ВВЕДЕНИЕ.

Самое знаменательное в элементе лантане, несомненно, то, что он возглавляет шеренгу из четырнадцати лантаноидов - элементов с черезвычайно сходными свойствами. Лантан и лантаноиды - всегда вместе: в минералах, в нашем представлении, в металле. На Всемирной выставке в Париже в 1900 году были впервые продемонстрированы образцы некоторых чистых, как считалось, лантаноидов. Но можно не сомневаться, что в каждом образчике, независимо от ярлыка, присутствовали и лантан, и церий и неодим с празеодимом, и самые редкие из лантаноидов-тулий, гольмий, лютеций. Самые редкие, если не считать "вышедшего" и воссозданного в ядерных реакциях элемента N61-прометия. Впрочем, будь у прометия стабильные изотопы, он тоже присутствовал бы в любом образце редкоземельного элемента.

Один из самых массовых и дешёвых редкоземельных продуктов остаётся мишметалл - "природный" сплав лантана и лантаноидов...

ЛАНТАН.

Лантан - это металл, обыкновенный по внешнему виду (серебристо-белый, покрытый сероватой окисной пленкой) и по физическим свойствам (температура плавления- 920, кипения- 3469 °C; по прочности, твердости, электропроводности и прочим характеристикам металл лантан всегда оказывается в середине таблицы). Обыкновенен лантан и по химическим свойствам. В сухом воздухе он не изменяется: окислая пленка надежно защищает от окисления в массе. Но если воздух влажен (а в обычных земных условиях он влажен почти всегда), металлический лантан постепенно окисляется до гидроокиси. La(OH)3 -основание средней силы, что опять-таки характерно для металла- "середнячка".

По распространению в природе, по масштабам производства, по широте использования лантан уступает своему ближайшему аналогу-церию. Родоначальник и вечно второй, таково положение лантана в его семействе. И когда редкоземельные элементы по совокупности свойств стали делить на две подгруппы, лантан был отнесён в подгруппу, название которой дали в честь церия... И открыт лантан был после церия, как примесь к церию, в минерале церите.

В 1803 году 24 -летний шведский химик Йенс Якоб Берцелиус вместе со своим учителем В. Хизингером обнаружил в этом минерале открытую Ю.Гадолином в 1794 году иттриевую "землю" и еще одну редкую землю, очень похожую на иттриевую. Ее назвали цериевой. В 1826 году К. Г. Мозандер - ученик, ассистент и один из близких друзей Берцелиуса - исследовал цериевую землю и заключил, что она неоднородна, что в ней, помимо церия, содержится еще один, а может быть и не один, новый элемент. Но чтобы проверить это предположение, нужно было много церита. Доказать сложность цериевой земли Мозандеру удалось лишь в 1839 году.

Новый элемент, обнаруженный в церите, по предложению Берцелиуса назвали лантаном. Название с намеком: оно происходит от греческого слова λανυανειν - скрываться, забываться - лантан, содержащийся в церите, успешно скрывался от химиков в течении 36 лет!

Металлический лантан, разумеется, далеко не чистый, впервые был

получен Мозандером при нагревании хлористого лантана с калием.

В наше время в промышленных масштабах получают лантан чистотой более 99 %; преимущественно из монацита и бастнезита, как, впрочем, и церий, и все остальные элементы цериевой подгруппы.

Моцанит - тяжелый блестящий минерал, обычно желто-бурый, но иногда и других цветов, поскольку постоянством состава он не отличается. Точнее всего его состав описывает такая странная формула: (РЗЭ)РО4: это значит, что монацит - фосфат редкоземельных элементов (РЗЭ). Обычно в моналите 50-68% окислов РЗЭ и 22 - 31,5 % P2O5. А еще в нем до 7 % двуокиси циркония, 10% (в среднем ) двуокиси тория и 0,1-0,3 % урана. Эти цифры со всей очевидностью показывают, почему в наше время тесно переплелись пути редкоземельной и атомной промышленности. Монацитовые россыпи распространены по берегам рек, озер и морей на всех континентах. В начале века (данные за 1909) 92 % мировой добычи редкоземельного сырья и прежде всего монацита приходилось на долю Бразилии. После 1950 г. в связи с развитием атомной промышленности гегемоном среди капиталистических стран в добычи и переработке редкоземельного сырья стали США.

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 (широкое распространение приобрел также щелочной способ вскрытия монацита). Образующиеся сульфаты редкоземельных элементов и тория выщелачивают холодной водой. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем и не отделившаяся на предыдущих стадиях часть циркона.

На следующей стадии отделяют короткоживущий мезоторий (радий - 228), а затем и сам торий - иногда вместе с церием, иногда по отдельности.

После того как выделен церий, в растворе остается больше всего лантана, который получают обычно в виде хлорида LaCl3. Электролиз расплавленого хлорида дает лантан чистотой до 99.5 %. Еще более чистый лантан - 99.79 % и выше получают кальциетермическим способом. Такова классическая, традиционная технология.

Как видим, получение элементарного лантана - дело сложное.

Разделение лантаноидов - от празеодима до лютеция - требует еще больших затрат сил и средств, и времени, разумеется. Поэтому в последнее десятилетие 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 шестидесятых годов на установках, работающих по принципу ионного обмена, достигли 95 % - ного выхода редкоземельных продуктов чистотой до 99.9 %.

НЕПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ.

Вынести лантаноиды за пределы основной части таблицы первым предложил профессор Пражского университета Богуслав Францевич Браунер. Распутать "узел в системе" окончательно удалось только после того, как в основу менделеевской таблицы был положен новый, физическии более точный критерий - заряд атомного ядра. Тогда стало ясно, что между лантаном и танталом могут поместиться всего 15 элементов, причем последний должен быть аналогом циркония. Этот элемент - гафний - был открыт Д. Костером и Д. Хевеши в 1923 году. Последний (по атомным номерам) лантаноид - лютеций - был обнаружен раньше, в 1907 году.

АНОМАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ.

Аномальные валентности лантаноидов исследовал и объяснил немецкий химик Вильгельм Клемм. По рентгеновским спектрам он определил основные параметры их кристаллов и атомные объемы. На кривой атомных объемов явно выражены максимумы (европий, иттербий) и менее резко - минимумы (церий, тербий). Празеодим и самарий тоже выпадают, хотя и не так сильно, из ряда, определяемого плавно ниспадающей кривой. Поэтому первый "тяготеет" к малообъёмным церию и тербию, а второй - к крупным европию и иттербию. Элементы с большими атомными объемами крепче удерживают электроны и потому бывают лишь трех- или даже двухвалентными. В "малообъемных" атомах, напротив, один из "внутренних" электронов заключён в оболочке недостаточно прочно - потому атомы церия, празеодима и тербия могут быть четырехвалентными.

В работах Клемма было найдено и физическое обоснование давно

сложившегося разделения лантаноидов на две подгруппы - цериевую и иттриевую. В первую входят лантан и лантаноиды от церия до гадолиния, во вторую-иттрий и лантаноиды от тербия до лютеция. Отличие между элементами двух этих групп - в знаке спинов у электронов, заполняющих главную для лантаноидов четвертую оболочку. Спины - собственные моменты количества движения электронов - у первых имеют один и тот же знак; у вторых же половина электронов имеет спины одного знака, а половина - другого.

Лантаноидное сжатие.

Лантаноидным сжатием называют открытое немецким геохимиком В. Гольдшмитом закономерное уменьшение размеров трехвалентного иона редкоземельных элементов от лантана к лютецию. Казалось бы , все должно быть наоборот: в ядре атома церия на один протон больше, чем в ядре атома лантана; ядро празеодима больше, чем ядро церия и т. д. Соответственно растет и число электронов, вращающихся вокруг ядра. И если представить атом таким, как его обычно рисуют на схемах, - в виде маленького диска, окруженного вытянутыми орбитами невидимых электронов, орбитами разных размеров, то, очевидно, прибыль электронов должна была бы увеличить размеры атома в целом. Или, если отбросить наружные электроны, число которых может быть неодинаковым, такая же закономерность должна наблюдаться в размерах трехвалентных ионов лантана и его команды.

Радиус трехвалентного иона лантана равен 1,22 , а такого же иона лютеция - всего 0,99 . Все не по логике, а как раз наоборот. Однако до

физического смысла лантаноидного сжатия докопаться нетрудно и без квантовой механики, достаточно вспомнить основные законы электромагнетизма.

Заряд ядра и число электронов вокруг него растут параллельно. Сила притяжения между разноименными зарядами тоже растет: более тяжелое ядро сильнее притягивает электроны, укорачивает их орбиты. А поскольку в атомах лантаноидов наиболее насыщены электронами глубинные орбиты, электрическое притяжение оказывает еще более сильное действие.

Близость ионных радиусов и общность химических свойств - вот главные причины совместного присутствия лантаноидов в минералах.

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; и это старинное общее название скандия, иттрия и лантана с лантаноидами - не более чем дань уважения к прошлому. Они не редки: церия в земле больше, чем свинца, а самые редкие из редкоземельных распространены в земной коре на много больше, чем ртуть. Все дело в рассеяности этих элементов и сложности отделения их один от другого.

Лантаноиды распространены в природе не одинакого. Элементы с четными атомными номерами встречаются значительно чаще, чем их не четные соседи. Это обстоятельство, конечно, сказывается на масштабах производства и ценах на редкоземельные металлы. Самые труднодоступные лантаноиды-тербий, тулий, лютеций.

ЦЕРИЙ.

( В честь самой большой из малых планет ).

В начале нынешнего века менделеевскую таблицу нередко сравнивали с солнечной системой, уподобляя элементы планетам. Лантаноидам же в этой аналогии отводилась роль астероидов. Церий назвали в честь Цереры - самого большого из астероидов. И этот элемент оказался самым "большим" из химических астероидов - самый распространенным, самым дешевым, самым важным(по крайней мере сегодня).

Между прочим, Мартин Клапрот, открывший цериевую землю почти одновременно со своими шведскими коллегами - В. Хизингером и Й.Я.Берцелиусом, возражал против названия "церий": если уж в честь Цереры, то "церерий". Берцелиус, однако, отстоял свое название, ссылаясь на трудности произношения того имени, которое предлагал новому элементу Клапрот.

Цериевая земля открыта в 1803 году, в чистом виде ее первым получил Карл Мозандер в 1839 году (одновременно с лантановой ), но лишь в 1875 году был впервые получен металлический церий. Сделал это американский химик Уильям Френсис Гиллебранд, работавший вместе со своим помощником Нортоном. Церий был получен электролизом тщательно очищенного четыреххлористого церия CeCl4. Он оказался светлым металлом, похожим на лантан, и таким же обыкновенным, как лантан. Однако не прошло и десяти лет, как был взят патент на первое практическое применение церия. Точнее, его окиси.

Началось с газокалильных сеток.

Австрийский химик Ауэр фон Вельсбах (1858-1928) был большим специалистом в области редких земель. Он открыл четыре новых лантаноида; правда, в таблицу Менделеева из них вошли только два - неодим и празеодим. Альдебараний же, названный в честь Альдебарана - главной звезды созвездия Тельца, оказался идентичен открытому несколькими месяцами раньше иттербию, а кассиопей (в честь созвездия Кассиопеи) тоже за несколько месяцев до Ауэра фон Вельсбаха открыл француз Жорж Урбэн и назвал лютецием...

Ауэр фон Вельсбах был не только очень требовательным к себе исследователем. Та сторона научной работы, которую ныне называют "связью с производством" или "внедрением", у него была организована значительно лучше, чем у многих его коллег и современников. Именно он в 1884 году взял патент на применение окиси церия в газокалильных лампах. В то время газовое освещение еще могло конкурировать с электрическим.

На газовые рожки стали надевать "ауэровские колпачки", и свету в домах прибавилось. Колпачки были пропитаны окислами тория и церия. (Заметим, что пропитка чистой окисью тория мало что давала, ярко светилась только смесь окислов.)

Есть еще одна давняя область применения элемента N58. Церий - главный компонент пирофорного сплава, из которого делают кремни для зажигалок. Кроме церия в его состав входят другие редкоземельные металлы, а также железо. Тот же сплав работает в трассирующих снарядах и пулях. Сделанная из него насадка надета на снаряд снаружи. А роль колесика, высекающего искру здесь играет воздух.

Церий в металлургии.

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) улучшать свойства сплавов на основе железа, магния, алюминия, меди, ниобия, титана. Легирование конструкционных сталей церием значительно повышает их прочность. Действие церия в целом аналогично деиствию лантана.

Влияние разных доз церия на структуру и свойства литой и кованной

стали, прежде всего легированной, выяснено достаточно четко. И для металлургии в этом случае оказалось справедливым старое медицинское правило: малые дозы - лекарство, большие - яд. Малые добавки церия очищают сталь от вредных неметаллических включении, прежде всего серы и газов, большие же - образуют самостоятельные окисные включения, которые полезны далеко не всегда.

С 1954 года в качестве легирующей добавки в сталь начали вводить

микроприсадки окиси и других соединений редкоземельных металлов, поскольк у они дешевле, чем сами металлы.

Церий и химия.

В начале 60-х годов каталитическая активность соединений церия была продемонстрированна довольно необычным способом. Днище поршней автомобильного двигателя "Шевроле" покрыли керамическим материалом, который на 80 % состоял из соединений редкоземельных элементов. Среди них преобладала окись церия. Во всем остальном опытный двигатель был идентичен серийным. Но при его работе выделялось в двое меньше несгоревших углеводородов, на 10 - 20 % уменьшилось и количество образующейся окиси углерода.

Катализаторами, в состав которых входит церий, пользуются уже много лет. Такие католизаторы ускоряют практически важную реакцию между водородом и окисью углерода, реакция дегидрогенизации спиртов, процессы крекинга нефти. Сульфат церия Ce(SO4)2 считают перспективным катализатором для сернокислотного производства на стадии окисления сернистого ангидрида в серный.

Керамика и стекло.

Атомная техника - одна из немногих областей, где пути церия и других лантаноидов (прежде всего самария, европия и гадолиния) резко расходятся. Если большенство лантаноидов интенсивно захватывают тепловые нейтроны, то церий пригоден в качестве материала активной зоны. Величина сечения захвата тепловых нейтронов атомами церия очень мала - втрое меньше, чем у железа, и в 50.000 раз меньше, чем у гадолиния. Керамику, в состав которой входит CeO2, используют в реакторостроении. В атомной технике применяют и церийсодержащие стекла - они не тускнеют под действием радиации.

Но это лишь одна из многих ролей церия в стеклоделии. Его двуокись вводят в стекло и как осветитель, и окисляющий ион Fe3+ в Fe2+, и иногда-как светло -желтый краситель. То же вещество - основной компонент пилирита, самого эффективного порошка для полировки оптического и зеркального стекла. Пилирит - коричнивый порошок, состоящий из окислов редкоземельных элементов.Окиси церия в нем меньше 45 % .

Двойная валентность.

Церий способен проявлять две валентности: 3+ и 4+ . В последнем случае помимо трех электронов, которые положено отдавать элементу третьей группы, атом церия отдает, по-видимому, и второй электрон с четвертой от ядра оболочки, обозначаемой латинской буквой N. С четырьмя электронами он расстается даже более охотно, чем с тремя.

В сухом воздухе церий воспламеняется при 320 С и сразу же превращается в желтый порошок двуокиси CeO2. Получить Ce2O3 - окись трехвалентного церия - намного труднее; она получается из CeO2 лишь при сильном прокаливании в токе водорода.

В щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного; в кислой же, наоборот, соединения четырехвалентного церия мало устойчивы. В таких условиях они выступают как довольно сильные окислители.

"Нестандартная" валентность помогает выделить церий из смеси с лантаном и другими лантаноидами.

Химический портрет церия будет явно неполным, если не упомянуть о его комплексных соединениях. Комплексообразование характерно для всех лантаноидов и очень полезно. Именно комплексные соединения редкоземельных элементо разделяют на ионообменных колонках... Но церий и здесь первый: его комплексы изучены лучше всего. В 1970 году химики Саратовского университета исследовали комплексные соединения церия с ε-капролактамом и анилином...

Металлический церий.

Если подвергнуть церий действию высокого давления - около 7000 атм.- его объем уменьшиться намного заметнее, чем объем лантана или неодима, -примерно на четверть. Тип кристаллической решетки при этом не изменится, но некоторые физические свойства изменятся очень сильно. В частности , электросопротивление церия упадет почти вдвое. Полагают, что причина таких пертурбаций - электронные переходы. В каждом атоме один электрон с 4f-подоболочки перейдет на 5d-подоболочку. Если до сжатия металл состоял из ионов Ce3+ и электронов, то теперь в электронном облаке находятся четырехвалентные ионы... В остальном же металлический церий неотличим от лантана. Только окисная пленка, которой покрыт металл, слегка желтоватого оттенка.

ПРАЗЕОДИМ.

Почти вся история редких земель - это история разделения. Лантан открыли, разделив окись церия. А через два года после открытия лантановой земли Карлу Мозандеру удалось разделить и ее. Свойства новой земли были черезвычайно близки свойствам La2O3 и потому элемент новой земли назвали дидимом-от греческого διδιμοζ, что означает "близнец" или "парный". Дадим оказался вдвойне близнецом ! В 1882 году после скрупулезного спектроскопического исследования окиси дидима Богуслав Браунер сообщил о ее неоднородности. А через три года Ауэр фон Вельсбах сумел аналитически разделить дидим на два элемента. Их назвали празеодимом (по гречески πρασινοζ - "светло-зеленый" ) и неодим ( "новый дидим" ).

Большинство солей празеодима, и правда, светло - зеленые, а сам металл внешне не отличить от лантана и церия - белый, покрытый окисной пленкой.Правда, окись празеодима на окислу церия и лантана не похожи ни по внешнему виду, ни по строению. Это вещество темно-серого, почти черного цвета; его состав Pr6O11, а молекулярный вес - 1021,5.

Как и церий, празеодим склонен проявлять валентность 4+, помимо обычной для всех лантаноидов валентности 3+. В остальном он длиже всего к неодиму. А поскольку и церий и неодим распространены значительно больше, чем элемент N59, он не выдерживает пока конкуренции с ними. Почти всегда празеодим используют в смеси с неодимом или церием.

Хотя элемент дидим официально был "закрыт" еще в прошлом веке, с этим названием можно встретиться и в самых современных книгах: до сих пор природную смесь неодима с празеодимом называют так.

У празеодима один стабильный природный изотоп - с массовым числом 141. Радиоактивные изотопы элемента N59 образуются в природе и в атомных реакторах при делении ядер урана. Между прочим, в реакрорах 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.

Радиоизотопы празеодима короткоживущи. Самый тяжелый из них - с массовым числом 148 - имеет пнриод 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.

НЕОДИМ.

"Новый близнец" - второй по распространенности среди всех лантаноидов. Его в земной коре даже больше, чем самого лантана - 2,5\*10-3  и 1,8\*10-3 % соответственно. Есть даже неодимовый минерал - эшинит. В этот минерал входят окислы кальция, тория, тантана, ниобия, иттрия, лантана и лантаноидов, из которых в нем больше всего церия и неодима.

Природный неодим состоит из 7 изотопов - с массовыми числами от 142 до 146, а также 148 и 150. Самый распространеный из них - неодим-142. Второй по распространенности изотоп - неодим-144 слабо радиоактивен; период его полураспада - 5\*1015 лет - величина на много порядков большая, чем возраст нашей планеты. А вот исскуственные изотопы неодима, напротив, живут очень недолго. Лишь один из них - неодим-141 имеет период полураспада чуть больше 2 месяцев. Времы жизни остальных исчисляется в лучшем случае считанными днями.

В отличии от празеодима, соединения неодима окрашены неодинаково. Так, окись неодима Nd2O 3 - голубого цвета, его нитрат, бромид и йодит-сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет - выделяется элементарный йод. Трифторид неодима окрашен в розовый цвет, сульфид Nd2S3-в зеленый, карбид - в коричнево-золотистый, а гексаборид NdB6 - в синий.

Наибольшее практическое значение из всех этих соединений приобрела окись неодима. Ее используют в электрических приборах как диэлектрик, отличающийся малым коэффициентом теплового расширения. Входит она и в рецептуры некоторых стекол. Области применения других соединений элемента N60 ограничены стеклом, керамикой и глазурями.

Значительно шире используется сам неодим. Из всех лантаноидов элемент N60 лучше всего влияет на свойства магниевых, алюминиевых и титановых сплавов.

В России созданы высокопрочные магниевые сплавы, легированные неодимом и цирконием. Предел длительной прочности при повышенных температурах на много больше, чем у магниевых сплавов, легированных другими элементами.

Алюминий, легированный неодимом, химически взаимодействует с ним. Образуются соединения состава NdAl4 и NdAl2. В итоге 5 %-ная добавка неодима вдвое увеличивает предел прочности алюминия ( с 5 до 10 кг/мм2 ). Во много раз возрастает твердость сплава.

Подобным же образом неодим действует и на свойства титана.1,2 % церия увелечили предел прочности титана с 32 до 38-40 кг/мм2, а примерно такая же добавка неодима - до 48-50 кг/мм2.

ПРОМЕТИЙ.

Прометий - один из 4 исскуственных не трансурановых элементов. В природе он образуется в результате радиоактивного распада ядер тяжелых элементов. Обнаружить прометий в земной коре удалось лишь после того, как он был получен исскуственным путем.

Элемент N61 открыли в 1947 году американские исследователи Маринский, Гленденин и Кориел среди продуктов, образуюшихся в ядерном реакторе.

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. Такие батарей можно использовать как источник тока на космических кораблях, управляемых снарядах, радиоустройствах, часах и даже слуховых аппаратах.

В прометиевой атомной ботарее происходит двукратное преобразование энергии. Сначало излучение прометия застовляет светиться специальный люминесцирующий состав (фосфор), а световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. На одну батарейку используется всего 5 мгм окиси прометия-147. Особенность прометия-147 в том, что он не испускает гамма-лучей, а дает лишь мягкое бета-излучение, задерживаемое даже тонким слоем фосфора и корпусом батареи.

САМАРИЙ.

В середине прошлого века на Урале был найден черный блестящий минерал. В книге Н.А.Фигуровского "Открытия элементов и происхождение их названий" (как и в большинстве книг по истории науки) говорится, что этот минерал открыт русским горным инженером В.Е.Самарским. Авторы книги "От водорода до ...?" П. Р. Таубе и Е. И. Руденко утверждают несколько иное.

"В середине прошлого века на Алтае и Урале смотрителем горного округа был инженер В. Е. Самарский. Особыми талантами он не отличался. Однажды рабочие принесли ему найденный в Ильменских горах неизвестный минерал очень красивого бархатно-черного цвета. Присутствовавший при этом угодливый чиновник предложил назвать минерал в честь смотрителя горного округа самарскитом. "Находчивость" чиновника была одобрена, минерал "окрещен" и вошел в коллекцию... Так было увековечено имя инженера Самарского, ничем не заслужившего такой чести".

Так или иначе, первая глава истории самария связана с Россией. Вторая-с Францией.

В 1878 году французский химик Делофонтен работал с самарскитом и выделил из него окись дидима. Основным оружием искателей новых элементов в эти годы уже был спектральный анализ. В спектре дидима, полученного из самарскита, Делафонтен обнаружил две новые голубые линии. Решив, что они принадлежат новому элементу, он сразу же дал этому элементу название: деципий - от латинского decipere, что значит "обманывать,одурачивать".

Вскоре появились и другие сообщения о необычных спектральных линиях в окиси дидима. Окончательно подтвердил неоднородность этого вещества другой французский химик - Лекок де Буабодран. Он, как и Делафонтен, нашел две новые голубые линии (с длинами волн 400 и 417 ), но эти линии отличались от линий деципия. В 1879 году Лекок де Буабодран назвал новый элемент самарием.

Через год швейцарский химик Ж. Ш. Мариньяк нашел в самарските еще один новый элемент. Он получил из самарскита две фракции, одна из которых давала точно такой же спектр, как у элемента, открытого Буабодраном. Так было подтверждено открытие самария. Другая же фракция, как показал спектральный анализ, содержала новый элемент. В честь одного из первых исследователей редких земель Юхана Гадолина этот элемент был назван гадолинием. Деципий же вскоре "закрыли": он оказался смесью самария с другими редкоземельными элементами, прежде всего с неодимом и празеодимом.

Элементарный самарий был получен в начале ХХ века, но еще несколько десятилетий не находил применения. Сегодня элемент (и его соединения) довольно важен для атомной энергетики: самарию свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов - около 6500 барн. Это больше, чем у бора и кадмия - традиционных материалов регулирующих стержней. Керамические материалы, в которые входят окись самария (порошок бледно-кремового цвета), стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении.

В последние годы особое внимание ученых и практиков привлекло

интерметаллическое соединение самария с кобальтом SmCo5. Из него делают необычайно сильные постоянные магниты.

Кроме того, самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфрокрасные лучи.

Но не всегда самарий полезен. Физики считают, что из радиоактивных изотопов наибольшую опасность в качестве реакторного яда представляет ксенон-135, а из стабильных - изотоп самария с массовым числом 149. Сечение захвата тепловых нейтронов у самария-149 огромно - 66000 барн. Но в работающем реакторе происходит как бы самоочищение: при поглощении нейтрона самарий-149 превращается в самарий-150, который поглощает замедленные нейтроны намного хуже.

Для реактора на быстрых нейтронах самарий-149 не опасен: быстрые неитроны его ядрами не захватываются.

Природный самарий состоит из семи изотопов (массовые числа: 144, 147, 148, 149, 150, 152 - самый распространенный изотоп - и 154). Самарий-147 альфа-активен, период его полураспада около 100 миллиардов лет.

Но не только из-за самария-147 радиоактивен красивый минерал амарскит. В его состав наряду с редкими землями, кислородом, железом, танталом и ниобием входит уран...

ЕВРОПИЙ.

В 1886 году французский химик Демарсэ выделил из самариевой земли новый элемент, который, скорее всего, был не очень чистым европием. Но этот опыт воспроизвести не удалось. В том же году англичанин Уильямс Крукс обнаружил новую линию в спектре самарскита. С подобным же сообщением выступил через 6 лет Лекок де Буабодран. Но все данные о новом элементе были в какой-то мере шаткими.

Демарсе проявил характер. Он потратил на выделение нового элемента из самариевой земли несколько лет, и наконец в 1896 году ему удалось приготовить чистый препарат. Первоначально Демарсе обозначил открытый им элемент греческой заглавной буквой "сигма" .А в 1901 году после серии контрольных экспериментов этот элемент получил свое нынешнее название.

Металлический европий впервые был получен лишь в 1937 году.

Европий - последний редкоземельный элемент цериевой подгруппы. Он самый легкий из лантаноидов, его плотность всего 5,245 г/см3. У европия же наибольшие из всех лантаноидов атомный радиус и атомный объем.

Так же, как и его соседи по таблице Менделеева, европий входит в число наиболее сильных поглотителей тепловых нейтронов. Отсюда его возможности в атомной технике и технике защиты от излучений. В качестве материала противонейтронной защиты элемент N63 интересен тем, что его природные изотопы 151Eu и 153Eu, поглощая нейтроны, превращаются в изотопы, у которых почти так же велико сечение захвата тепловых нейтронов.

Радиоактивный европий, полученный из атомных реакторов, использовали при лечении некоторых форм рака.

Важное значение приобрел европий как активатор люминофоров. Микропримесями европия активируют, в частности, окись иттрия Y2O3 и ортованадат иттрия YVO4, используемые для получения красного цвета на телевизионных экранах. Приобрели практическое значение и другие люминофоры, активированные европием.

Соединения европия (он проявляет валентности 2+ и 3+), как правило, белого цвета с розовато-оранжевым оттенком. Соединения европия с хлором и бромом светочувствительны.

ГАДОЛИНИЙ.

Элемент N64 - гадолиний открыт в 1880 году. Первооткрыватель этого элемента - швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Маринбяк (1817-1894) долгое время работал во Франции. Общие научные интересы - редкие земли и спектральный анализ - сблизили его с Лекок де Буабодраном. Именно Лекок де Буабодран, с согласия Мариньяка, назвал гадолиниевой открытую им новую землю. А через два года после смерти Мариньяка был впервые получен в относительно чистом виде элементарный гадолиний. Между прочим, это был первый случай в истории науки, когда химический элемент назвали в

память об ученом, члене-корреспонденте Петербургской академии - Юхане Гадолине, который был одним из первых исследователей редких земель.

На первый взгляд, по физическим и химическим свойствам гадолиний ничем не отличается от других редкоземельных металлов. Он- светлый, незначительно окисляющийся на воздухе металл - по отношению к кислотам и другим реагентам ведет себя так же, как лантан и церий. Но с гадолиния начинается иттриевая подгруппа редкоземельных элементов, а это значит, что на электронных оболочках его атомов должны быть электроны с антипараллельными спинами.

Всего один дополнительный электрон появился в атоме гадолиния по сравнению с атомом предыдущего элемента самария. Он, этот добавочный электрон, попал на вторую снаружи оболочку, а первые пять электронных "слоев", в том числе и развивающаяся у большинства лантаноидов оболочка N, у атомов самария и гадолиния построены одинаково. Всего один электрон и один протон в ядре, но как преображают они некоторые свойства очередного лантаноида !

Прежде всего гадолинию свойственно наивысшее среди всех электронов сечение захвата тепловых нейтронов, 46000 барн - такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. А у гадолиния-157 (его доля в природной смеси 15,68 %) сечение захвата превышает 150 000 барн. Гадолиний-157 - "рекордсмен" среди всех стабильных изотопов.

Отсюда возможности гадолиния при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов. Правда, активно захватывающие нейтроны изотопы гадолиния, 157Gd и 155Gd, в реакторах довольно быстро "выгорают" -превращаются в "соседние" ядра, у которых сечение захвата на много порядков меньше. Поэтому в конструкциях регулирующих стержней с гадолинием могут конкурировать другие редкоземельные элементы, прежде всего самарий и европий.

Но не только рекордными сечениями захвата знаменит гадолиний. У него наибольшее из всех лантаноидов удельное электрическое сопротивление-примерно вдвое больше, чем у его аналогов. Почти в два раза больше, чем у лантана и церия, и удельная теплоемкость гадолиния. Наконец, магнитные свойства ставят элемент N64 в один ряд с железом, кобольтом и никелем. В то время как лантан и другие лантаноиды парамагнитны, гадолиний - ферромагнетик, причем даже более сильный, чем никель и кобальт. Но железо и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температурах порядка 1000 °С, никель - до 631 °С. Гадолиний же теряе это свойство, будучи нагрет всего до 290°С.

Необычные магнитные свойства и у некоторых соединений гадолиния. Его сульфат и хлорид (гадолиний, кстати, всегда трехвалентен), размагничиваясь, заметно охлаждаются. Это свойство использовали для получения сверхнизких температур. Сначало соль состава Gd2(SO4)3\*8H2O помещали в магнитное поле и охлаждали до предельно возможной температуры. А затем давали ей размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, еще уменьшался, и в конце опыта температура кристаллов от абсолютного нуля отличалась всего на одну тысячную градуса.

Сверхнизкие температуры открыли еще одно применение элементу N64. Сплав гадолиния с церием и рутением в этих условиях приобретает сверхпроводимость. И в то же время в нем наблюдали слабый ферромагнитизм. 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.

ТЕРБИЙ.

Элемент N65 в природе существует в виде одного - единственного стабильного изотопа тербий-159. Элемент редкий, дорогой и используемый пока в основном для изучения свойств элемента N65. Весьма ограниченно соединения тербия используют в люминофорах, лазерных материалах и ферритах.

Тербий - идеальный парамагнетик. В чистом виде представляет собой металл серебристого цвета, который при нагревании покрывается окисной пленкой.

Темно-коричневый порошок окиси тербия имеет состав Tb4O7 или Tb2O3\*2TbO2. Это значит, что при окислении часть атомов тербия отдает по три электрона, а другая часть - по четыре. Треххлористый тербий TbCl3 - самое легкоплавкое соединение из всех галогенидов редкоземельных элементов - плавится при температуре меньше 600 °С.

История тербия достаточно путанная. В течении полувека существования этого элемента не раз брали под сомнение, не смотря на то что первооткрывателем тербия был такой авторитет в химии редких земель, как Карл Мозандер. Это он разделил в 1843 г. иттриевую землю на три: иттриевую (белого цвета ), тербиевую (коричневого ) и эрбиевую (розового). Но такие известные ученые 19 века, как Р. Бунзен и Т. Клеве, нашли в иттриевой земле лишь два окисла и счетали сомнительным существование третей - тербиевой земли. Позже Лекок де Буабодран обнаружил тербий (вместе с гадолинием и самарием ) в псевдоэлементе мозандрии. Однако затем он сам запутался, придя к выводу, что существует не один тербий, а несколько элементов - целая группа тербинов ... Словом, путанницы было хоть отбавляй. И лишь в начале 20 века известный французский химик Жорж Урбен (1872-1938) получил чистые препараты тербия и положил конец спорам.

ДИСПРОЗИЙ.

Диспрозий - один из самых распространенных элементов иттриевой подгруппы. В земной коре его в 4,5 раза больше, чем вольфрама. Выклядит он так же, как и остальные члены редкоземельного семейства, проявляет валентность 3+; окраска окиси и солей светло-желтая, обычно с зеленоватым, реже с ораньжевым оттенком.

Название этого элемента произхобит от греческого δνσπροσιτοζ , что означает "трудно-доступный ". Название элемента N66 отразило трудности, с которыми пришлось столкнуться его первооткрывателю. Окисель этого элемента- "землю" диспрозия открыл Лекок де Буабодран спектроскопически, а затем выделил ее из окиси иттрия. Произошло это в 1886 году, а через 20 лет Жорж Урбен получил диспрозий в относительно чистом виде.

Среди прочих лантаноидов диспрозий мало чем выделяется. Правда, ему, как и гадолинию, при определенных условиях свойствен ферромагнетизм, но только при низких температурах. Специалисты видят в диспрозии ценный компонент сплавов со специальными магнитными свойствами.

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, на много меньше, чем у некоторых других лантаноидов - гадолиния,самария... Правда, диспрозий более тугоплавок, чем они, и это в какой-то мере уравнивает шансы.

ГОЛЬМИЙ.

На VII Менделеевском съезде (1958 год) выступил известный немецкий ученый, один из первооткрывателей рения, Вальтер Ноддак. Но не рению был посвящен его доклад. "Техническое разделение и получение в чистом виде редкоземельных элементов семейства иттрия" - так была сформулирована тема. Ноддак кассказал, в частности, что ему пришлось проделать 10 000 фракциональных кристализаций для того, чтобы выделить 10 миллиграммов чистой окиси гольмия... Сейчас методами жидкостной экстракции и ионного обмена получают сотни килограммов окиси гольмия чистотой более 99,99 %.

Для соединений элемента N67, элемента рассеяного и редкого, характерна желтая окраска различных оттенков. Пока эти соединения используют только в исследовательских целях.

Гальмий - идеальный парамагнетик, но подобные магнитные свойства у большинства редкоземельных элементов.

Моноизотопность природного гольмия (весь он состоит из атомов с массовым числом 165) тоже не делает элемент N67 уникальным. Установленно, что соединения гольмия можно использовать в качестве катализаторов, но и другим лантаноидом свойственна каталитическая активность... Таким образом, получается, что пока элемент N67 "не нашел своего лица"...

Как считают юольшинство историков науки, гольмий открыт шведским химиким Т. П. Клеве в 1879 году. Клеве, продолжая разделять компоненты окиси иттрия, выделил из окиси эрбия аналогичные соединения иттербия, тулия и гольмия. Правла, в те же годы (1878-1879) швейцарец Сорэ исследовал спектры эрбиевой земли и обнаружил раздвоение некоторых спектральных линий. Он обозначил новый элемент индексом Х; теперь известно, что найденные им новые линии принадлежат гольмию. Название элементу N67 дал Клеве: Holmia - так пишется по латыни старинное название Стокгольма.

ЭРБИЙ.

Окись эрбия Карл Мозандер выделил из иттриевой земли в 1843 году. Впоследствии эта розовая окись стала источником, из которого "почерпнули" еще два новых редкоземельных элемента - иттербий и тулий.

Кроме розовой окраски большинства соединений, в том числе окиси Er2O3, эрбий почти ничем не отличается от прочих лантаноидов иттриевой подгруппы. Пожалуй, лишь несколько большие прочность и твердость выделяют этот элемент среди других лантаноидов.

Вместе с лютецием и тулием эрбий принадлежит к числу самых тяжелых лантаноидов - его плотность больше 9 г/см3.

Основная область применения эрбия сегодня - это изготовление сортового окрашенного стекла. Кроме того, стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощяют инфракрасные лучи.

В числе потенциальных областей применения элемента N68 атомная энергетика (регулирующие стержни), светотехника(активатор фосфоров), производство ферритов и магнитных сплавов, лазеры. Здесь уже используют окись эрбия с примесью тулия.

ТУЛИЙ.

Thule - так во время римской империи называли Скандинавию - север Европы. Тулием назвали элемент, открытый Т. П. Клеве в 1879 году. Сначала Клеве нашел новые спектральные линии, он же первым выделил из гадолинита бледно-зеленую окись элемента N69.

По данным академика А. П. Виноградова, тулий - самый редкий (если не считать прометия) из всех редкоземельных элементов. Содержание его в земной коре 8\*10-5 %. По тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: температура его плавления 1550-1600 °С (в разных справочниках приводятся разные величины; дело, видимо, в неодинаковой чистоте образцов). Лишь лютецию уступает он и по температуре кипения.

Несмотря на минимальную распространенность, тулий нашел практическое применение раньше, чеммногие более распространенные лантаноиды. Известно, например, что микропримеси тулия вводят в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия) и в материалы для лазеров. Но, как это ни странно, важнее, чем природный стабильный тулий (изотоп 169 Tm), для нас оказался радиоактивный тулий-170.

Тулий-170 образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Этот изотоп с периодом полураспада 129 дней излучает сравнительно мягкие гамма-лучи с энергией 84 Кэв.

На основе этого изотопа были созданы компактные рентгено-просвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличии 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 невозможно, просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами.

Гамма-лучи 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 более 6 мм эти дефектоскопы наиболее чувствительны. С помощью тулия-170 были обнаруженны совершенно незаметные письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирииского шлема 9 века до н. э.

Препараты тулия-170 используют также в приборах, называемых мутномерами. Этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости по рассеянию в ней гамма-лучей. Такие приборы используют при строительстве гидротехнических сооружений.

Для тулиевых приборов характерны компактность, надежность, быстродействие. Единственный их недостаток - сравнительно малый период ролураспада тулия-170.

ИТТЕРБИЙ.

И снова элемент, о котором почти нечего рассказывать. Если шведскому местечку Иттербю повезло в том смысле, что его название запечатлелось в именах четырех химических элементов,то сами эти элементы,исключая иттрий,можно отнести к разряду наименее интересных. Иттербию, правда, свойственны некоторые отклонения от редкоземельного стандарта. В частности, он способен проявлять валентность 2+, это помогает выделить иттербий.

Из всех лантаноидов он больше всего похож на европий: малые атомный объемы и атомный радиус, пониженные (по сравнению с другими лантаноидами) плотность и температура плавления - все это свойственно европию и иттербию. Зато электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

Окись иттербия и его соли белого цвета.

Практическое применение этого элемента ограниченно некоторыми специальными сплавами, в основном на алюминиевой основе. Кроме того, смесь окислов иттербия и иттрия добавляют в огнеупоры на основе двуокиси циркония. Такая добавка стабилизирует свойства огнеупоров.

ЛЮТЕЦИЙ.

Новая редкоземельная окись лютеция выделена Жоржем Урбеном в 1907 году из иттербиевой земли. Название нового элемента Урбен произвел от старинного латинского названия столицы Франции Парижа (видимо, в противовес гольмию).

Приоритет Урбена оспаривал Ауэр фон Вельсбах, который открыл элемент N71 несколькими месяцами позже и назвал его кассиопеем. В 1914 году Международная комиссия по атомным весам вынесла решение именовать элемент все-таки лютецием, но еще много лет в литературе, особенно немецкой, фигурировало название "кассиопей".

Лютеций - последний лантаноид, самый тяжелый (плотность 9,849 г/см3), самый тугоплавкий (температура плавления 1700 ± 50 °С), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих. В полном соответствии с правилом лантаноидного сжатия атом лютеция имеет наименьший среди всех лантаноидов объем, а ион Lu3+ - минимальный радиус, всего 0,99 . По остальным же характеристикам и свойствам лютеций мало отличается от других лантаноидов.

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 периодом полураспада от 22 минут до 500 дней. Последний изотоп лютеция получен в 1968 году в Дубне.

Практического значения элемент N71 пока не имеет. Известно, однако, что добавка лютеция положительно влияет на свойства хрома.