 из серии "Элементы периодической системы Менделеева" М.: Просвещение, 1984г.

4) Леенсон И. А. "Чёт или нечёт? Занимательные очерки по химии" М.:Химия, 1987г

5) Любимов И. М. "Редкие элементы" М.: Просвещение, 1977г.

6) Рич В. "В поисках элементов" М.: Просвещение, 1985г

7) CD – ROM "Рефераты и курсовые по химии" (реферат - "лантан")

8) Угай Я. А. "Общая и неорганическая химия" М.: Высшая школа, 2002г.