

Химия редкоземельных элементов

3 группа ДШВПС – самая большая,
она включает Sc, Y, La, лантаниды
(58→71), Ac, актиниды (90→103)

Всего 32 элемента (~ 50% всех
металлов)

РЗЭ называют Sc, Y, La и 14
лантанидов (от Ce до Lu)

Ряд	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VI A	VIIA	VIIIA
1	1 (H)																1 H	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 ** Ac	104	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
8	(119)	(120)	*** (121)	(124)	(125)	(126)	(127)	(128)	(129)	(130)	(131)	(132)	(133)	(134)	(135)	(136)	(137)	(138)

* *Chamaenerion*

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

“Аккумуляция

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

*** Суперактионды

(122) (123) (124) (153)

Две подгруппы РЗЭ:

цериевая (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu)

иттриевая (Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm,
Yb, Lu)

Деление основано на природ. распростр.,

относит. массе и технологии разделения

~ 170 минералов РЗЭ

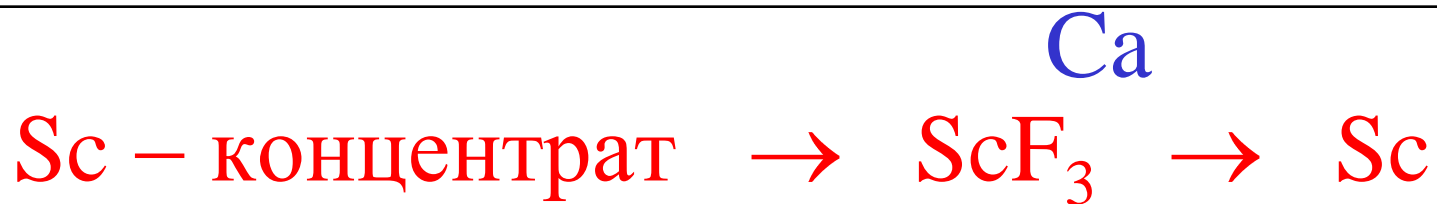
{	монацит $(\text{Ce, La, Nd, ...})\text{PO}_4$	—	Th содер- жащие ми- нералы
	церит $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	лопарит $(\text{Na, Ca, Cl})_2(\text{Ti, Nd, Ta})_2\text{O}_6$		
{	ксенотим $(\text{Y, Gd, ...})\text{PO}_4$	—	U содерж. минералы
	эвскенит YNbTiO_6		

Распространенность **Sc** вдвое больше, чем **V**

Tm (самый редкий РЗЭ) > Ag, Cd, Hg, Se

«Иттриевая земля» — обнаружена в
конце 18 в. швед. химиком Гадолиным
«Цериевая земля» — выделена в начале
19 в. Берцелиусом

Открытие и выделение отдельных
РЗЭ — весь 19 в., последний Рm открыт
в США в 1945 г. (только р/а изотопы)

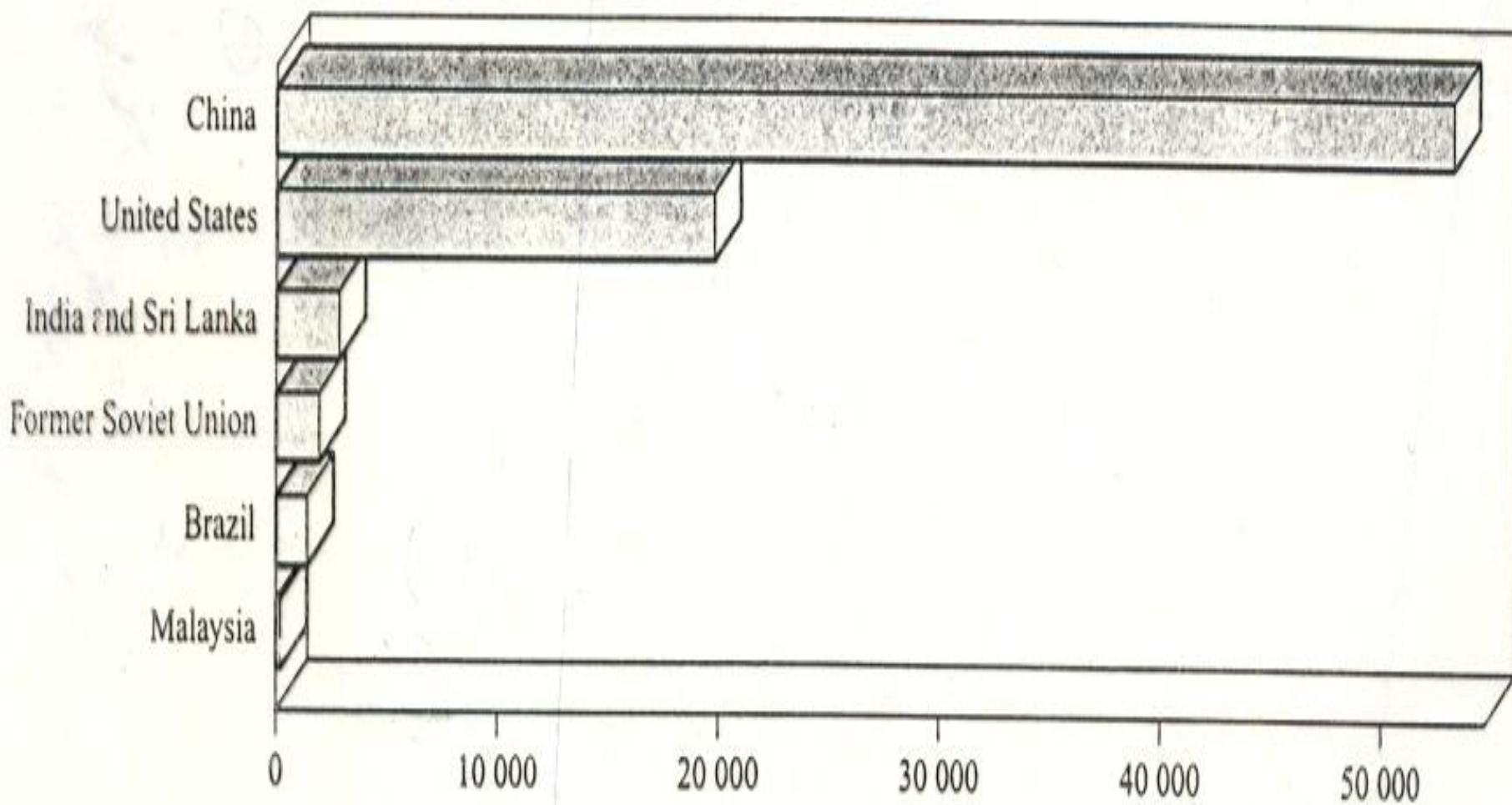


Проблема разделения РЗЭ – **дробная кристаллизация** двойных сульфатов и нитратов

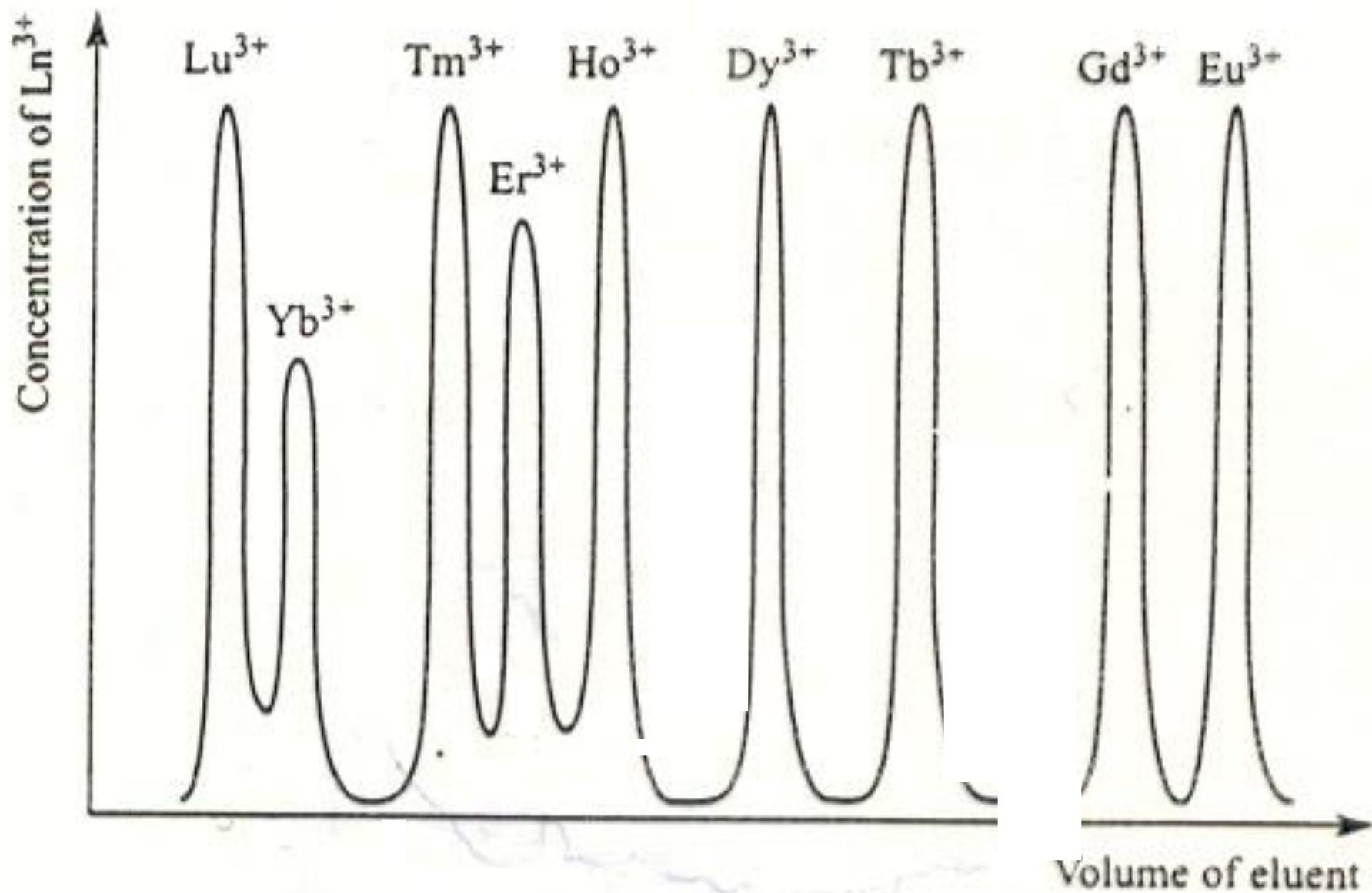
Сейчас – **хроматография**

(подвижная и неподвижная фазы)

экстракция – (разделение с органическими растворителями)



Mine production in 1997/t



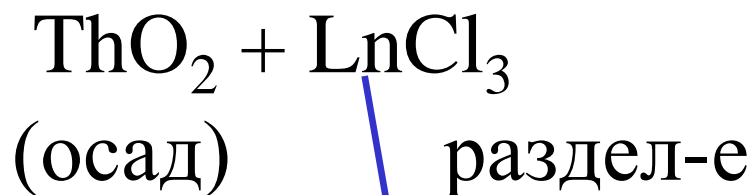
Переработка монацита



+ NaOH, при нагреве



+ HCl при нагреве



восст-е



EDTA-комплексы



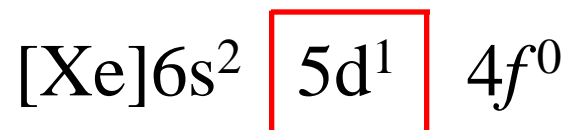
Естественный ряд элементов



Вопреки правилу Клечковского

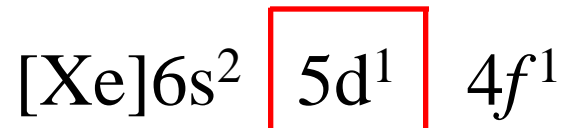
La

5d¹ вместо 4f¹,



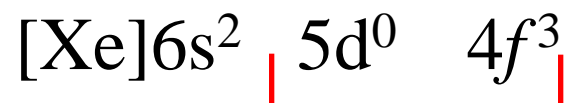
Ce

согласно правилу Клечковского



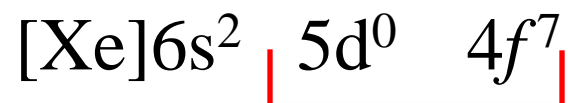
Pr

— " —



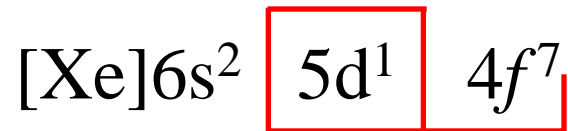
Eu

— " —



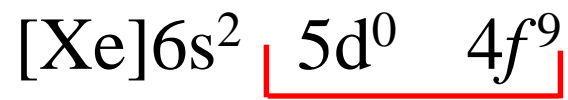
Gd

5d¹ вместо 4f⁸,



Tb

(правило Клечковского)

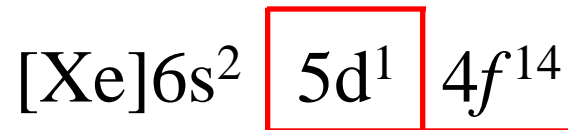


Yb

— " —



Lu



Вторичная периодичность

Ln^{3+}

$4f^0 \rightarrow 4f^{14}$

Число несп.
 f эл-ов



f^0	La^{3+}	б/ц		0	Gd^{3+}	б/ц		7	f^7
f^1	Ce^{3+}	б/ц		1	Tb^{3+}	розов.		6	f^8
f^2	Pr^{3+}	зел.		2	Dy^{3+}	желт.		5	f^9
f^3	Nd^{3+}	красн.		3	Ho^{3+}	желт.		4	f^{10}
f^4	Pm^{3+}	желт.		4	Er^{3+}	красн.		3	f^{11}
f^5	Sm^{3+}	желт.		5	Tm^{3+}	зел.		2	f^{12}
f^6	Eu^{3+}	розов.		6	Yb^{3+}	б/ц		1	f^{13}
					Lu^{3+}	б/ц		0	f^{14}

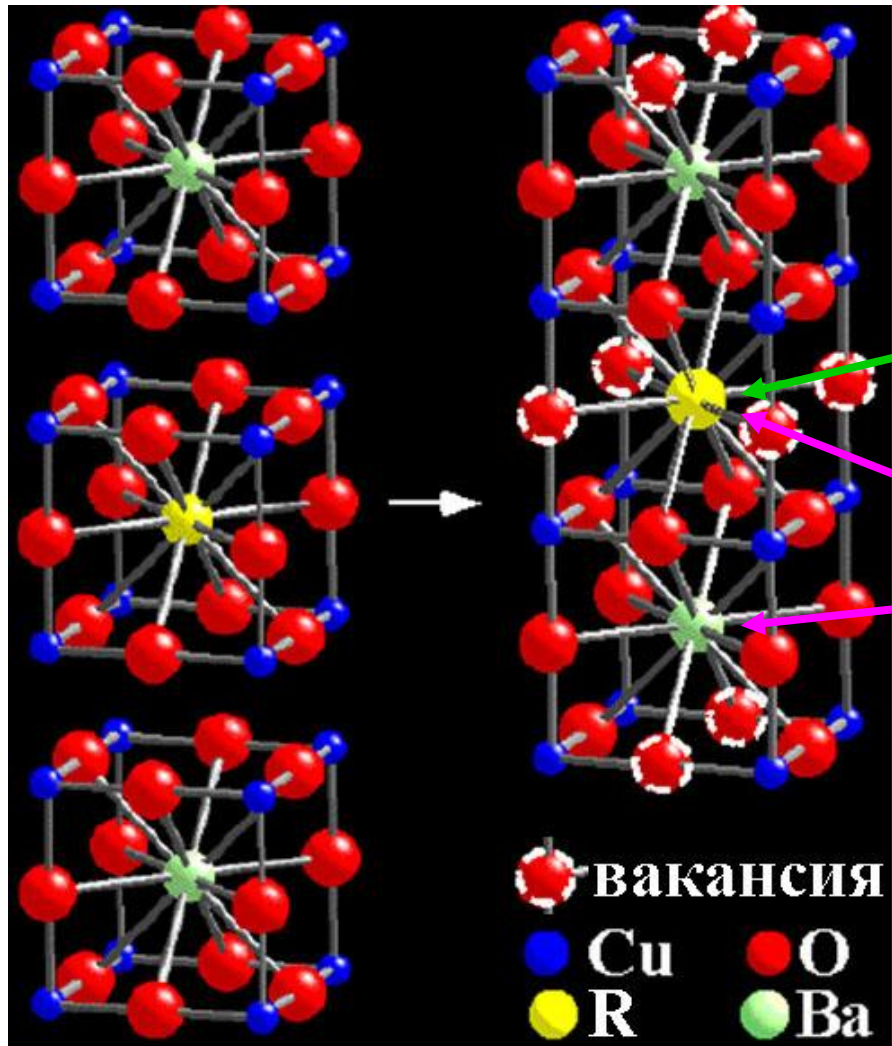
Таблица 1. Закономерности в заполнении электронной конфигурации атомов и некоторых свойств лантана и лантанидов.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

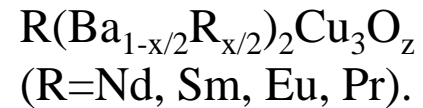
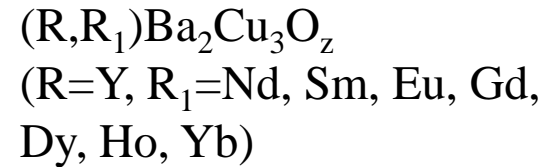
Электр. конф.	d^1s^2	$d^1f^1s^2$	f^3s^2	f^4s^2	f^5s^2	f^6s^2	f^7s^2	$f^7d^1s^2$	f^9s^2	$f^{10}s^2$	$f^{11}s^2$	$f^{12}s^2$	$f^{13}s^2$	$f^{14}s^2$	$f^{14}d^1s^2$
Степ. Окисления	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+3
	+4	(+4)							+4						
I_1															
Рорб															
$R_{мет}$															
$\Gamma_{пл}$															

лантаноид.
сжатие

ВТСП



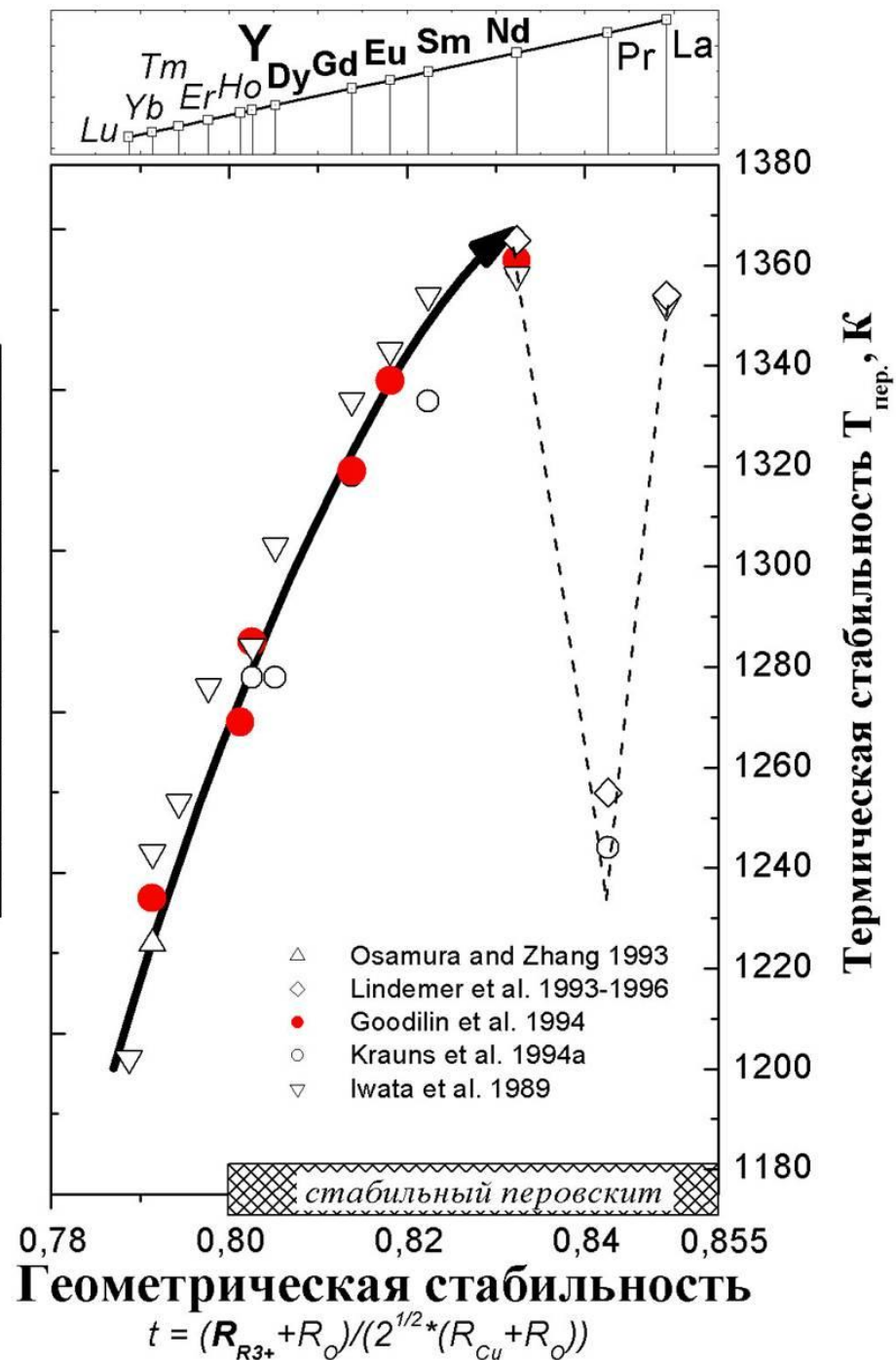
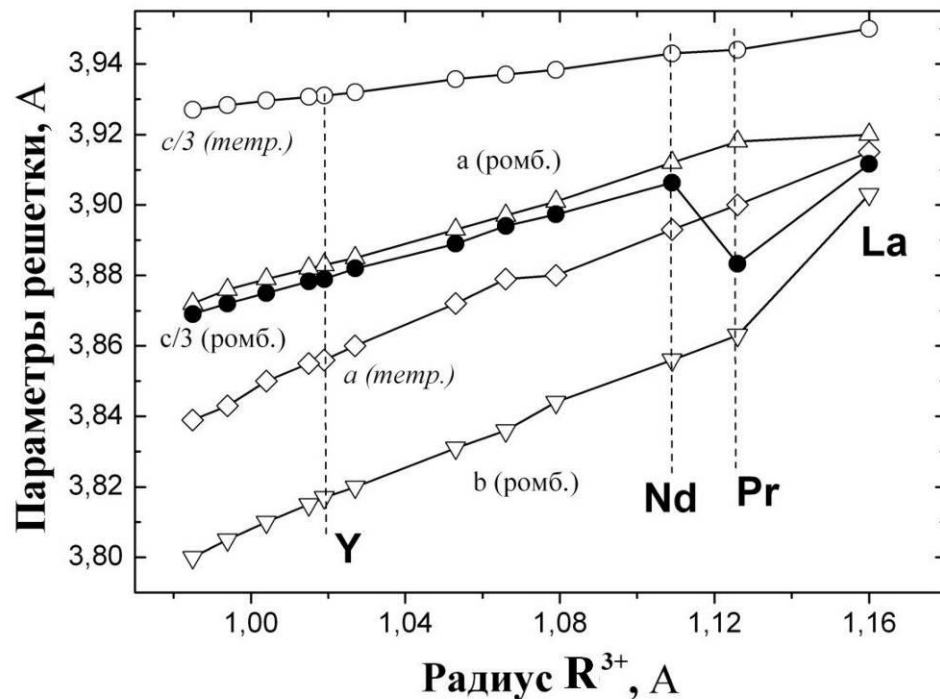
РЗЭ-бариевые купраты:

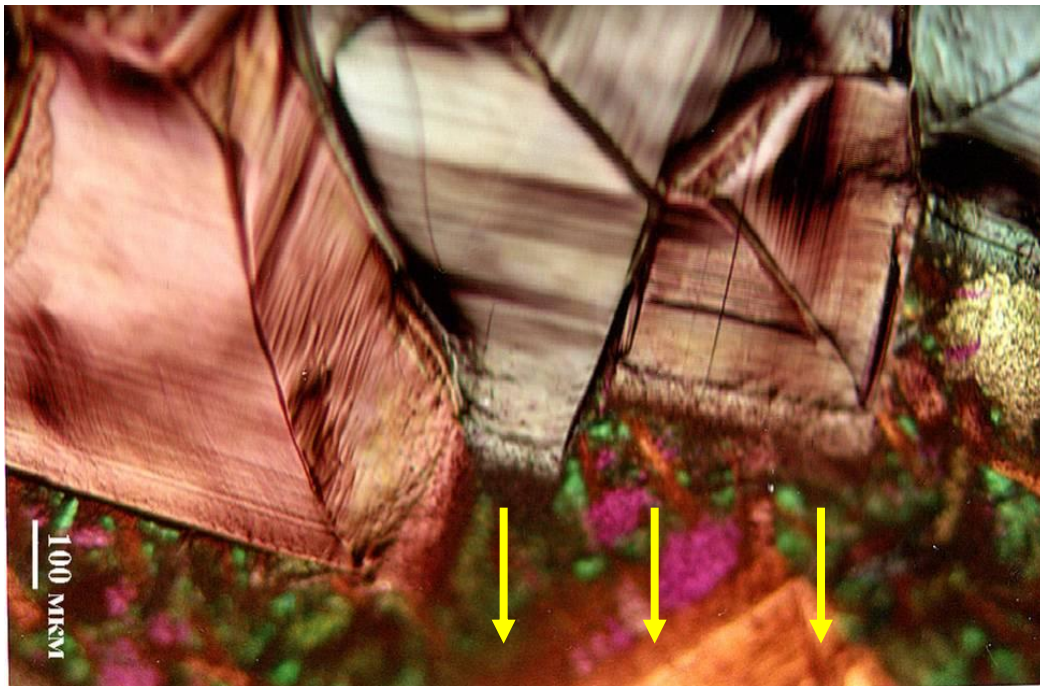


**Кислород-дефицитные
перовскитоподобные фазы
с широкими областями
катионной и анионной
гомогенности и структурно-
чувствительными свойствами**

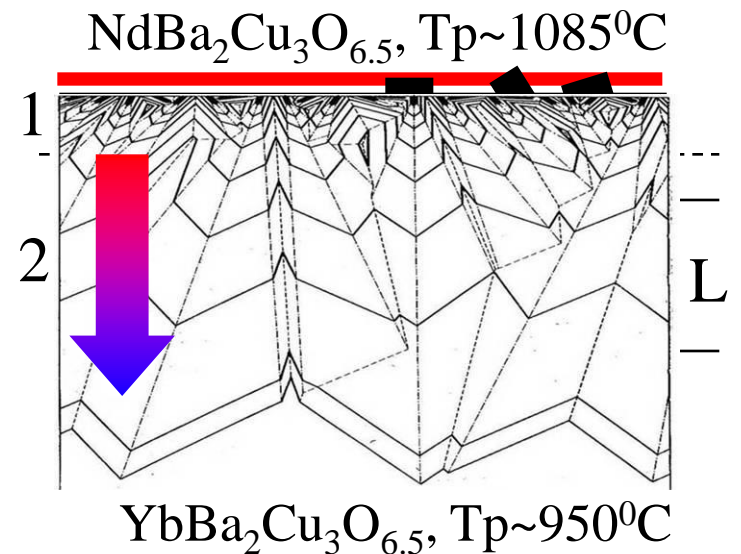
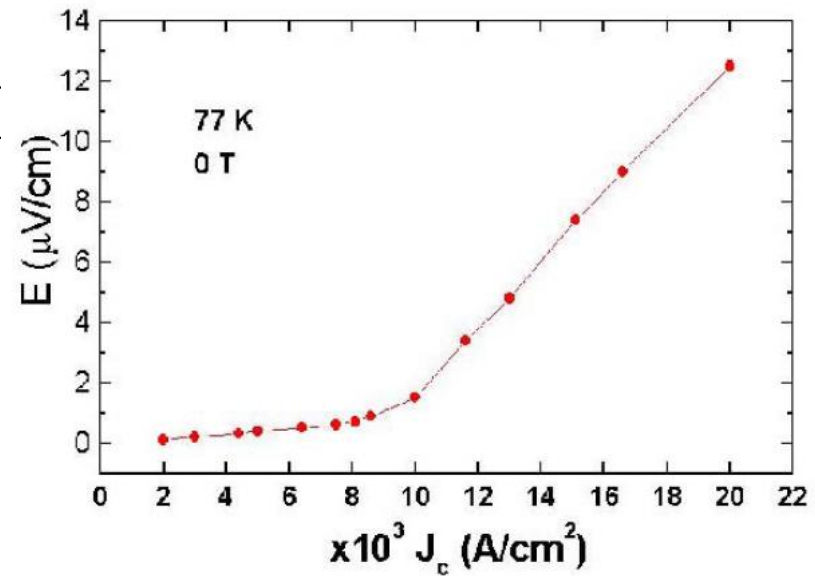


Влияние РЗЭ

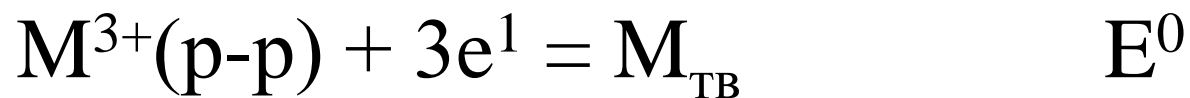




«Селекция» («выживание») наиболее быстрых направлений в ансамбле растущих кристаллитов предопределяет направление развития всего ансамбля (текстура)



Идея: G.J.Schmitz, ACCESS e.V.



– E^0 (В)

самый сильн. ВОССТ-ЛЬ

La³⁺/La

2.52

Gd³⁺/Gd

2.40

Ce³⁺/Ce

2.48

Tb³⁺/Tb

2.39

Pr³⁺/Pr

2.47

Dy³⁺/Dy

2.35



2.44

2.32

2.42

2.30

2.41

2.28

Eu³⁺/Eu

2.41

Yb³⁺/Yb

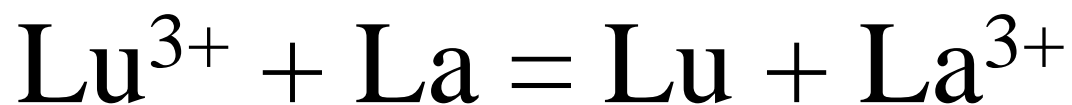
2.27



Lu³⁺/Lu

2.25

Как ведет себя метал. La
в растворе Lu^{3+} ?



$$\text{ЭДС} = 0,27 \text{ В}$$

Энтальпия сублимации $M_K \rightarrow M_G$ $\Delta H^\circ_{\text{субл}}$
(ккал/моль)

La	<u>103.0</u>	Gd	95.7
Ce	111.6	Tb	93.0
Pr	89.1	Dy	71.4
Nd	78.3	Ho	70.0
Pm	63.0	Er	66.4
Sm	49.5	Tm	59.1
Eu	42.1	Yb	<u>36.3</u>
		Lu	<u>102.2</u>

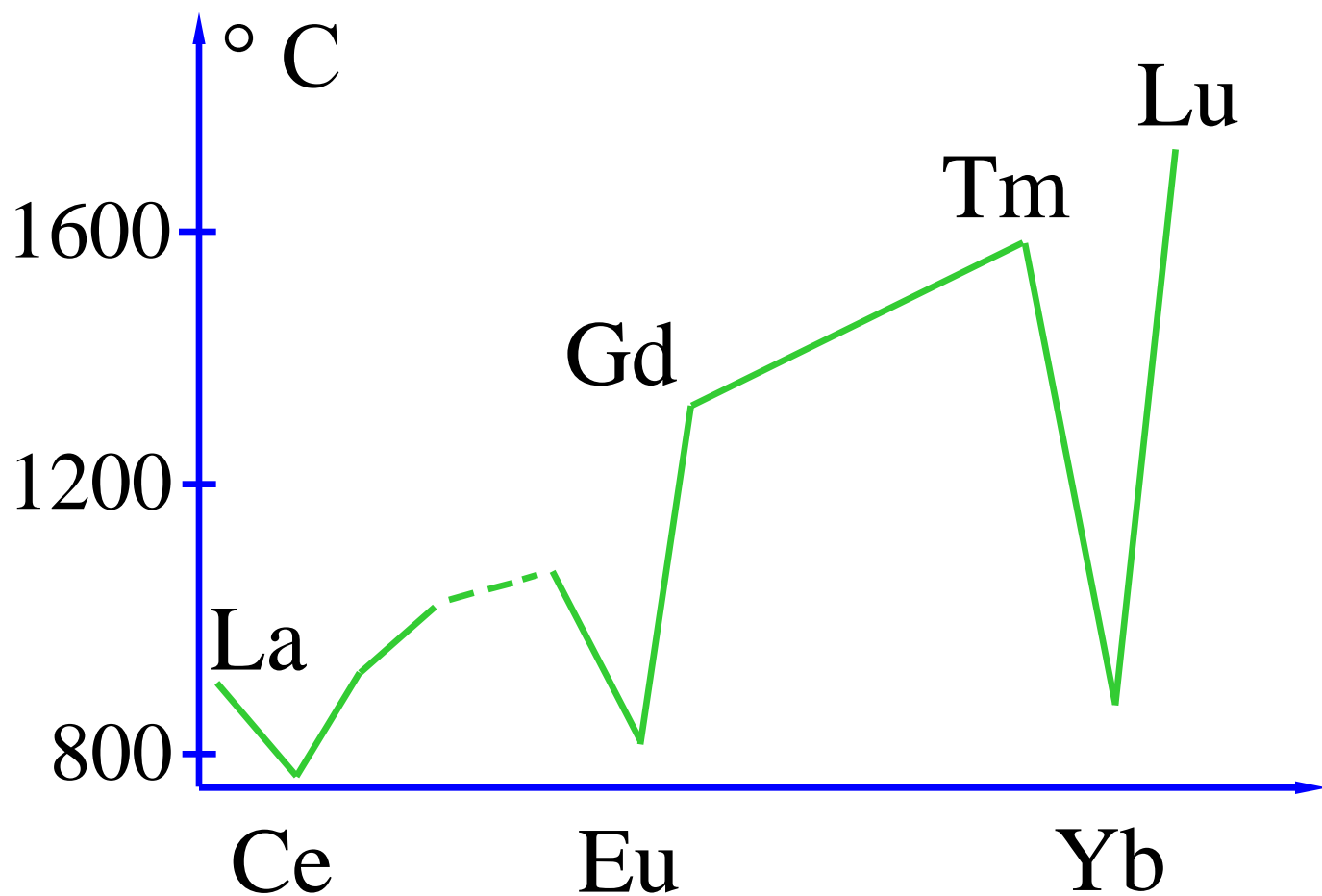
Доля участия $4f$ и $5d$ электронов в
образовании связи $\frac{\Delta H^\circ_{\text{субл}} - 36.3}{\text{ккал/моль}}$

$(\Delta H^\circ_{\text{субл}} - 36.3)$ ккал/моль

La	66.7	Gd	59.4
Ce	75.3	Tb	56.7
Pr	52.8	Dy	34.9
Nd	42.0	Ho	33.7
Pm	26.7	Er	30.1
Sm	13.2	Tm	22.8
Eu	5.8	Yb	0
		Lu	65.9

Температуры плавления, °C

La	920	Gd	1312
Ce	797	Tb	1364
Pr	935	Dy	1407
Nd	1024	Ho	1461
Pm	—	Er	1497
Sm	1072	Tm	1547
Eu	<u>826</u>	Yb	<u>824</u>
		Lu	1652



Eu } особ. уст-сть f^7, f^{14}
 Yb } и отсут. 5d эл.



(слитки La, Ce, Pr рассыпаются за неск. часов)

Цериевые металлы активней иттриевых



Применение более 100 лет назад – ферроцерий, мишметалл (смесь РЗЭ) раскислитель чугуна и изменение микроструктуры

- легирование Mg и Al сплавов
- SmCo_6 и SmFeCu – магниты
- LaNi_5 – аккумуляторы H_2
- CeO_2 , BaCeO_3 – ионика
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (La, Nd, Sm, Gd, Eu)

Соединения РЗЭ

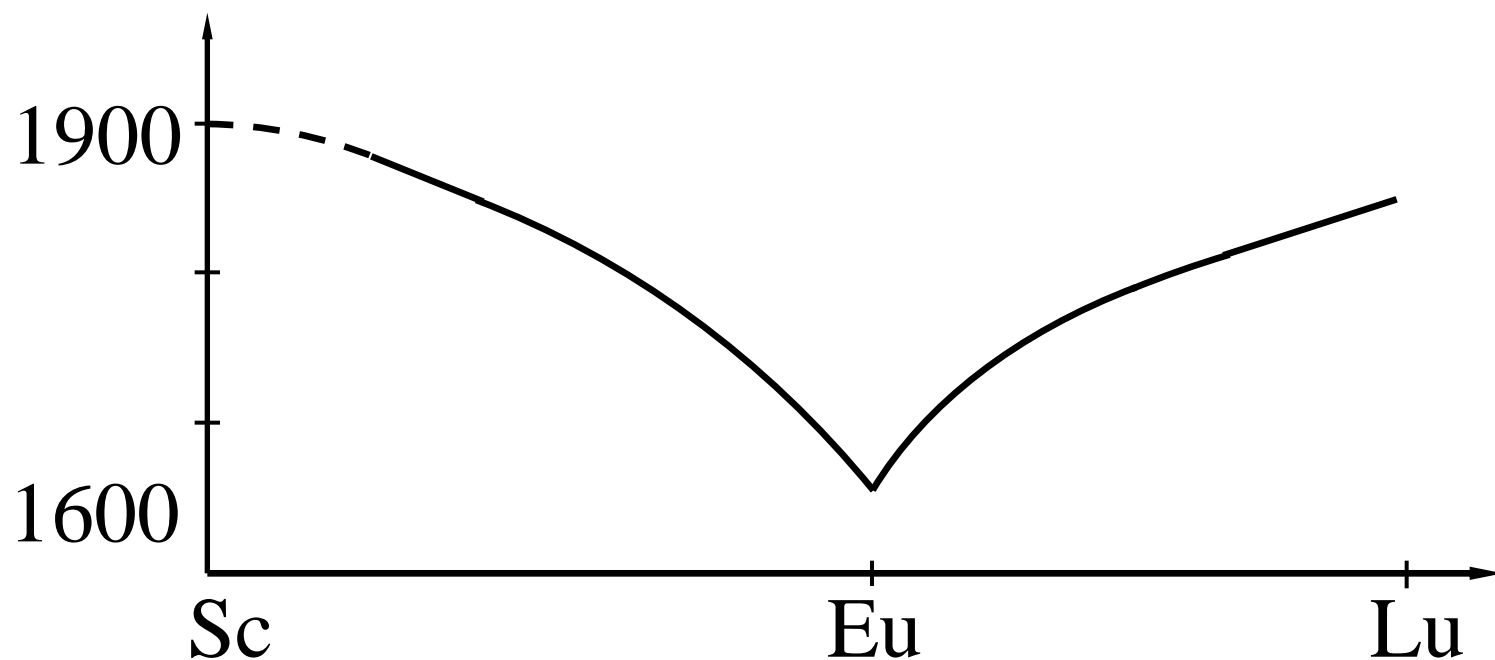
простые вещества	Э	Все РЗЭ	выс. хим. акт-сть
оксиды	$\text{Э}_2\text{O}_3$	Все РЗЭ	склонность к гидр-ции у цериевой подгруппы
	ЭO_2	Ce, Pr, Tb	
	$\text{Э}_6\text{O}_{11}$	Pr	
	$\text{Э}_4\text{O}_7$	Tb	
гидроксиды	$\text{Э(OH)}_3 \cdot \text{aq}$	Все РЗЭ	основные св-ва, плохо р-мы
	$\text{Э(OH)}_4 \cdot \text{aq}$	Ce, Tb	

раствор.	ЭХ_3	Все	слабый
(средние)	$\text{Э}(\text{NO}_3)_3$	РЗЭ	гидролиз
соли	$\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$		
	$\text{Э}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$		
нераств.	$\text{Э}_2(\text{CO})_{3-x}(\text{OH})_x$	Все	
соли	$\text{Э}(\text{OH})\text{X}_2$	РЗЭ	
	$\text{ЭF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		

РЗЭ оксиды простые и сложные

$-\Delta H_f^\circ$, где для Ln_2O_3

от 1910 (Sc_2O_3) до 1660 (Eu_2O_3) (для Al_2O_3 1676)



Фториды РЗЭ

$-\Delta H_f^\circ$, где	ScF₃	YF₃	LaF₃	NdF₃	EuF₃
кДж/моль	1650	1720	1730	1712	1620
<hr/>					
	GdF₃	DyF₃	ErF₃	YbF₃	LuF₃
	1715	1720	1725	1660	1700

Сульфиды

ЭS , $\text{Э}_2\text{S}_7$, $\text{Э}_3\text{S}_4$, $\text{Э}_2\text{S}_3$, ЭS_2

(переменный состав — фазы
внедрения металла в $\text{Э}_2\text{S}_3$)

сплавление металлов с серой

Нитриды ЭN — с выс. $t_{\text{пл}}$

Карбиды ЭС_2

Силициды ЭSi и ЭSi_2

Бориды

ЭВ_2 (Sc, Y, Lu)

ЭВ_6 (для всех РЗЭ)

металлоподобны, выс. $t_{\text{пл}}$

твёрдость и электропровод-
водность

Гидриды

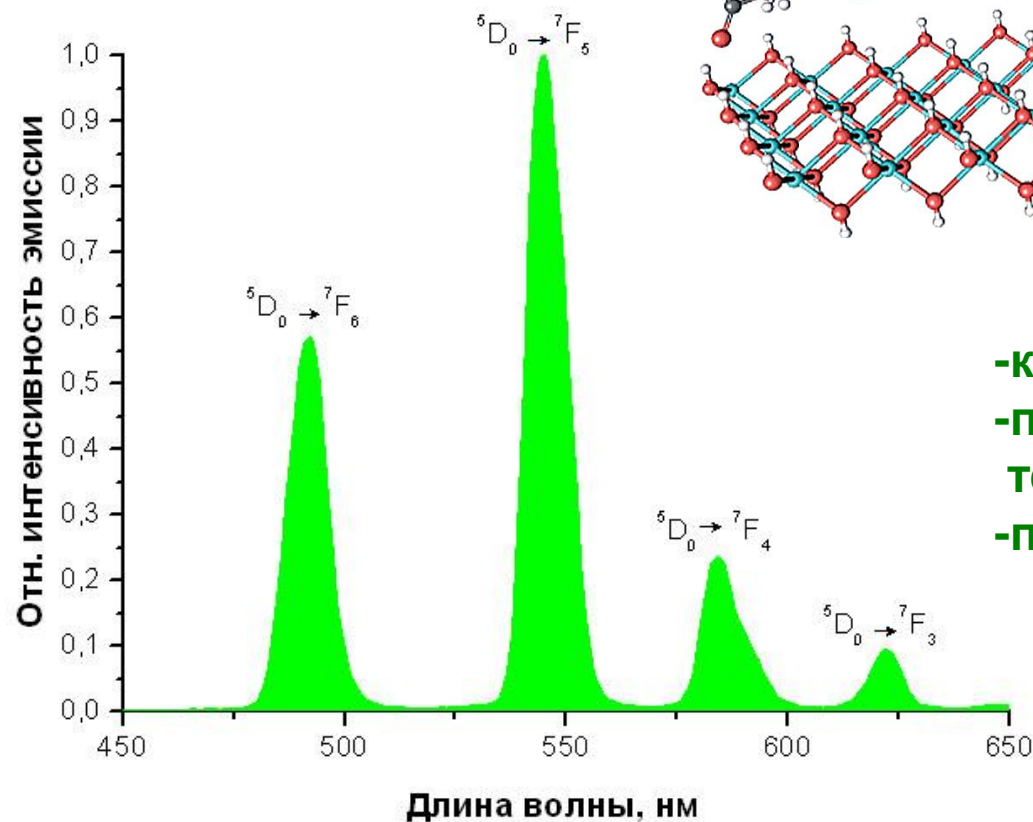
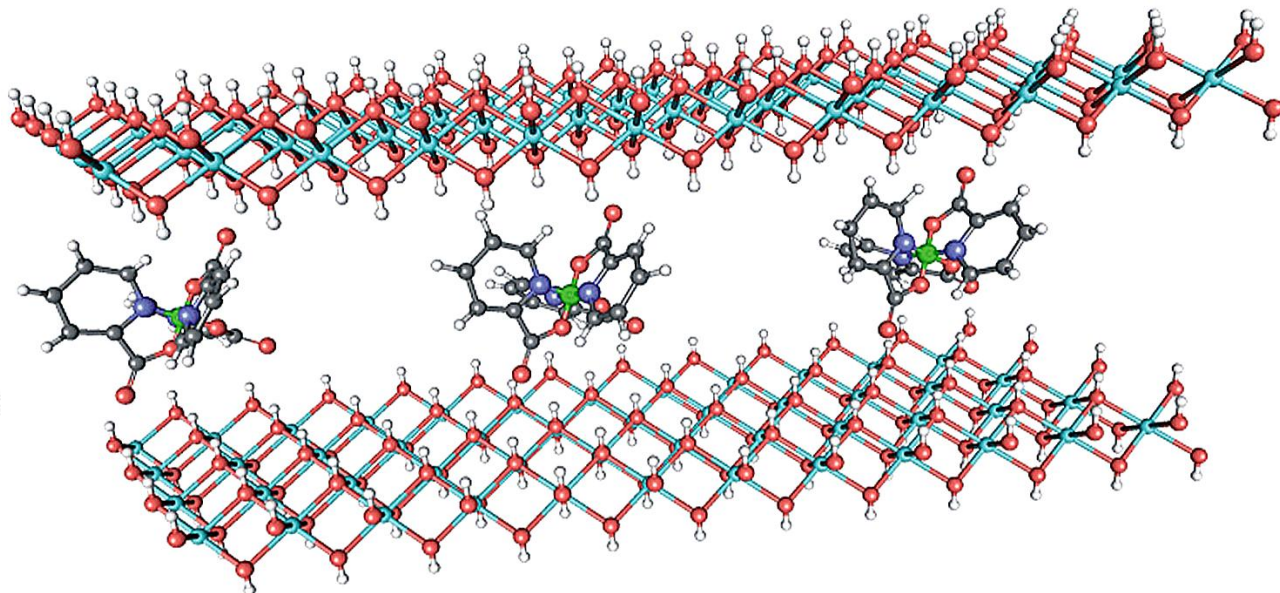
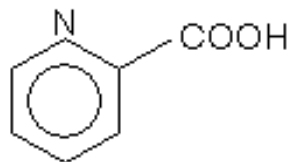
ЭН_2 (Sc, Eu, Yb)

ЭН_2 и ЭН_3 (все осталь-
ные РЗЭ)

фазы внедрения, металло-
подобны

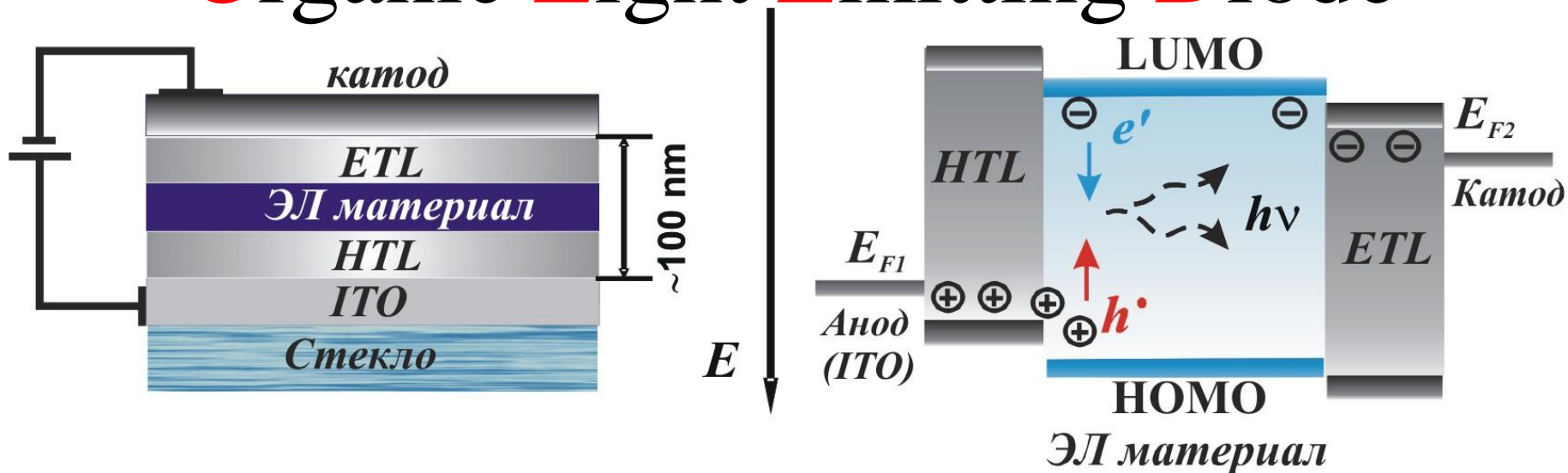
Гибридный люминесцентный материал

$\text{Tb}(\text{pic})_4^-$

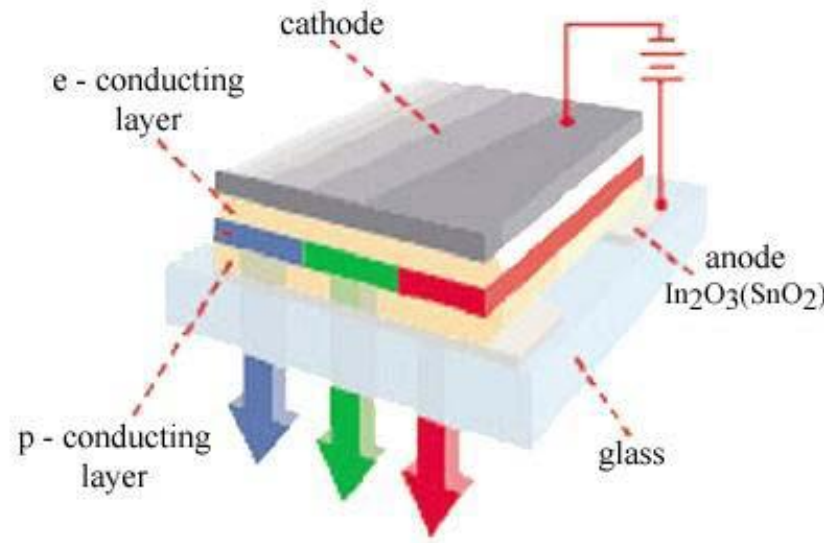


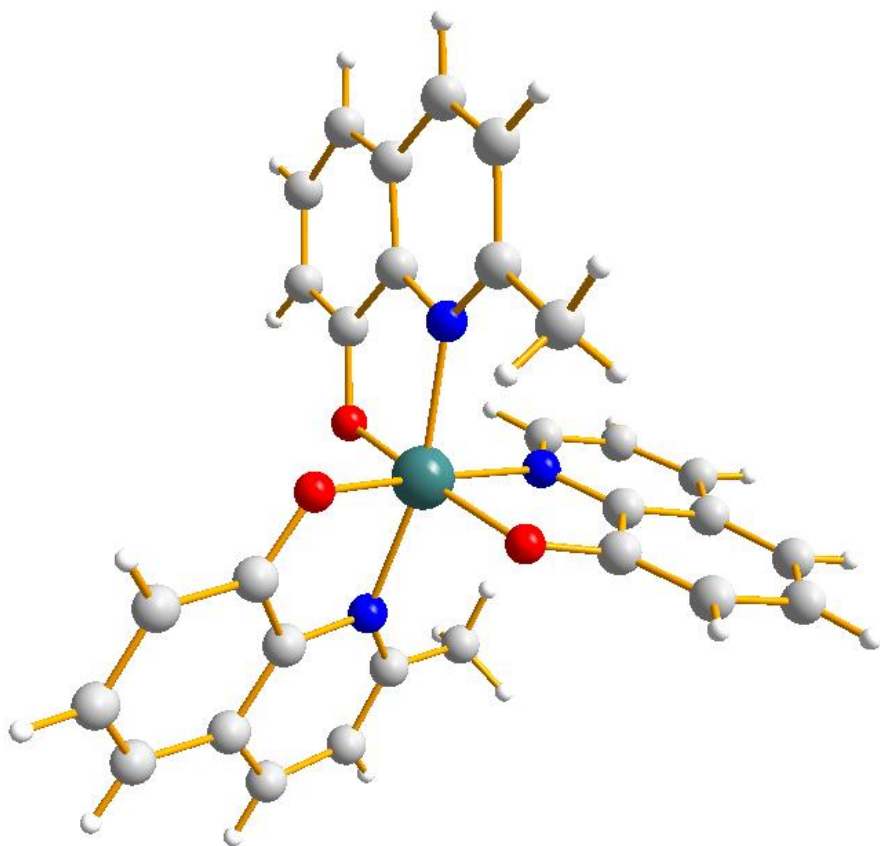
- контроль конформации комплекса
- повышенная химическая и термическая стабильность
- повышение квантового выхода

Organic Light Emitting Diode

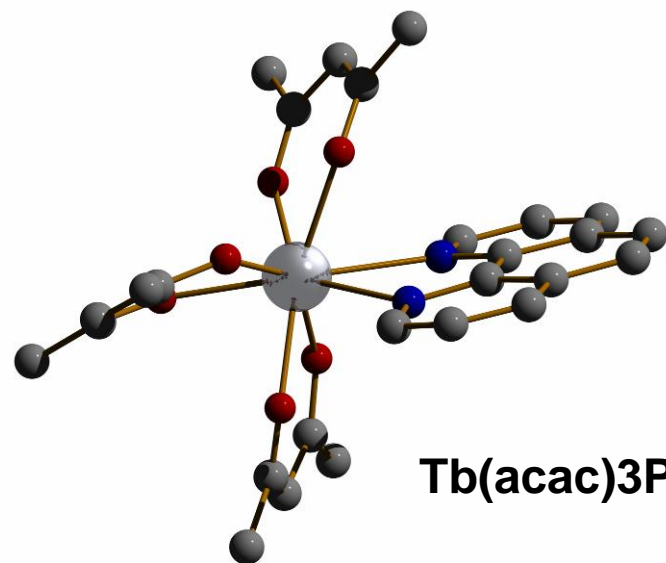


Нижняя свободная молекулярная орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ материала ~ аналогична краю зоны проводимости в полупроводниковых материалах; транспорт дырок – через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO), ~ аналогичную валентной зоне в полупроводниках.

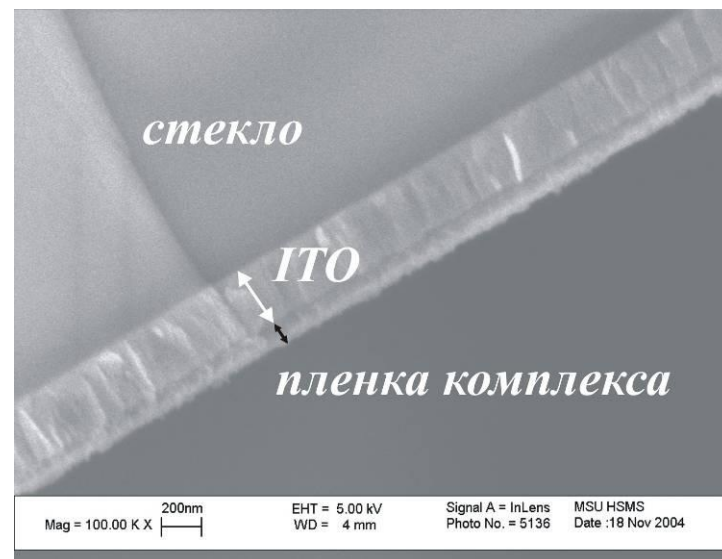




1987 г. (C.W. Tang и S.A. VanSlyke) - многослойное устройство на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином (AlQ3).



Tb(acac)₃Phen



Рубиновый лазер

монокристалл Al_2O_3 , легированный
(~0,05 масс. % Cr^{3+})

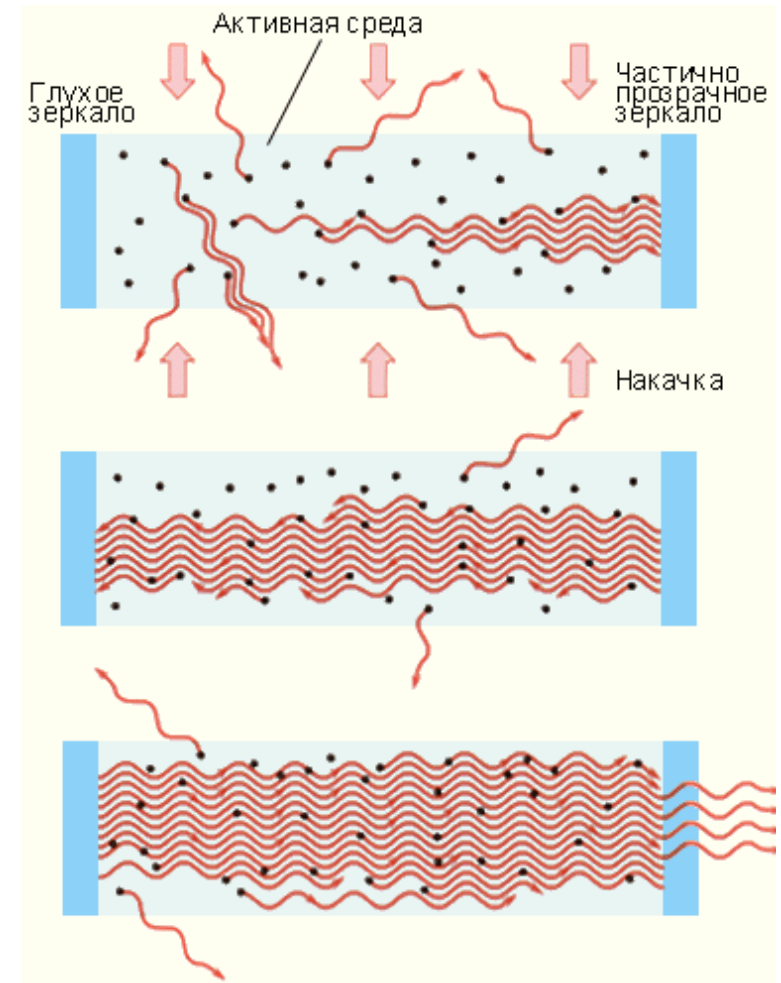
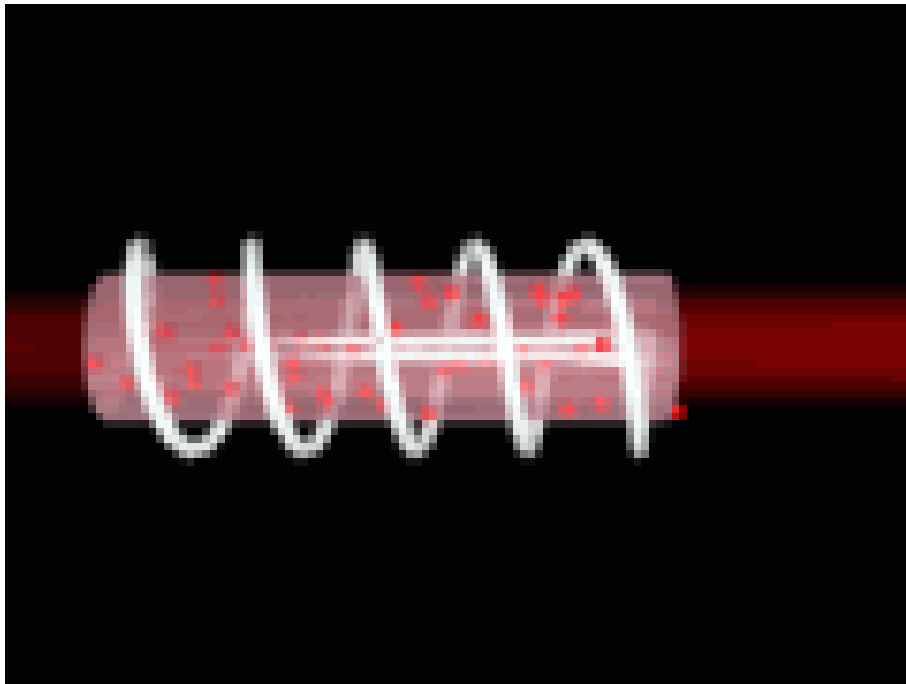
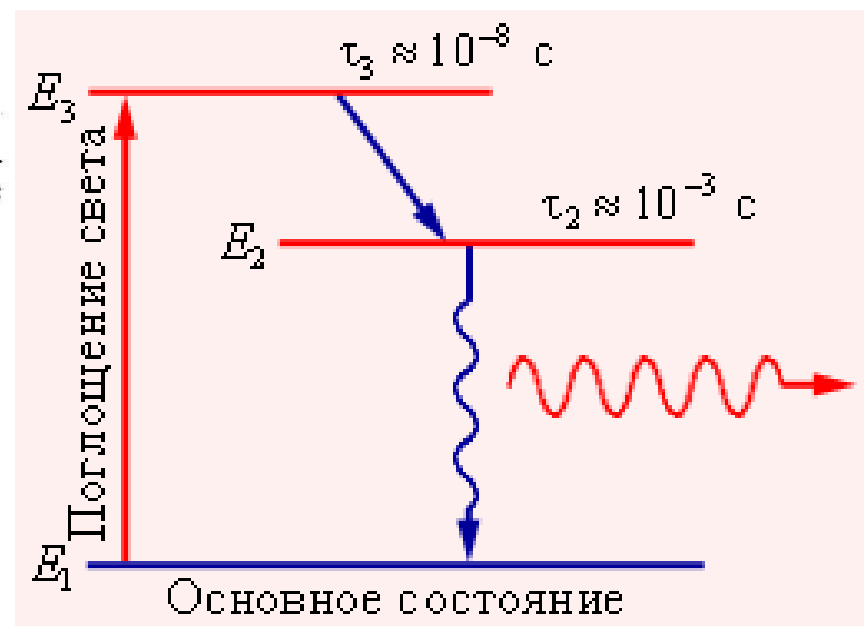
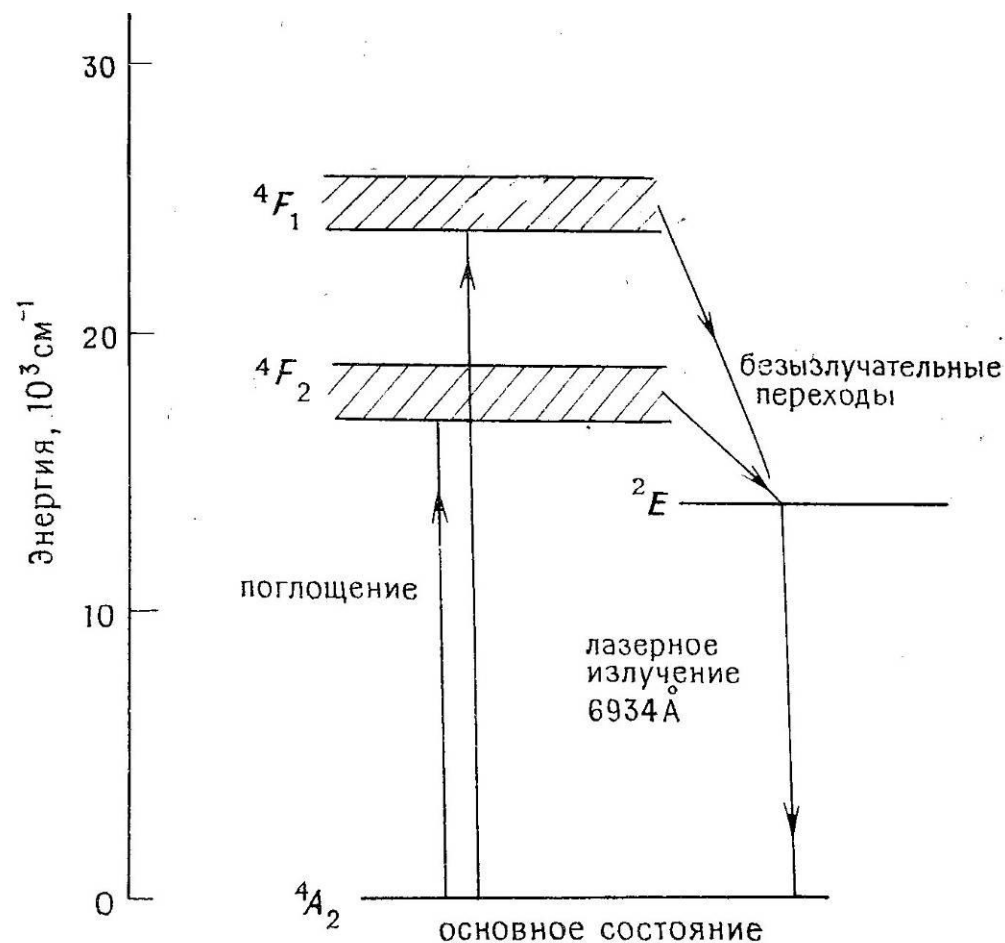
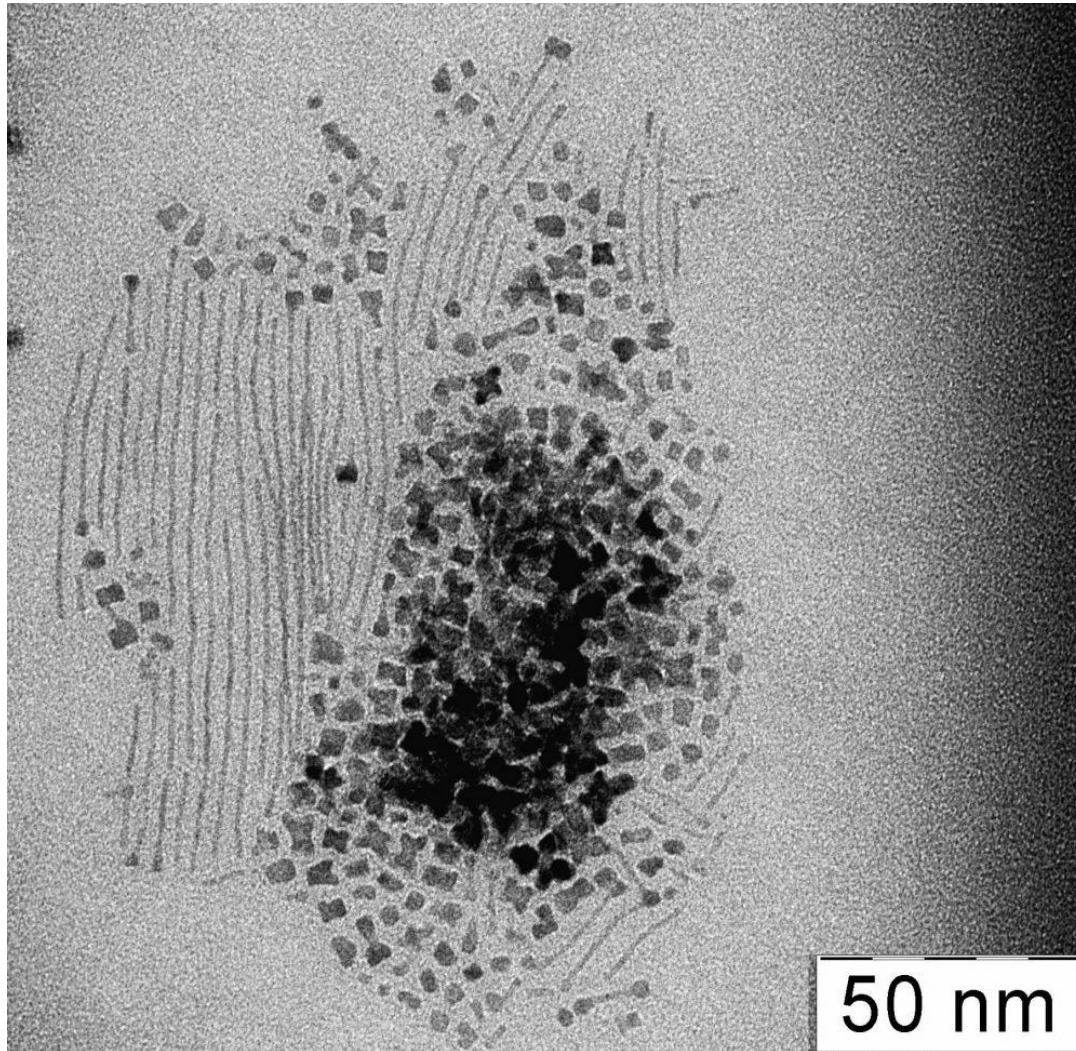


Схема уровней



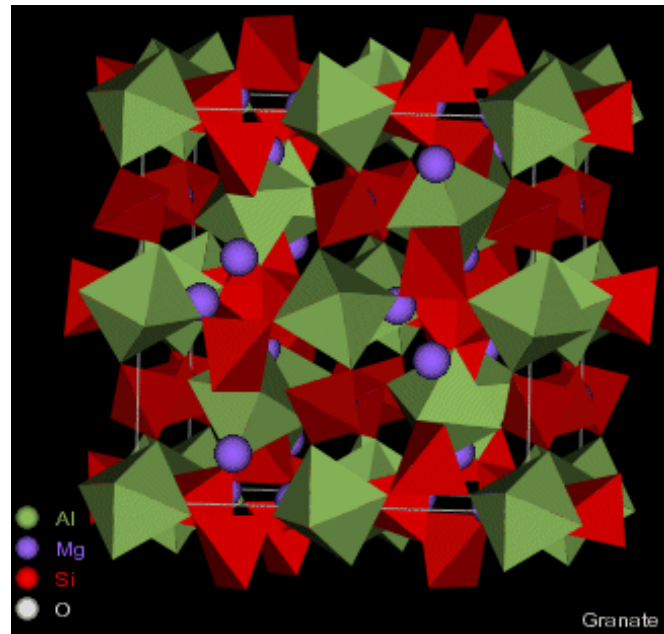
Энергетические уровни иона Cr^{3+} и лазерное излучение в кристалле рубина.

Диоксид церия как биоматериал



Снятие
«окислительного
стресса» клеток
(Ce(IV) – Ce(III))
(ИОНХ РАН)

Феррогранаты



Кубическая объемно-центрированная решетка ионов О – тетраэдр

d, октаэдр **a**, додекаэдр **c** $\{M_3\}_c[Fe_2^{3+}]_a(Fe_3^{3+})_dO_{12} - 1/8 \text{ э.я.}$

$M - \text{PЗЭ с } r > 1.14 \text{ \AA}$

$c = \text{PЗЭ, } Cu^{2+}, Ag, K, Sr, Ba, Bi, Pb$

$a - Sb^5, Nb^5, Mn^{3+}, Re^{4+}, Rh^{4+}$

$d - Si^{4+}, V^{5+}, Fe^{4+}$

Неограниченное замещение Fe^{3+} на Ga^{3+}, Al^{3+}

Магн. момент $n_B = |(\mu_a - \mu_d) - \mu_c| = |3\mu(Fe) - 12\mu(Fe) - 3\mu(R)|$

Для $Gd_3Fe_5O_{12}$ $n_B = 16 \mu_B$

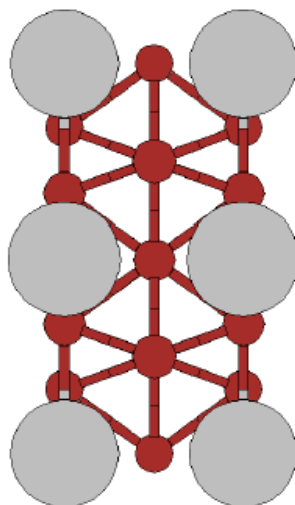
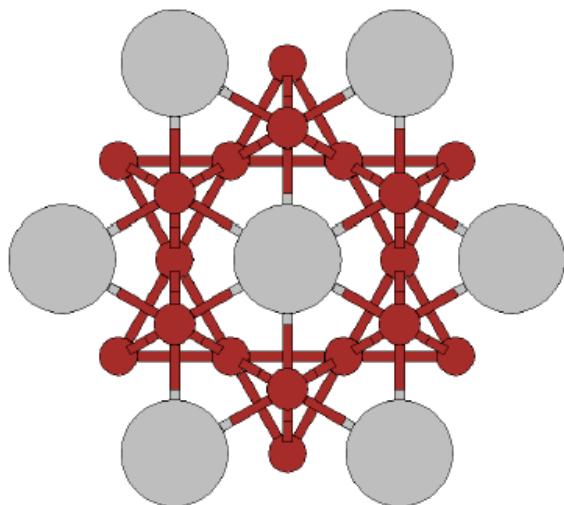
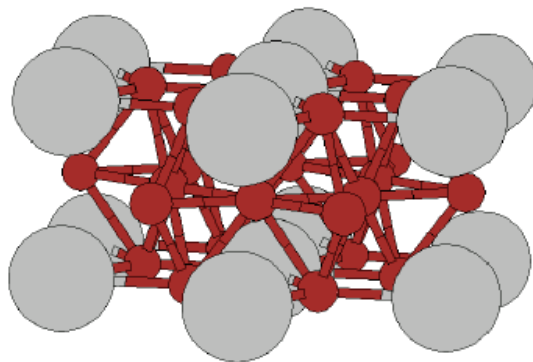
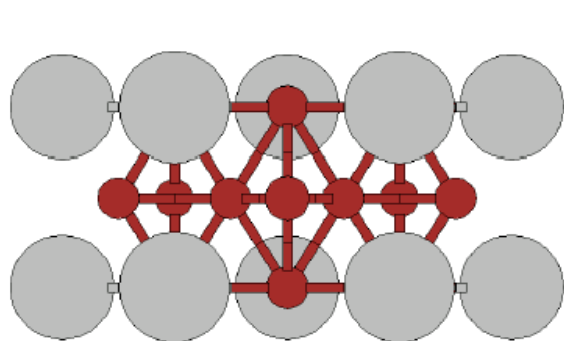
Для любого $R_3Fe_5O_{12}$ $n_B = 5 - 3 \mu(R)$

Особенности: 1 – есть точка компенсации

2 – $T_C = 548-567K$ (изменяется очень мало), μ - разные

Цилиндрические домены для магнитной записи
Магнитооптические пленки

Аккумуляторы водорода



Применение РЗЭ

- светоизлучающие диоды
- фосфоры
- лазеры
- ферриты $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
- ВТСП
- катализаторы
- постоянные магниты
- сплавы
- магнитооптические пленки
- ...

Контрольная работа

- Назовите любые ДВА метода анализа (из материалов предыдущей лекции), которых будет ДОСТАТОЧНО, чтобы «распознать»:
- 1 вариант: **кристобалит SiO_2 , кварцевое стекло, гель кремниевой кислоты**
- 2 вариант: **наноалмазы, бриллиант, алмазная пленка**
- 3 вариант: **углеродные нанотрубки, графит, фуллерен**
- 4 вариант: **Ni , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO**
- Поясните КРАТКО Ваш выбор (почему ЭТИ методы?)
- 10 минут на решение
- Листки любые, но пронумерованные и с подписью (ФИО четко)