-14540

Д-р МИКОЛА ГАЛАГАН

653 II 5.

РІДКІ ЗЕМЛІ

КОРОТКИЙ СИСТЕМАТИЧНИЙ НАРИС

ПРАГА

НАКЛАДОМ АВТОРА

SLOVANSKÁ KNIHOVNA
3186253540

U.1H345

SLOVANSKÁ KNIHOVNA - V PRAZE -

225238

П Е Р Е Д М О В А.

Література про рідкі землі існує в ріжних мовах досить обширна, але порівнюючи мало є публікацій, в яких подавалося б систематичний огляд наукових студій цього особливого ряду хемічних елементів. У виданнях, що призначені служити підручниками хемії, взагалі мало уділяється місця елементам щойно згаданого ряду, а в спеціяльній періодичній літературі поодинокі публікації про студії рідких земель містяться в ріжних виданнях та при тому на протязі часу, що обіймає багато десятиліть. Щодо української хемічної літератури, то ми не маємо, оскільки нам відомо, якоїсь публікації, де було б подано систематичний огляд наукових досягнень у ділянці вивчення рідких земель. У дальшому викладі робиться спробу дати такий огляд в українській мові.

Наш короткий нарис не вичерпує, звичайно, предмету, бо й самий його розмір не дозволяє це зробити. Своїм завданням ми собі поставили накреслити цілість предмету лише в головних рисах з тим, що читач, який би схотів докладніше ознайомитися з тою чи іншою частиною предмету, міг би її простудіювати по оригінальних працях авторів, що на них ми покликуємося у викладі.

Джерелами для дальшого викладу послужила головно така література: R.J.Meyer-Bibliographie der seltenen Erden / Hamburg-Leipzig,1905/; Fr.Wirth-Seltene Erden / Ullmann's Enzyklopädie der techn.Chemie,B.IV.Berlin-Wien,1929/; S.J.Levy-The rare earths / London,1924/; Boh.Brauner a J.Křepelka-Prvky vzácných zemin / Chemie anorganická E.Votočka,str.769-787. Praha,1922/; C.R.Boehm-Die Verwendung der seltenen Erden / Leipzig,1913/; R.J.Meyer u.O.Hauser-Die Analyse d.selten. Erden und d.Erdsäuren / Stuttgart,1912/.

Використану періодичну літературу показано в примітках до викладу. Деякі видання не мали ми змоги використати, і тому зміст поміщених там публікацій подається у нашому викладі за літературними джерелами, зазначеними вгорі або показаними в примітках.

Прага, в квітні 1934 року. Автор.

Неисправлені важніші друкарські хиби.
Стор. 8 рядк. 7 і 12 надруковано "спеціяльна" замість "специфічна".
" 9 " 31 теж саме.
" 16 " 28 пропущено "спостережено дві альотропічні модифікації".
За орторафічну плутанину в тексті автор невідповідальний.

D Hálahan

Поняття "рідкі землі"

В старшій спеціяльній літературі назву "землі" прикладалося до оксидів металів, що їх сполуки становлять нерозчинну масу землі, а самі ті оксиди мають т.зв. "землистий" вигляд. Звідці походять назви "лугово-земельні метали"/ Mg,Ca,Sr,Ba / та "земельні метали", до яких відноситься й "родина" металів, у хемічній систематиці знаних під збірною назвою "рідкі землі". Ця остання назва мала би, власне, означати основні оксиди елементів тієї "родини", але для простоти мови її, звичайно, вживається для означення самих елементів цього особливого ряду.

Така досить непевна ознака, як "рідкість", має самозрозуміло, дуже релятивне значіння для характеристики явищ природи чи феноменів. При поширенні й поглибленні наукових дослідів може виявитись, що дотепер "рідке" явище в дійсності таким не є й що його таким раніше вважалося лише в наслідок обмеженности знання та недокладности студій чи недосконалости дослідницьких метод. Власне, так було й з рідкими землями.

Коли в першій половині XIX століття з числа всіх досі відомих елементів відкрито було тільки всього пять елементів рідких земель, то в той час справді досить рідким матеріялом були скандинавські мінерали, що в їх складі знайдено було ці землі. Але ще перед кінцем того століття знайдено було значну кількість ріжних мінералів, які також мають у своїм складі елементи рідких земель. Досліди G.Eberhard'a показали, що за невеликим виїмком у всіх мінералах знаходяться в незначній кількості рідкі землі. Той самий вчений доказав, що с к а н д і є в а з е м л я сама чи разом із іншими рідкими землями знаходиться приблизно в 700 мінералах, які входять у склад земної кори [I]/.

Скількість елементів рідких земель.

Число членів цього особливого ряду хемічних елементів ріжні автори подають неоднаково, нараховуючи їх I5-20. Майже всі вони в переіодичній системі хемічних елементів займають місця між б а р і є м /пор.ч.56, ат.в.I37,37/ і т а н т а л о м /пор.ч.73, ат.в. I8I,5/, при чому елемент, який має пор.ч. 6I, досі ще не відкрито.[x]/ Деякі автори /напр.Graetz / не враховують сюди перший член ряду л а н т а н і ц е р і й /пор.ч.ч.57 і 58/. Інші знову автори /Lewy,Wirth, Вальден та ін./ з рідких земель виключають г а ф н і й /інакше к е л ь т і й пор.ч.72/. Окрім елементів пор.ч.ч.57-72 до рідких земель відносяться також с к а н д і й /пор.ч.2I/ та і т р і й /пор.ч.39/, а деякі автори /Brauner - Křepelka / зачислюють сюди ще й радіоактивний елемент а к т и н і й /пор. ч.89 / та /Lewy / ц и р к о н і й /пор.ч.40/ і т о р і й /пор.ч.90/.

Підставою для виключення гафнія з числа елементів рідких земель служать теоретичні міркування, що їх висловили два вчені / Coster і Hevesy /, які відкрили цей елемент. [xx]/ Характер і природа актинія й торія визначають їм місце серед т.зв. радіоактивних елементів, де їх звичайно й описують. Щодо цирконія, то більшість авторів не зачисляє його до р.з., як вищий гомольог гафнія. У цьому своїому нарисі ми також не будемо описувати ці чотирі елементи.

---

x/ Термін "порядкове число" /Ordnungszahl / вживається в німецькій літературі; натомість англійці й французи користуються терміном "атомове число" /atomic number і numéro atomique/.

xx/ Докладніше про це подано в моїй книжці "Новий елемент гафній". Прага. I928.

Отже, реєстр рідких земель /без гафнія, актинія, цирконія й торія/ є такий:

пор. ч.ч.	Назва	Символ	Атом. вага	пор. ч.ч.	Назва	Символ	Атом. вага
2I	Скандій	Sc	45,I	65	Тербій	Tb	I59,2
39	Ітрій	Y	88,9	66	Диспрозій	Dy	I62,5
57	Лантан	La	I38,9	67	Гольмій	Ho	I63,5
58	Церій	Ce	I40,2	68	Ербій	Er	I67,7
59	Празеодимій	Pr	I40,9	69	Тулій	Tu	I69,4
60	Неодимій	Nd	I44,3	70	Ітербій	Yb	I73,5
62	Самарій	Sm	I50,4	"	/Альдебараній/	[Ad]	"
63	Європій	Eu	I52,0	7I	Лютецій	Lu	I75,0
64	Ґадоліній	Gd	I57;3	"	/Касіопей/.	[Cp]	"

Історія відкриття

Відкриття рідких земель має свою вже I40-літню історію. В коротких словах вона представляється так.x/

Ще I794 р. J.Gadolin у скандинавському мінералі /з Itterby - Швеція/, який пізніше названо його іменем /ґадолініт/, знайшов нову землю, що її Ekeberg /I797 р./ назвав і т р і є в о ю з е м л е ю. Дещо пізніше /I803 р./ Klaproth і незалежно від нього Bercelius та Hisinger у мінералі, відомому під назвою "бастнеський цееліт", знайшли нове мінеральне тіло, назване "церієм", а яке мало би власне називатися "церієвою землею", подібно до "ітрієвої землі". Згодом виявилось, що як ітрієва, так і церієва землі не є проста субстанція, але містять вони в собі цілу низку рідких земель. Дослідженням їх хемічна наука багато зобовязана учневі Bercelius'a Mosander'oві , який у церіті відкрив /I839 р./ окрім ц е р і я ще новий елемент л а н т а н, потім /I84I. р./ відкрив д і д и м і й, а два роки пізніше /I843 р./ доказав, що й т.зв. ітрієва земля є складної природи та що вона складається з оксиду самого і т р і я й оксидів двох нових елементів - е р б і я та т е р б і я xx/. Встановлення Kirchhof'ом і Bunsen'ом /I860 р./ основного закону спектральної аналізи в великій мірі сприяло розвитку дальших студій рідких земель, бо ця нова метода давала дослідникам прекрасний спосіб не тільки для перевірки докладности переведеного розділення поодиноких земель, але й для визначення складу даної мішанини. Із землі, що її Mosander називав ербієвою, ізолював Marignac /I878 р./ і т е р б і й, а Nilson та Peterson /I879 р./ знайшли там с к а н д і й, що його існування передбачав ще /I87I р./ Менделєєв і схарактеризував

---

x/ Імена обявників і дати подаються за книжкою Вальдена "О химических елєментах". Прага, I926.

xx/ Те, що Mosander вважав за оксид ербія - ербієва земля, тепер означають як оксид тербія і навпаки. Delafontaine і Marignac відкрили /I878 р./ "філіпій", що був, як показали дальші студії, власне мішаниною оксиду ітрія та вже відкритою тербія. Того ж року Smith відкрив знову "мосандрій", який також був не що інше, як мішанина оксидів ґадолінія та тербія. Отже, ані "філіпій", ані "мосандрій" в дійсності не були хемічними елементами.

Не підтвердилася також індивідуальність "руссія", що його I889 р. відкрив у монаціті Хрушев.

його під іменем е к а б о р. Того ж таки /1879/ року в колишній ербієвій землі Cleve й James відкрили т у л і й, Cleve й Holmberg там же відкрили г о л ь м і й /дефінітивно 1886 р./, а Lecoq de Boisbaudran у сибірському самарскиті відкрив с а м а р і й. Щасливе приміненння впровадженої в хемію рідких земель нової методи - фракційної кристалізації легко-розчинних подвійних солей - привело Auer v. Welsbach'a /1885 р./ до розділення колишнього дідимія на два нові елементи: н е о д и м і й і п р а з е о д и м і й /три роки перед тим Brauner вказував на існування Diα і Diβ/. Наступного /1886/ року L. de Boisbaudran відкрив д и с п р о з і й, ближче досліджений Urbain'ом і Lacombe 'ом; він також докладно дослідив тоді й ґ а д о л і н і й, що його раніше /1880 р./ відкрили Marignac і Smith. Над відкриттям е в р о п і я працювало кілька дослідників /Demerçay і ін./; дефінітивно його відкрили /1904 р./Urbain і Lacombe. Незалежно один від одного два дослідники Urbain і Auer v. Welsbach відкрили /1907 р./ нові два елементи, що їх кожний із них назвав інакше, а саме: перший автор назвав їх н е о і т е р б і є м /ідентичн.із ітербієм/ та л ю т е ц і є м, а другий - а л ь д е б а р а н і є м та к а с і о п е є м /в дальшому нашому викладі користуємося назвою ітербій і лютецій/.

Клясифікація рідких земель.

Особливістю рідких земель є те, що вони дуже мало відріжняються між собою своїми хемічними й фізичними властивостями, як рівнож і те, що в природі вони все знаходяться разом. Треба, однак, зазначити, що не було спостережено якогось постійного відношення між кількостями поодиноких земель у складі мінералів. Згадана особливість рідких земель стоїть на перешкоді докладнішому дослідженню поодиноких елементів рідких земель, бо ще майже зовсім бракує точних метод їх розділення. Як пише Urbain, свого часу Crookes висловлював навіть сумнів, щоб узагалі пощастило колись розділити рідкі землі; він їм дав спеціяльну назву "мета-елементи", підкреслюючи цим свою думку. Одначе кожний із елементів рідких земель має свою індивідуальність, свої властивості й ознаки, після яких можна їх клясифікувати.

Елементи рідких земель звичайно поділяють на дві г р у п и: ц е р і є в у /церітові землі/ й і т р і є в у /ґадолінітові землі/. До першої відносять: л а н т а н, ц е р і й, п р а з е о д и м і й, н е о д и м і й і с а м а р і й; до другої зачислюють: с к а н д і й, і т р і й, е в р о п і й, ґ а д о л і н і й, т е р б і й, д и с п р о з і й, г о л ь м і й, е р б і й, т у л і й, і т е р б і й /альдебараній/, і л ю т е ц і й /касіопей/. У групі ітрієвій відріжняють три п і д г р у п и: т е р б і є в у / Eu,Gd,Tb /, е р б і є в у / Dy,Ho Er, Tu / та і т е р б і є в у / Yb,Lu /. При тому два з черги перші елементи / Sc,Y / стоять окремо.

Такий поділ рідких земель є до певної міри довільний, хоч треба зазначити, що й він має свою рацію чи принаймні оправдується історично, бо відповідні групи рідких земель уперше знайдено було в мінералах церіті та ґадолініті. Де того ж у цьому поділі загально беручи, дається вираз об'єктивному факту існування двох природних груп елементів рідких земель, як вони звичайно зустрічаються в мінералах. Ріжниця між обома групами не є глибока й виявляється головно в таких властивостях, як, напр., ріжний ступінь основности, неоднакова розчинність аналогічних солей і т.д.

Рідкі землі щодо їх основности, зміряної по швидкости гидролізи їх сульфатів, не вкладаються /за Brauner 'ом/ в один послідовний ряд, але творять ніби дві паралельні групи:

+ La, Ce, Pr, Nd, Sm - .

+ Y . . . . . Gd, Tb, Er, Yb, Se -

Знову ж на підставі швидкости гидролізи карбонатів інші дослідники /Brinton і Jemes / укладають їх у такий ряд, який є рівно ж і рядом ступневого зменшення основности [2]:

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Tu, Yb.

Зрештою відповідно до зменшення електропозитивности порядок їх є такий [3]:

$La, Ce^{III}, Pr, Nd, Y, Eu, Gd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Sc, Ce^{IV}$.

W.Klemm вважає, що дотеперішній поділ рідких земель на церієві, тербієві, ербієві й ітербієві не є задовольняючим, бо його не можна теоретично обґрунтувати. Через те, що причина утворення підгруп рідких земель заложена глибоко внутрі атома, то більшість властивостей цих елементів при переході за чергою від одного до другого, або зовсім не змінюється, або змінюється неперіодично. Для поділу можуть служити лише ті властивості, які є періодичні: магнетизм, барви, появлення 2- й 4-вартісности. Елементи, що мають стабільну конфіґурацію / La, Gd і Lu/ в періодичній системі рідких земель мають таке саме значіння, як інертні /"шляхетні"/ гази в цілій періодичній системі. На цій підставі Klemm пропонує такий клясифіційний поділ рідких земель [4]:

Ce^{+++} Pr^{+++} Nd^{+++} 61 Sm^{+++} Eu^{+++} La^{+++} Gd^{+++}

Tb^{+++} Dy^{+++} Ho^{+++} Er^{+++} Tu^{+++} Y^{+++} Lu^{+++}

У дальшому викладі ми будемо придержуватися на початку цього розділу зазначеного поділу рідких земель на групи й підгрупи.

Знаходження рідких земель. Як уже зазначено вище, рідкі землі знаходяться в складі великого числа ріжних мінералів. Г.Чермак знайшов у попелі кутаїського вугля /Кавказ/ коло 10% рідких земель. Окрім того присутність їх у невеликій кількості сконстатовано в табачному попелі та в золі деяких інших рослин, в людській мочі і в кістках. Цікаво зазначити, що Loring ствердив присутність значної кількости скандія на сонці й деяких зорях, хоч на землі його є релятивно небагато.[x]

У складі мінералів поодинокі рідкі землі ніколи не знаходяться окремо, але такі мінерали все складаються з ізоморфної мішанини цілої низки рідких земель. При тому в одних мінералах знаходяться в переважаючій кількості /чи навіть виключно/ рідкі землі одної групи та лише в незначній кількості рідкі землі другої групи, а в інших знову мінералах переважають рідкі землі другої групи при незначній кількості першої. Так, напр., церіт має 50,7 - 71,8% церієвих земель /у Батумській варіяції - 7,6% ітрієвих/; ортіт /або аланіт/ - 3,6-51,1% церієвих і 0 - 4,7% ітрієвих; монацит - 49-74% церієвих і 1-4% ітрієвих; лантаніт - 54,9% церієвих /ітрієвих не знайдено/. Навпаки, ґадолініт має 22-47% ітрієвих земель і 5-31% церієвих; ксенотим - 54,1-64,7% ітрієвих і 0-11% церієвих; евксеніт - 13,2-34,6% ітрієвих і 2,3-8,4% церієвих; ітріаліт - 43,4-46,5% ітрієвих і 6,6-8,2% церієвих; фергузоніт - 27,9-47,1% ітрієвих і 0,5-13,9% церієвих; ітротанталіт - 17,2-38,3% ітрієвих і 0-2,4% церієвих.[5]

Німецький хемик E.Auerbach von Welsbach винайшов /1884 р./ т.зв. жарову лямпку, названу його іменем /бавовняний ковпачок, пересяк-

---

x/ Це явище автор пояснює тим, що Земля, Сонце й зорі утворювались в ріжних фазах космічного розвитку і тому не мають вони однакового складу / Див. Chem.Zntbl. 1923. I. 1546/.

нений нітратами торія й церія в такій пропорції, щоб після пронікання лишалася зола на 98-99% із оксиду торія й 2-I% оксиду церія/. Технічні потреби, власне, шукання дешевого матеріялу для виробу Аверових ковпачків, стимулювали працю дослідників у напрямі відкриття все нових місць, де знаходяться ріжні мінерали, що в їх складі є рідкі землі. Тепер рідкі землі добуваються з продуктів переробки монаціту, який уживається для виробу Аверових ковпачків. У природі ж вони знаходяться в е р у п т и в н и х г і р н и н а х чи в к р и с т а л і ч н и х л у п а к а х /головно ґнайсі й ґраніті/, а також і в а л ю в і я л ь н и х п і с к а х /монацітовий пісок/.

Хоч, як тепер уже відомо, ітрієві й церієві рідкі землі взагалі досить поширені, але дотичні мінерали з більшою кількістю цих земель знаходяться лише на певних місцях земної кори. Головні місця, де їх знаходять, є такі: Швеція / Bastnäs, Ytterby /, Норвегія /Arendal, Hitterö Saterstalen та ін./, Росія /Урал/, Німеччина /Баварський ліс/. Головні місця знаходження пісків: Зєднані Держави Північної Америки /південна й північна Кароліна, Вірґінія, Кольорадо, Тексас/, Канада і Бразілія. Знаходять також рідкі землі в Австралії, на Цейлоні та ін. На Україні також знайдено рідкі землі в виді включень у т.зв. В о л и н с ь к о м у п е ґ м а т и т і. Після дослідів Г.Черника такі включення складаються з трьох головних складників: с а м а р с к и т, е в к с е н і т і б л ь о м с т р а н д і н, при чому перший має I0,4% ітрієвих та I,4% церієвих рідких земель, другий - 3I,45% ітрієвих та 2,7% церієвих рідких земель і третій - I8,I% ітрієвих та I,72% церієвих рідких земель. 6/ В.Вернадський вказує, однак, що квантитативний склад мінералів, які мають рідкі землі й творять літосферу, не є докладно визначений, так що склад ортіту й монаціту не є ідентичний із складом цих же мінералів, які походять із пеґматітових жил.7/.

Способи відріжнення.

Подібність рідких земель дуже затруднює їх відріжнення й розділення. Найліпшим способом для відріжнення цих металів є с п е к т р о с к о п і ч н е д о с л і д ж е н н я. У цьому відношенні щодо елементів церієвої групи справа стоїть краще, ніж щодо групи ітрієвої, бо спектри металів царієвої групи досліджені добре, в той час коли спектри металів ітрієвих менше вивчені. Деякі з них /Dy, Ho, Tu / визначаються кількома смугами поглинення, але інші / Y, Ga, Yb /, що їх оксиди й самі безбарвні, зовсім не дають спектрів поглинення. Одначе їх іскрові спектри дуже характеристичні й багаті на лінії.

Дослідження у л ь т р а - ф і о л е т о в и х с п е к т р і в, зафіксованих фотографічно, також є важливим способом для впізнання поодиноких елементів рідких земель. Для цієї цілі користуються ще й ф о с ф о р е с ц і й н и м и с п е к т р а м и, які утворюються наслідком того, що в вакуумі під впливом катодового проміння елементи р. земель вилучають світло, яке дає характеристичні для кожного елементу лінії. При тому виявилось, що зовсім чисті рідкі землі не фосфорескують, але незначна кількість домішки іншої рідкої землі викликає вже явище ще фосфоресценції. Оптимальний вислід буває при домішки I-0,I%. Отже, з одного боку зникання фосфоресценції показує, що дотична рідка земля є чиста, а з другого боку, характеристичні фосфоресційні спектри одного елементу використовують для виявлення присутности другого.

Треба додати, що рідкі землі п а р а м а ґ н е т и ч н і, але їх маґнетичні коефіцієнти дуже неоднакові /від I,I0^6 до 300.I0^6/. Цю властивість викорстано теж / Urbain / для визначення поодиноких елементів рідких земель.

Природні сполуки. Рідкі землі знаходяться в природі яко с и л і к а т и, т и т а н о - с и л і к а т и, т и т а н а т и, т и т а н о - н і о б а т и, к а р б о н а т и, ф о с ф а т и, г а л і д и. З великого числа мінералів, що в їх складі маємо рідкі землі, згадуємо нижче лише важніші мінерали ріжних типів природних сполук.

С и л і к а т и. Тут насамперед треба зазначити ц е р і т, що його формулу Hisinger дає таку: $H_3[Ca,Fe]Ce_3Si_3O_{15}$, при чому Ca і Fe не є в сталій пропорції й можуть взаїмно себе заступати. Цю формулу Groth інтерпретує так, що то є основний метасилікат /Ca,Fe //CeO/ $Ce_2[OH]_3[SiO_3]_3$, т.є. основна сіль кислоти $H_6Si_3O_9$ /полімер H_2SiO_3/. Г а д о л і н і т /інакше ітербіт/ є силікат складу: $2\,BeO.FeO.Y_2O_3.2\,SiO_2$ за Groth'ом є це основний ортосилікат $Be_2Fe[YO]_2[SiO_4]_2$/дериват $H_6Si_2O_8$/. О р т і т /або аланіт/ є мінерал із родини епідотів, який має в своїм складі рідкі землі; загальна формула епідотів є наступна: $4R''O.3R_2'''O_3.6\,SiO_2.H_2O$; щодо ортіту, то тут R'' = Fe'' і Ca, а R''' = Al Fe''' і E /E = елемент р.з./; це за Гротом є основна сіль, що має формулу $R_3'''[OH]R''Si_3O_{12}$ /дериват кислоти $H_{12}Si_3O_{12} = 3H_4SiO_4$/. Із числа с к л а д н и х с и л і к а т і в назовемо б е к е л і т - Ca_3R_4''' /Si,Zr/$_3O_{15}$ де R''' = рідкі землі, а Si і Zr взаїмно себе заступають; це була би сіль кислоти $H_{18}Si_3O_{15}$, т.є. $3\,H_3SiO_5$.

Т и т а н о - с и л і к а т и. Ізоморф титаніту /$CaTiSiO_5$/ титано-силікат Ca,Fe,Al й У називається к е й л г а в і т /або ітротитаніт/. Groth уважає цей мінерал за ізоморфну мішанину $CaTiSiO_5$ і $R_2'''SiO_5$; Blomstrand дає йому формулу 2/ $R''R_2'''O_2TiO/O.SiO_2$, що її обстоює й Zambonini. Сюди відносяться також м о с а н д р и т, р и н к і т і ч е в к і т; це складні титано-силікати, що мають у своїм складі ітрієві й церієві метали.

Із т и т а н а т і в зазначимо і т р о к р а з і т і д е л ь о р е н ц і т. Перший є складний титанат, що його приблизна формула є така: $R''O.R_2'''O_3.R_2'''O_3.16TiO_2.6H_2O$, де R'' = Ca, Pb, Fe'' /взаїмно себе заступають/, R''' = Th, U'''' /теж/ і R''' = рідкі метали; це радіоактивний мінерал. Другий є мінерал подібний до першого, але багатший на оксид торія й заліза; його формула $2FeO.UO_2.2Y_2O_3.24\,TiO_2$; дуже радіоактивний. П і р о х л о р є складний титано-ніобат, що в його складі є церієві й ітрієві рідкі землі.

Т а н т а л о - н і о б а т и поділяються на дві групи: одні мають у своїм складі титан, а другі його не мають. До першої групи належать: е с х і н і т, що за Черником має надзвичайно складну формулу $2[2Ce_2O_3.3TiO_2]4[ThO_2.TiO_2].Y_2[NbO_3]_6.3[CaO.TiO_2].3Fe[NbO_3]_2.Fe[TaO_3]_2.6TiO_2$; б л ь о м с т р а н д і н своїм характером є подібний до попереднього; е в к с е н і т є ізоморфна мішанина ніобатів і танталатів ітрієвих /почасти церієвих/ рідких земель, урану й цирконію, що за Rammelsberg'ом має формулу $R'''[NbO_3]_3.R'''[TaO_3]_3.$ і $\frac{1}{2}H_2O$; окрім того сюди належать р и з е р и т, в і й к і т та інші.

Із групи тантало-ніобитів, що не мають титану, зазначимо головніші: с а м а р с к і т, якому Rammelsberg дав формулу $R_3''R_2'''[Nb,Ta]_6O_{21}$ де R'' = Fe'', Ca, UO_2 і R''' означає рідкі землі; і т р о т а н т а л і т - піросіль формули $R''R_2'''[Nb,Ta]_4O_{14}+4H_2O$, де R'' = Fe'', Ca і R''' означає рідкі землі /Rammelsberg/; ф е р г у з о н і т - мінерал формули $R_2O_3[Nb,Ta]_2O_5$ чи $R[Nb,Ta]O_4$, де R = ітрієві рідкі землі, або /за Brögger'ом/ складнішої формули: $[Th,U][Si,Sn]O_4+12R[Nb,Ta]O_4$; с и п і л і т, що його склад обявник цього мінералу Mallet означив $R_2O_3.Nb_2O_5$; п л ю м б о н і о б і т складу $R_2''Nb_2O_7.R_4'''[Nb_2O_7]$, де R'' = Fe, Pb, Ca, UO і R''' = Al і ітрієві рідкі землі.

К а р б о н а т и назовемо такі: л а н т а н і т $La_2[CO_3]_3.9H_2O$;

потім флюоро-карбонат кальцім п а р и з і т $CaR_2F_2[CO_3]_3$ і флюоро-карбонат барія к о р д и л і т $BaR_2F[CO_3]_3$, де R= рідкі землі /Groth подає формулу /$[CaF][RF]R[CO_3]_3$; Penfield і Warren - $[RF]_2.Ca[CO_3]_3$, а Schilling - $Ce_2[CO_3]_3.CaF_2$].

До ф о с ф а т і в належать: м о н а ц і т - ортофосфат $R'''PO_4$, де R'''= церієві рідкі землі /дуже мало чи сліди ітрієвих/; к с е н о т і м - мінерал, що в своїм складі має окрім фосфатів р.з. ще й оксиди торія та симіція; його варіяція - к а с т е л ь н о д і т - має ще й циркон; гидрати фосфатів - ч е р ч и т, р а б д о ф а н; алюміно-фосфат алькалічних і церієвих металів - ґорсексит та ін.

Із г а л і д і в /флюоридів/ назоветмо: і т р о ц е р і т - флюорид кальція й рідкі землі, що за Черником має формулу $Ce_2F_8.2Y_2F_8.9CaF_2$ $2H_2O$ /, але Putting дає іншу: $6RF_3.9CaF_2.2H_2O$ або $R_2Ca_3F_{12}.\frac{2}{3}H_2O$ /; і т р о ф л ю о р и т складом подібний до попереднього, лише не має він H_2O та має дуже мало церієвих рідких земель, це флюорид кальція й ітрія; ф л ю о ц е р и т є основний флюорид ітрія й церія, що за Hadding'ом на спектроґрамі X-проміння показує елемент ч.61 [8]; т и с о н і т - гидрат - флюорид, що в своїм складі має карбонати.

Загальна характеристика рідких земель. Д.І.Менделєєв на підставі відкритого ним / і майже одночасно L.Meyer'ом/ періодичного закону перший висловив категоричне твердження, що оксиди елементів рідких земель мусять творитися по формулі R_2O_3 , а не RO , яку раніше давали цим сполукам. Отже ці елементи мали би бути три-валентні, а їх солі відповідали би формулі RX_3 . Переведені ще в 1870-х р.р. визначення специфічного тепла /Менделєєв, Hillebrand і ін./ для церія, лантану й дидимія дали можливість визначити їх атомову вагу /A x Q = 6,4/, а це знову дало підставу для встановлення типу кисневих сполук елементів рідкої землі. Дальші праці над визначенням молекулярної ваги хльоридів з приміненням ебуліоскопічної методи та студії електропроводности водних розчинів хльоридів і сульфатів р.з. /Brauner-Švagr / поставили понад усякий сумнів тривалентність цих металів. Деякі з них, правда, виявляють себе також і як чотири-валентні елементи, але таких є всього чотирі.

Рідкі землі належать до релятивно сильних основ, а метали р.з. виявляють велику подібність до групи металів алькалічно-земельних, т.є. до елементів позитивних. Відповідно до характеру своїх хемічних і фізичних властивостей метали р.з. займають положення середнє між алькалічно-земельними металами й чисто-земельним алюмінієм. Подібність їх до алькалічно-земельних металів виявляється зовсім очевидно в тому, що їх оксалати в воді майже зовсім не розчиняються, а їх карбіди з водою дають переважно ацетілєн та його гомолоґи, а не метан, як це є при розкладі водою карбіду алюмінія.

Як позитивність поодиноких металів рідких земель, так і інші їх фізичні й хемічні властивості зміняються за чергою дуже мало; рівно ж і аналогічні сполуки цих елементів виявляють дуже невелику ріжницю між собою та виказують також лише ступневу й малу зміну при переході за чергою від першого й до останнього члена того особливого ряду хемічних елементів. Лише деякі з них відомі тепер у стані вільному, т.є. в стані металів, несполучених із іншими елементами. Шляхом електролізи розтоплених хлоридів добуто вільні ітрій, лантан, церій, празеодимій, неодимій і самарій. Вони досить активні й сполучаються прямо з киснем /оксидуються на повітрі/, з воднем і азотом.

Оксиди. Оксиди елементів рідких земель мають зовнішній вигляд порошків, які розтоплюються при температурі не нижче 1500°C. Вони звичайно бувають барви білої, жовтявої та ґнідуватої, але бувають і інших

барв: зеленої / Pr_2O_3 /, синьої / Nd_2O_3 /, рожевої / Er_2O_3 /. Розчиняються легко /за виїмком Sc_2O_3 / в кислотах і творять з ними солі безбарвні / Sc, Y, La, $Ce^{...}$, Eu, Gd, Tb, Yb, та Lu /, зелені / Pr, Dy /, рожеві / Nd, Er /, жовті / Sm /. Стабільний оксид церія Ce_2O_3 не існує, але його солі типу CeX_3 стабільні сполуки. Подібно до оксидів алькал.-зем. металів оксиди елементів р.з., наслідком своєї значної основности, творять невтральні солі навіть і зі слабшими кислотами. Спеціяльна вага поодиноких рідких земель мало відріжняється одна від одної, як це видко з наступної таблиці, де подається значіння D_4^{15}: 9/:

La_2O_3 - 6,5I Pr_2O_3 -6,87 Nd_2O_3 - 7,24

Sm_2O_3 - 7,43 Eu_2O_3 -7,42 Gd_2O_3 - 7,4I

Деякі рідкі землі мають, правда, спеціяльну вагу, що відхиляється в той чи інший бік від вище поданих значінь I0/:

Sc_2O_3 - 3,86, Y_2O_3 -5,05, Er_2O_3 - 8,64, Yb_2O_3-9,I8

Тепло утворення оксидів рідких земель, після дослідів Muthmann 'а й Weiss'а [xx]/, визначається величинами того самого порядку, що й в магнія та алюмінія:

I грам виділяє	Тепло творення	
	на I мол.	на I еквівалент
Mg - 5870,8 к.	Mg O - I43,0 к.	I/2 Mg O -7I,9 к.
Al - 7I40,0 "	Al_2O_3 - 385,6 "	I/6 Al_2O_3-64,3
Ce - I603,2 "	$Ce O_2$ - 224,6	I/4 $Ce O_2$-56,I
Pr - I466,8	Pr_2O_3 - 412,4	I/6 Pr_2O_3-68,7
Nd - I506,0 "	Nd_2O_3 - 435,I	I/6 Nd_2O_3-72,5
La - I602,I "	La_2O_3 444,7	I/6 La_2O_3 74,I

Церій, празеодимій, неодимій і тербій утворюють о к с и д и в и щ о г о т и п у, де вони виступають як елементи чотирі-вартісні: CeO_2, PrO_2, NdO_2 /нестабільний/ і Tb_4O_7, що його розглядають як сполуку $Tb_2O_3.Tb_2O_4$. Солі типу RX_4 відомі лише церієві /жовті-гніді/; наслідком гидролізу їх розчини легко переходять в нерозчинні основні солі.

Гидроксиди. Елементи рідких земель творять гидроксиди типу $R[OH]_3$ подібно до $Al[OH]_3$, але в протилежність до останнього, гидроксиди рідких земель не розчиняються в надмірі алькалічних гидроксидів. Вони бувають білі й рожевої барви. При нагріванні /окрім Ce, Pr та Tb / дають оксиди типу R_2O_3. Гидроксиди рідких земель, як і оксиди їх, розчиняються в солях амонія, що його заступають у них елементи рідких земель, при чому це діється тим інтенсивніше, чим вищий ступінь основности виявляє дотичний елемент рідких земель /найсильніше реагує La_2O_3 /. У цьому відношенні елементи рідких земель виявляють подібність до елементів алькал.земельної групи.

Солі. Утворені з мінеральними чи органічними кислотами солі елементів рідких земель не однаково розчинні. Це уможливлює їх розділення через применення м е т о д ф р а к ц і й н о г о о с а д ж у в а н н я й ф р а к ц і й н о ї к р и с т а л і з а ц і ї, де солі випадають одна по одній за чергою в залежності від ступня її розчинности, починаючи від менше розчинної за даної температури в даній кількості розчинника. Через те, що в розчинах ізоморфів рідкі землі лег-

ко заступають одна одну, то розчинність такого сумішку солей при осадженні й кристалізації значно змінюється, а тому розділення їх цими методами можна досягнути лише шляхом многократного чи принаймні кількаразового повторення операції.

Елементи рідких земель не виявляють нахилу до творення комплексних сполук, але зате вони /особливо більш основні/ виказують великий нахил до творення подвійних солей ріжної розчинности, що також використовується для цілей їх розділення й очищення.

Оксалати, флюориди, карбонати, фосфати й хромати рідких земель трудно розчиняються в воді.

Галіди. Ф л ю о р и д и елементів рідких земель утворюються при реаґуванні HF чи NH_4F . Із розчинів /невтральних і концентрованих/ рідких земель вони випадають у формі білого драглистого осаду. Дуже незначною розчинністю своїх флюоридів елементи рідких земель відріжняються від цирконія, з яким разом вони часто знаходяться, а якого флюорид у воді легко розчиняється. Нормальний тип флюоридів р.з. є RF_3nH_2O , де n є рівне здебільшого 6. Приготовлено також і безводні флюориди.

Х л ь о р и д и рідких земель творяться нормально того самого типу що й флюориди при діланні Cl_2 на метал або на сумішок оксиду з вуглем чи HCl- ґазу на оксид. Вони кристалізуються звичайно з 6 або 7 / і 9 / молекулами води; легко розвиняються в воді й алькоголі, а також і в пиридині, при чому розвинність в цьому останньому ітрієвих земель є значно більша, ніж церієвих. Відомі також і безводні хльориди; це є прозорі кристали якщо вони не є занечищені домішкою о к с и к л ь о р и д і в $R[ClO_3]_3.8H_2O$, які творяться /спеціяльно в ітрієвих рідких земель/ при нагріванні на повітрі до 120°C. x/.

Температуру топлення, спеціяльну вагу й молекулярний обсяг безводних хльоридів визначили Matignon [11] і Bourion [12]. Визначена першим D_4^{18} подається в наступній таблиці в дужках; другий автор визначив значіння такі D_4^0:

Безводні хльориди	Температура	Спеціяльна вага	Молекулярний обсяг
Лантана	890 /907/	3,79 /3,947/	64,8
Церія	848 -	3,92 -	62,9
Празеодимія	810 /818/	4,07 /4,017/	60,7
Неодимія	784 /785/	4,14 /4,195/	60,6
Самарія	686 /686/	4,27 /4,465/	60,2
Ербія	? -	? -	?
Ґадолінія	628 -	4,52 -	58,4
Тербія	588 -	4,35 -	61,1
Диспрозія	680 -	3,67 -	73,3
/Нео-/Ітербія /70% Lu/	коло 880 -	3,98 -	70,2
Лютеція	>916 -	3,98 -	
Ітрія	<680 -	2,8 -	-

x/ Для виділення хльоридів сумішок розчиняють в алькоголі /безводному/, в якому розчиняються лише хльориди, а оксихльориди лишаються нерозчиненими / Chem. Zntbl. 1914. I.435 /.

Jantsch, Grubitsch, Hoffman і Alber та Jantsch і Jawurek подають [13] близькі, але дещо відмінні температури топлення хльоридів рідких земель, а саме:

$LaCl_3$ 860 ± 2°, $CeCl_3$ 794 - 812°, $PrCl_3$ 769 - 782°.
$NdCl_3$ 760 ± 2°, $SmCl_3$ 678 ± 2, $EuCl_3$ 623 ± 2°.
$YbCl_3$ 854 ± 3.

Jantsch, Skala, Jawurek і Gawalowski приготовили безводні хльориди нагріванням при 350° гидрат-хльоридів у струї HCl. [14]

Окрім хльоридів нормального типу Klemm і Schüth [15] та Jantsch і Skala [16] приготовили с у б-х л ь о р и д и чи д і-х л ь р и д и рідких земель типу RCl_2 шляхом редукції три-хльоридів у струї водня при нагріванні. Ці сполуки відомі не в усіх рідких земель при чому деякі з них замітно не редукуються / $EuCl_3$ і $DyCl_3$ /. Навпаки, $YbCl_3$ при 550° легко редукується до $YbCl_2$; він є безбарвний, але в водному розчині зеленуватий, діямагнетичний і досить стабільний.

Б р о м і д и та й о д і д и рідких земель творяться нормального типу, подібно до хльоридів, із 6 молекул води. Відомі також і безводні броміди та йодіди. Згадані вище дослідники /Jantsch та його співробітники/ добували безводні броміди нагріванням до 350° сумішку водної солі з NH_4Br у струї HBr , після чого сублімувалося солі амонія при 600°. Безводні йодіди добували вони з безводних хльоридів, перепускаючи через них при нагріванні до 600° сумішок струї водня й високовідсоткового HJ . Приготовлено також і деякі д і-б р о м і д и та д і-й о д і д и рідких земель, як рівнож відомі й о к с и б р о м і д и та о к с и й о д і д и їх типу $R[XO_3]_3.9H_2O$, де R = р.з. і X=Br, J. Точки топлення бромідів рідких земель лежать вище за точки топлення хльоридів, а щодо йодідів, то їх точки топлення у Nd - Er лежать вище, ніж точки топлення бромідів; навпаки, точки топлення йодідів La, Ce і Pr лежать нижче, ніж точки топлення відповідних хльоридів.

Нітрати. Щодо нітратів рідких земель, які творяться за формулою $R[NO_3]_3.nH_2O$, то вони кристалізуються з ріжним числом молекул води: у церієвих рідких земель $6H_2O$, а в ітрієвих 3-6 H_2O. Всі вони розчинені в воді з нітратами інших металів та амонія вони творять п о д в і й н і с о л і [17] складу $xR[NO_3]_3.yM[NO_3]_z.nH_2O$, де R - рідка земля і M - амоній чи K, Na, Cu, Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Mn і ін. метали, напр. $Pr[NO_3]_3.2NH_4[NO_3].4H_2O$, або $2Nd[NO_3]_3.3Cu[NO_3]_2.24H_2O$ чи $2La[NO_3]_3.3Cd[NO_3]_3.24H_2O$ і т.д. Слід зазначити, що ріжна розчинність подвійних нітратів у воді й кислотах дає можливість розділення рідких земель шляхом фракційної кристалізації.

Нітрати рідких земель розчиняються в сірчаній кислоті, але розчинність нітратів поодиноких рідких земель неоднакова. Починаючи від нітрату лантану, вона ступнево зменшується в церієвій групі рідких земель і на початку ітрієвої групи /до гадолінія/, а потім знову збільшується. При нагріванні розчинів нітратів рідких земель утворюються основні солі; при тому основні нітрати церієвих рідких земель у воді не розчиняються, а такі ж солі земель ітрієвих розчиняються в гарячій воді, звідки вони при охолодженні випадають у формі кристалічних невеликих плиточок.

При розділенні рідких земель важливу ролю грають подвійні солі магнієві й манґанові. Їх склад / Demerçay / є $2R[NO_3]_3.3Mg[NO_3]_2.24H_2O$ та $2R[NO_3]_3.3Mn[NO_3]_2.24H_2O$ [18]. Подвійні нітрати ітрієвих рідких земель не можна добути з водних і кислотних розчинів при звичайній температурі тому, що вони мають виїмково велику здібність розчинятись у воді, творячи при тому, дуже густий /ніби драглі/ розчин, який навіть по кількох місяцях не виділяє кристалів.

Сульфати. Безводні сульфати рідких земель - білі чи рожевої барви порошки. При розчиненні їх у воді вони сполучаються з нею й творять тугі сульфат-гидрати. Взагалі сульфати дуже трудно розчиняються в воді. Тому, що їх розчинність зменшується при підвищенні температури, то розчиняють їх у ледовій воді; при тому утворюється сильнопересичені розчини. З них при нагріванні випадають гидрати загальн.типу $R_2[SO_4]_3.nH_2O$, що є сполуками при даній температурі стабільними. При звичайній температурі сульфати рідких земель /окрім скандія, лантана й церія/ кристалізуються з 8 молекулами води, але відомі також сульфати й з іншим числом молекул води! Сульфат скандія кристалізується з $6H_2O$, лантану - з 9 і $16H_2O$, а сульфат церія - з 4,5,6,8,9 і $12H_2O$. Сульфати /8-гидрати/ празеодимія, неодимія, ґадолінія, ітрія й ітербія та чотирьох ербієвих рідких земель кристалізуються ізоморфно в моноклінічній системі; навпаки, 8-гидрат церія кристалізується в ромбічній системі. Ізоморфні також 9-гидрати церія й лантану /гексаґональна система/; 4-гидрат чотирі-вартісного церія ізоморфний з $Th[SO_4]_2.4H_2O$ /ромбічна система/. Чим більше позитивним є елемент рідких земель, тим менше взагалі є розчинним його сульфат; найлегше розчиняються в воді сульфати електронеґативних /Brauner / ітербія й скандія. Але визначення розчинности й тепла розчинення сульфатів-8-гидратів рідких земель /Jackson і Rienäcker / показують, що при 20° і 40° найменші значіння має сульфат европія.

Розчинність $R_2[SO_4]_3.8H_2O$ в 100 ґрам.води в ґрамах і калор.

елементи.	20°	40°	теплота розчин.	елементи.	20°	40°	тепл. розчин.
Pr	12.74	7.64	- 4690	Dy	5.072	3.34	- 3830
Nd	7.00	4.51	- 4030	Ho	8.181	4.52	- 5440
Sm	2.67	1.99	- 2690	Y	9.764	4.90	- 6320
Eu	2.563	1.93	- 2500	Er	16.00	6.53	- 8220
Gd	2.886	2.19	- 2520	Yb	34.78	22.9	- 8816
Tb	3.561	2.51	- 3207	Lu	47.27	16.93	- 9420

Абнормально велика розчинність сульфату ітербія при 40° була стверджена обома цими дослідниками. Розчинність цих сульфатів, як і тепло розчинення не виказують пропорційности ні до молекулярного обсягу, ні до лучів катіонових йонів.[19].

З концентрованою сірчаною кислотою /за Бравнером/ сульфати рідких земель творять кислі солі складу $R[HSO_4]_3$, що при зрідженні їх водою розподаються на нормальні сульфати й сірчану кислоту.[20]/ З алькалічними сульфатами вторять вони подвійні сульфати типу $R_2[SO_4]_3.3Me_2SO_4$, які добре кристалізуються. З них у воді й насиченому розчині алькалі-сульфату практично нерозчинні подвійні сульфати рідких земель церієвої групи /Ce,La,Pr,Nd і Sm / та скандія; порівнюючи легко розчиняються подвійні сульфати рідких земель ітрієвої групи /елементів Dy,Ho,Er,Tu,Y та Yt /; перехід од одної до другої групи творять подвійні сульфати тербієвих рідких земель /Eu, Gd, й Tb/. Сульфати рідких земель розчиняються в амоній-ацетаті.

Карбонати. Зріджені розчини алькалічних карбонатів осаджують рідкі землі як нормальні карбонати $R_2[CO_3]_3.nH_2O$, які в надмірі реаґентів знову розчиняються, утворюючи подвійні карбонати - $R_2[CO_3]_3.M_2CO_3.12H_2O$. При довшому стоянні вони випадають із розчину

у формі лускуватих плиточок. Їх розчинність стоїть у зворотньому відношенні до основности рідких земель; подвійні карбонати елементів рідких земель церієвої групи трудніше розчинні, ніж групи ітрієвої. У карбонаті натрія й амонія вони розчиняються менше, ніж у карбонаті калія; в цьому останньому з церієвих рідких земель найбільше розчинним є La - карбонат, а за ним за чергою Pr-, Ce-, Nd- карбонати. З розчинів хлоридів рідких земель натрій-карбонат /і вуглева кислота/ осаджують аморфні карбонати, які скоро перевворюються в блискучі кристали складу: $R_2[CO_3]_3.8H_2O$. Коли ж їх нагрівається довший час /48 год./ при I00°, то витворюються стабільні моногидрати, що при дальшому нагріванні /тижнями!/ в струї CO_2 при 200° тратять воду й переходять у безводні карбонати.

Оксалати. Оксалати рідких земель надзвичайно трудно розчиняються не лише в воді, але й в зріджених кислотах; тільки оксалат скандія порівнюючи легше розчинний у воді. Тому щавлева кислота /аніон C_2O_4''/ є головним реаґентом для всього ряду елементів рідких земель і служить для загального відділення їх від інших у формі оксалатових осадів із невтральних чи не дуже кислих розчинів. Оксалати рідких земель добре кристалізуються з ріжним числом молекул води за формулою $R_2[C_2O_4]_3.nH_2O$ де n має значіння 7,9,II і I5. Кислі оксалати невідомі. Після дослідів методом електропроводности / Rimbach і Schubert / оксалати ітрієвих рідких земель у воді значно більше розчинні, ніж церієвих 2I/. Розчинність оксалатів рідких земель у зріджених кислотах /за Браунером/ є функцією основности поодиноких земель, т.є. в міру збільшення основности їх вона зростає. Так, у I00 куб.см.норм. H_2SO_4 при 20° розчиняється 22/:

$Nd_2[C_2O_4]_3$	- 0,I0034 гр.	$Y_2[C_2O_4]_3$	- 0,I7258 гр.
$Pr_2[C_2O_4]_3$	- 0,I2327 "	$La_2[C_2O_4]_3$	- 0,25606 "
$Ce_2[C_2O_4]_3$	- 0,I6360 "		

Щодо розчинности оксалатів рідких земель у зрідженому амоній-оксалаті, то вона /теж за Браунером/ ріжниться від розчинности в кислотах, так що тут збільшення розчинности оксалатів поодиноких рідких земель йде за чергою: La, Pr, Nd, Ce, Y, [Th] . У к о н ц е н т р о в а н о м у розчині амоній-оксалату вони теж мало розчиняються, не виказуючи нахилу до творення комплексних оксалатових сполук. Це дає можливість відділити рідкі землі від торія й цирконія, бо оксалати цих двох елементів розчинні в надмірі амоній-оксалату. Церієві землі в к о н ц е н т р о в а н о м у розчині амоній-оксалату взагалі частинно розчиняються при нагріванні, але при охолодженні майже цілковито осаджуються. Навпаки, оксалати ітрієвих земель творять із алькалічними оксалатами подвійні солі; ітрієві землі мають більший нахил до творення комплексних сполук і в цьому відношенні наближуються до торія. Оксалати рідких земель ітрієвої групи /за Урбеном / розчиняються також і в амоній-ацетаті.

Фосфати. Натрій-фосфат осаджує з невтральних розчинів фосфати рідких земель у виді клоччастого чи драглистого осаду нерозчинного в воді, але розчинного в мінеральних кислотах. Також і с у б ф о с ф а т и елементів рідких земель розчиняються в мінеральних кислотах, чим вони відріжняються від торія, цирконія й титану.

Хромати. Хромати рідких земель утворюються /Britton / за формулою $R_2[CrO_4]_3.8H_2O$. Їх розчинність у воді зменшується зі збільшенням основности рідких земель. Так при температурі 25° в I00 гр. води хромати розчиняються в кількостях 23/:

$La_2[CrO_4]_3 \cdot 8H_2O$ - 0.020 гр. $Nd_2[CrO_4]_3 \cdot 8H_2O$ - 0.027 гр.
$Pr_2[CrO_4]_3 \cdot 8H_2O$ - 0.021 гр. $Sm_2[CrO_4]_3 \cdot 8H_2O$ - 0.043 гр.

З підвищенням температури розчинність їх падає. La, Pr і Sm виказують нахил до творення подвійних хроматів із калієм. Докладніше досліджено /Carobbi / систему $La_2[CrO_4]_3 - Ka_2CrO_4 - H_2O$. [24]

Солі орган. кислот. Ацетати, форміяти й тартрати добуваються осадженням із розчинів р.з. відповідною алькалічною сіллю /алькалі-ацетатами, алькалі-форміятами чи алькалі-тартратами/.

Ацетати церієвих земель р.з. у воді легко розчиняються, але ацетати земель ітрієвої ґрупи розчинні трудніше. При варенні їх із натрій-ацетатом не випадають основні солі /ріжниця з торієм, цирконієм і 4-вартісним церієм!/. Г и д р о - а ц е т а т и добуто реакцією ангидриду оцтової кислоти на нітрати /Kotowski i Lehr /; їм приписують молекуляр. формулу "зложеної сполуки" / Anlagerungsverbindung за термінольоґією Werner'a /, а саме: [25]

I. $[CH_3CO_2]_3 \equiv R_1 \left[O{=}C \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \right]_3$ II. $[CH_3CO_2]_3 \equiv R_2 \left[O{=}C \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \right]$

R_1 = La, Ce, Pr, Gd, чи Y, а R_2 = Nd і Sm.

Форміяти церієвих і тербієвих р.з. у воді трудно розчиняються, а форміяти ітрієвих р.з. розчиняються у воді порівнюючи легко. В I0% оцтовій кислоті форміяти легко розчиняються. Вони взагалі добре кристалізуються.

Тартрати р.з. розчиняються в кислотах і в надмірі осадника.

Сульфіди. Сульфіди р.з. нормально утворяться за формулою R_2S_3, але Ce, La і Pr дають також д і - с у л ь ф і д и RS_2. Найпростіший спосіб їх добування - це нагрівання хльоридів і безводних сульфатів у H_2S -ґазі. Добуто їх також реакцією H_2S на оксиди р.з. при I500-I600°/Picon i Cagné / у вигляді аморфних /як шкло/ тіл.[26]/ Відріжняють / Klemm, Meisel i Ulrich v.Vogel / два роди сульфідів: α і β. Препарати α-ряду темно-ґніді і мабуть ізоморфні, їх молек. обсяги падають зі зменшенням молекул. ваги. У β-ряді молек. обсяги більші; вони збільшуються до Yb_2S_3 і потім знову падають до Sc_2S_3 /Подібне явище спостереджено й в хльоридів, де також відріжняють найменше два ряди/. Препарати сульфідів α - і β -ряду мають ріжну структуру.[27]/

Гидриди. Гидриди елементів р.з. відомі лише в деяких із них за формулами RH_4, RH_3 й RH_2. В чистому виді їх добувають шляхом діляння водня на метал при темп. 200-300°, можна їх також добути /занечищені/ й діланням металічного маґнія на оксиди р.з. в струї водня.

Бориди. Елєктролізою сумішку бораті в і флюоридів відповідних елементів р.з. або елєктролізою сумішку алькалічних чи земельно-алькалічних боратів і флюоридів та оксидом дотичного елєменту р.з. з добуто /Andrieux / бориди р.з. типу $R^{...}B_6$, де R=Ce, La, Nd, Gd, Y, Er і також Yb [28]/. Це дуже тверді кристали /легко дряпають кварц і навіть трохи рубін/ нерозчинні в HCl, HF і зрідженій H_2SO_4; конц. H_2SO_4 розчиняє їх і на холоді, а в HNO_3 навіть зрідженій вони зразу розчиняються. Їх D_{15} є:

CeB_6	- 4,69	NbB_6	- 4,68	YB_6	- 3,72	YbB_6	- 4,37
LaB_6	- 4,6I	GdB_6	- 4,65	ErB_6	- 4,6I		

Нітриди. Чисті нітриди р.з. за формулою RN добуваються прямою злукою металу з азотом при нагріванні /напр. $2Ce + N_2 = 2CeN$ /, або /нечисті/ діланням азоту на сумішок оксиду р.з. із металічним магнієм чи діланням амоніяку на карбіди.

Карбіди. Редукцією оксидів р.з. при припіканні в електрічній печі утворюються їх карбіди типу RC_2 , а в церія також стверджено /Štěrba/ утворення й о к с и к а р б і д у $CeC_2 . 2CeO_2$. Карбіди, як уже згадано було раніше, розкладаються водою, даючи переважно ацетилен і лише невелику кількість метану та інших вуглеводнів.

Ціяніди. При додавані KCN до розчину солей р.з. утворюються гидроксиди, а не ціяніди. Ціянідів р.з. не здобуто, але відомі їх калій-фероціяніди $KR'''[FeCy_6].3H_2O$ і фері-ціяніди $R'''[FeCy_6]$.

Меркуриди. Із оксидів р.з. за присутности металл. магнія і дест. ртуті приготовлено /Данильченко/ меркуриди деяких р.з. загальної формули RHg_4 . Тимчасом відомі меркуриди церія /також $CeHg_3$ /, лантану, празеодимія й неодимія. 29/

Поодинокі елементи рідких земель. С к а н д і й /Sc / ізольовано з евксеніту; чистий металічний скандій не здобуто. Над вивченням його працювали Nilson 30/, Crooks 31/; R.Meyer, 32/, Wirth 33/, Urbain і Sarkar 34/ та ін. Скандій із усіх елементів р.з. є найменше позитивним; його солі помітно гидролізуються, він виявляє значний нахил до творення стабільних комплексів. Своїми властивостями скандій наближується до слабших позитивних 4-вартісних торія й цирконія. Якщо своїм слабо-позитивним характером скандій відноситься до ітрієвої групи, то з другого боку після розчинности його подвійного калій-сульфату він належить до церієвої групи. Скандій творить солі типу ScX_3 , безбарвні. Оксид скандія - Sc_2O_3 - це білий порошок, розчинний у зріджених кислотах при нагріванні.

Гидроксид - $Sc[OH]_3$ - осаджується алькаліями в формі драглистої маси.

Хльорид і бромід скандія кристалізуються з 6 мол. води - $ScCl_3 . 6H_2O$ і $ScBr_3 . 6H_2O$, а флюорид без води - ScF_3 . Подвійні амоній-скандієві флюориди - флюоскандати - типів $[NH_4]ScF_4$, $[NH_4]ScF_5$ і $[NH_4]ScF_6$ мають характер комплексних сполук; навіть при варенні з розчинів флюоридів не випадає гидроксид. Координаційне число скандія є 6. Студіями скандієвих флюоридів займався Štěrba-Böhm 35/, Вищі за $[NH_4]ScF_6$ флюориди скандія невідомі. Оксийодід скандія - $Sc[JO_3]_3 . 18 H_2O$ - трудно розчинний кристал. білий порошок; при 250° він тратить всю воду.

Плятиноціянід $Sc[PtCy_4]_3 . 21 H_2O$ утворюється при подвійному розкладі сульфату скандія та барій-плятиноціяніду; це моноклін. призми з зеленою фосфоресценцією. Друга форма кристалізується з $I8H_2O$ і має голубу флюоресценцію.

Сульфат скандія - $Sc_2[SO_4]_3 . 6 H_2O$ - порівнюючи досить легко розчинний у воді. Його вважають /Meyer / за комплексну сіль скандій-сірчаної кислоти складу $Sc[Sc(SO_4)_3]$. З калій-сульфатом він творить подвійний, у воді трудно розчинний, сульфат $3 K_2O_2SO_2 + Sc_2O_6 . 3 SO_2 = 2 K_3[Sc(SO_4)_3]$ що його давніше приготовив Nilson 36/; його трактують як калієву сіль скандій-сірчаної кислоти $H_3[Sc(SO_4)_3]$, яка випадає при опрацьованні пента-гидрат-сульфату скандія сірчаною кислотою спец. ваги I,6.

З алькалічними карбонатами та оксалатами скандій творить комплексні сполуки. З натрій-карбонатом він дає трудно-розчинну подвійну сіль складу $4Na_2CO_3 . Sc_2[CO_3]_3 . 6 H_2O$, яка служить для відділення скандія від торія.

Нітрати /тетра-гидрати/ - $Sc[NO_3]_3 . 4\,H_2O$ - випадають із концентрованих розчинів у сірчаній кислоті; легко розчинні в воді й алькоголі.

Нітрід - ScN - є темно-синьої барви; топиться / Friedrich i Sittig / при 2900° абс. [37]/

Форміяти й ацетати творяться складу: $Sc[OH][H.COO]_2 . H_2O$ і $Sc[OH][CH_3COO]_2 . 2\,H_2O$. Оксалат скандія кристалізується як пента-гидрат - $Sc_2[C_2O_4]_3 . 5\,H_2O$; він розчиняється в надмірі алькалічних оксалатів /ріжниця від інших оксалатів р.з./.

Скандій не дає характеристичного спектру поглинення. Дуговий його спектр / Pina de Rubies / лежить в області між 3394,2 - 2232,0 Å, де зміряно коло 180 ліній; для визначення його важливі лінії 3353,90 - 3305,94.[38]/

У природі скандій зустрічається часто, але все в незначній кількості; багаті на скандій мінерали - це війкіт і тортвеітіт. Тепер для приготовлення скандієвих препаратів служать остатки після виділення вольфраму із вольфрамових руд.

І т р і й /Y/ - найстарший член родини елементів р.з. - відкрито в гадолініті спочатку в сумішку з іншими р.землями. Пізніше його було ізольовано із сумішку після виділення Er й Tb , а згодом здобуто й металічний ітрій електролізою розтоплених хльоридів: хлорид ітрія + метал.калій / Wöhler /, хльорид ітрія +KCl / Cleve /, хльорид ітрія +NaCl / Tompson, Holton i Kremers /. Металічний ітрій - чорний порошок розчинний у зрідж.мінеральних кислотах, спец.ваги 4,57; загорається на повітрі при 470°, а в Cl_2 -газі при 200°; темп.топл. 1450-1500°.[39]/

Елемент ітрій є найбільш основним /позитивним/ між ітрієвими р. землями. Солі й оксид його безбарвні. Вони не дають спектру поглинення; натомість їх іскровий спектр характеристичний і має дві групи ліній: в червоній та оранжовій частинах. Зміряно / King i Carter / 451 ліній, де λ = 2808 - 7882. Для визначення ітрія важливі лінії λ = 3216,83 - 6435,27.[40]/

Оксид ітрія - Y_2O_3 - легко розчиняється в кислотах; він досить інтенсивно абсорбує з повітря двоокис вугля, з амоніевих солей витискує амоній.

Гидроксид - $Y(OH)_3$ - випадає з розчину як драглистий осад при доданні алькаліїв.

Хльорид ітрія виділяється з розчину як гекса-гидрат - $YCl_3 . 6\,H_2O$ який топиться при 160°; безводний хльорид ітрія YCl_3 із усіх хльоридів р.з. найбільше летких.

Бромід виділяється яко енеа-гидрат - $YBr_3 . 9H_2O$; так само й оксибромід - $Y[BrO_3] . 9H_2O$. Приготовлено й норм. йодід ітрія.

Нітрат добуто також і безводний, але нормально він має 6 молек. води - $Y[NO_3]_3 . 6H_2O$; вже при 100° він тратить $3H_2O$, а при дальшому нагріванні переходить в основну сіль. Основний нітрат /James i Pratt / має формулу $3Y_2O_3 . 4\,N_2O_5 . 20\,H_2O$; при звичайній темпер. стабільний.

Сульфат - $Y_2[SO_4]_3 . 8\,H_2O$ - релятивно легко розчинний у воді, ізоморфний із анальогічними сполуками інших р.з. та з селенатами - $Y_2[SeO_4]_3 . 8\,H_2O$

Фосфат - YPO_4 - в природі знаходиться в мінералі ксенотімі; його приготовлено також і лабораторно в кристал. виді.

Плятино-ціянід - $Y[PtCy_6]_3 . 21H_2O$ має характеристичну барву з зелено-блакитною флюресценцією.

Церієві землі. Л а н т а н /La / є найбільше позітивним із усіх р.земель. Він знаходиться головно в церіті, самарскіті й монаціті. Ізолюється його фракційною кристалізацією подвійних нітратів церієвих р. земель з амонієм чи натрієм, при тому він дає найтяжче розвинні фракції. Металічний лантан добуто проціканням хльориду його з металіч. калієм /Мо-

sander/ і електролізом безводного його хльориду за присутности NaCl і KF /Kremers і Stevens /, при чому найліпші висліди бувають за пропорції 365 гр. $LaCl_3$: 20 гр. NaCl : 30 гр. KF. 4I/. Металіч. лантан сталево-блакитної барви, на повітрі оксидується; темп. топл. 8I0°; спец. вага - 6,I598; непіроформий. Спектру поглинення лантан не дає; його присутність пізнається по характеристичних лініях дугового спектру у фіолетовій / і ультра-фіолетовій/ частині. Зміряно / King і Carter / 695 ліній лантану, при чому виявилось, що між ними є чимало подвійних та кілька потрійних ліній, які вважались раніше за прості. Довжина зміряних λ 2799 - 8347; визначається лантан головно лініями: 3949,27 - 6394,46.42/

Оксид лантану - La_2O_3 - чисто-білий порошок, мол. обс. = 50,08; його можна приготовити припіканням гидроксиду, нітрату, карбонату чи оксалату лантану. Своїми ознаками він нагадує оксид барія, але є слабшою основою; сполучаючись із водою, дає гидроксид - $La[OH]_3$, нерозчинний у воді. При осадженні алькаліями за присутности H_2O_2 випадає гидрат пероксиду - $La_2O_5.nH_2O$. Коли з розчину лантан-ацетату осадити на холоді амоніяком оксид, додати до нього йоду, то ціла обємиста маса стає помалу темно-синьою /подібно до крохмалю/.

Хльорид і бромід лантану творять подвійні солі з галідами Au, Pt, Hg; відомий також лантан-цинк-йодід - $2LaJ_3.3ZnJ_2$.

Сульфат при звичайній температурі кристалізується як енеа-гидрат - $La_2[SO_4]_3.9H_2O$; при 0° випадає $La_2[SO_4]_3.16H_2O$ /Brauner - Pavlíček/. Нітрат кристалізується з 6 мол. води - $La[NO_3]_3.6H_2O$; подвійні нітрати лантану творяться з одно- й двовалентними металами.

Гидрид - LaH_3 - повстає прямим сполученням металу з воднем при 240°; це є чорний порошок.

Лантан із алюмінієм /Carnneri/ дає такі сполуки: LaAl, $LaAl_2$ /т.т. I424°/ і $LaAl_4$ /т.т.I222°/. У $LaAl_4$ що їх точка трансформації відповідає 8I6°.43/

Ц е р і й /Ce / зустрічається в природі звичайно разом із іншими церієвими р.землями. Тепер його добувають в хемічній індустрії з монацітового піску після того, як звідти ізольовано торій. Від більшости елементів р.з. ріжниться церій тим, що творить два ряди сполук, в яких він виступає як 3-вартісний і 4-вартісний елемент, т.є. дає сполуки типу CeX_3 /церо-сполуки/ і CeX_4 /цері-сполуки/. Подібно до сполук інших р.земель церо-сполуки звичайно є стабільні. Навпаки цері-сполуки менше стабільні, легко редукуються, а у водних розчинах гидролітично розщеплені; вони взагалі значно більше розчинні у воді, ніж церо-сполуки. Церо-сполуки безбарвні, а цері-сполуки жовті, гніді й червоні. Перші неізоморфні з другими. Присутність церія доказується амоніяком і гидропероксидом, який переводить його у бурий пероксид. Незначні кількості церія дуже виразно доказуються так, що до амоніякально-винокислого розчину додаються H_2O_2 і сумішок нагрівається; при тому навіть сліди церія дають явно-жовте забарвлення. Металічний церій уперше добуто в формі порошка пропіканням хльориду його з метал. натрієм /Mosander /, потім також і електролізом хльориду; він має загальний вигляд подібний до заліза; спец. вага - 7,0424; топиться при 623°, кувальний і досить твердий /як цина чи срібло/. Під впливом вохкости повітря метал. церій стає жовтяво-блакитним аж зеленим. Спектру поглинення церій не дає. Характеристичні для нього лінії емісійного спектру знаходяться в зеленій і блакитній частині: λ 4I50,II - 55I2,72.

Церо-оксид - Ce_2O_3 - можна добути редукцією CeO_2 метал. кальцієм /Burger /, але він дуже несталий і на повітрі знову оксидується до цері-оксиду.

Цері-оксид - CeO_2 - є жовтяво-білий порошок, нерозчинний у воді й кислотах; розчиняється в к о н ц. H_2SO_4 при нагріванні чи в редукційних сумішках /напр. HCl + KJ/; його спец. вага 6,4I, кристалізований

/Štěrba / може досягти D= 7,91. При пропіканні солей церія /сульфатів нітратів, оксалатів/ утворюється також цері-оксид. В струї водня за нагрівання він переходить в ясно-жовто-гнідий Ce_2O_3 /темп.топл.1965 абс./, або в темно-синій оксид приблизного складу Ce_4O_7. [x]/

Церо-гидроксид - $Ce[OH]_3$ - випадає в формі білого аморфного осаду з розчину солей 3-вартісного церія діланням алькаліїв. Вже на повітрі, притягаючи кисень, він скоро змінює барву, стає спочатку фіолетовим, потім жовтим і зрештою перетворюється в ясно-жовтий цері-гидроксид - $Ce[OH]_4$. Діланням Cl_2+KOH церо-оксид також переходить в цері-оксид.

Церо-хльорид - $CeCl_3$ - добувається як діланням хльору на метал. церій чи на сумішок оксиду з вуглем при нагріванні, так і діланням газу HCl на оксалат за тепла. Безводний церо-хльорид є гигроскопічний, легко розчинний у воді й алькоголі. При випарюванні розчину його в соляній кислоті над H_2SO_4 випадають кристали /ромб. системи/ гидрат-хльориду $CeCl_3 . 7 H_2O$

Цері-хльорид /тетрахльорид/ - $CeCl_4$ - у вільному стані невідомий. Темно-червоний його розчин утворюється при розчиненні цері-гидроксиду в к о н ц. HCl , при чому в розчині витворюється також і хльоро-цері-кислота H_2CeCl_6 . Розчин скоро відбарвлюється з виділенням хльору й цері-хльорид перетворюється в церо-хльорид. З деякими амінами тетрахльорид церія утворює комплексні солі, як напр. піридінхльороцерат - $[C_6H_5.NH]_2.CeCl_6$.

Церо-флюорид - $2 CeF_3 . H_2O$ - виділяється з розчинів церо-сполук через ділання HF.

Цері-флюорид - $CeF_4.H_2O$ - утворюється при розчиненні цері-оксиду в HF ; при пропіканні його за темно-червоного жару він тратить воду й перетворюється в безводний CeF_4 /Brauner /.

Церо-бромід - $CeBr_3$ - утворюється діланням HBr на сульфід. При розчиненні цері-оксиду в HJ та випарюванні в струї H_2S добувається церо-йодід, який над H_2SO_4 у вакуумі дає безбарвні кристали $CeJ.9H_2O$; діланням HJ на безводний хльорид при нагріванні утворюється CeJ.

Сульфати церія вже раніше було схарактеризовано щодо їх загальних властивостей. Церо-сульфати - $Ce_2[SO_4]_3.nH_2O$ -легко оксидуються й переходять у цері-сульфати - $Ce[SO_4]_2.nH_2O$. Безводний цері-сульфат приготовляється розчиненням цері-оксиду в конц. H_2SO_4 ; це жовтий порошок, що складається з призматичних дрібних кристаликів; у воді досить легко розчиняється за присутности вільної H_2SO_4 . Тетра-гидрат $Ce[SO_4]_2.4H_2O$ добувається випарюванням розчину CeO_2 в надмірі H_2SO_4 ; він є ізоморфний із $Th[SO]_4 . 4H_2O$ /Vrba /, з яким творить "мішані кристали" /Cuttica /. При сильному розведенні розчину цері-сульфату водою випадає блідо-жовта основна сіль /Hauser і Wirth / складу $4CeO_2.3SO_3.12H_2O$ Розчин цері-сульфату у зрідженій H_2SO_4 вважають за комплексну кислоту $H_4[Ce^{\cdots\cdot}/SO_4/_4]$, що в ній три водні можуть бути заступлені $Ce^{\cdots}$ й тоді утворюється кисла сіль складу $Ce^{\cdots}H[Ce^{\cdots\cdot}/SO_4/_4].12 H_2O$. Це кристалічне тіло /гексагон. системи/; $Ce^{\cdots}$ може бути заступлений ізоморфно іншими 3-вартісними елементами р.з. /Brauner /. З сильними основами цері-сульфат сполучається в комплексні солі, в той час коли зі слабими основами й органічними сполуками утворюються подвійні чи комплексні солі /Cuttica /, як $Na_4[Ce/SO_4/_4]$, $Tl[Ce/SO_4/_4]$ і $Ce[SO_4]_2.Bi[OH]SO_4 . 5H_2O$. [44]/ Цері-сульфат має високий оксидаційний потенціял, який майже дорівнюється калій-перманґанату, так що його можна вживати як оксидатор.

Церо-нітрат кристалізується з 6 мол. води - $Ce[NO_3]_3.6H_2O$, але

---

x/ Štěrba-Böhm редукцією CeO_2 в струї водня добув оксид, що його він уважав за мішанину церо- й цері-оксидів змінного складу в залежності від температури.

SLOVANSKÁ KNIHOVNA - V PRAZE

вже при I00° тратить 3 мол. води; при 200° розкладається.

Цері-нітрат - $Ce[NO_3]_4$, як невтральна сіль, невідомий, але відома основна сіль $Ce[OH][NO_3]_3 \cdot 2H_2O$ /червоні кристали/. У твердому стані найбільш стабільними є подвійні алькалічні цері-нітрати типу - $Me_2Ce[NO_3]_6$. Оранжово-червоний цері-амоній-нітрат - $[NH_4]_2Ce[NO_3]_6$ - кристалізується із конц. розчинів компонентів. Тому, що він у кислотах не розчиняється, служить він для відділення церія від інших рідких земель.

Церо-карботани - $Ce_2[CO_3]_3 \cdot 5H_2O$ - утворюються у виді кристал. осадів; при надмірі алькалічних карбонатів творяться подвійні карбонати - $Ce_2[CO_3]_3 \cdot Me_2CO_3 \cdot 12H_2O$. При додаванні краплями 25% розчину Na_2CO_3 до цері-амоній-нітрату утворюється желятинозний осад основного цері-карбонату розчинного в надмірі Na_2CO_3. При концентрації появляються жовті кристали натрій-цері-карбонату, якому приписується /Lortie / формула:

$$Na_6\left[Ce\begin{matrix}/CeO_3/_5\\/H_2O/_2\end{matrix}\right] \cdot 10H_2O$$

При додаванні краплями розчину церо-нітрату до розчину натрій-тартрату утворюється осад $Ce_2[C_4H_4O_6]_3 \cdot 6H_2O$ .45/.

Церо-ацентат навіть у водному розчині цілком стабільний на повітрі /Job /, але озон оксидує його до цері-ацетату. 46/

Гидрид церія - CeH_4 - можна здобувати прямим діланням водня на метал. церій, але вже за звичайної температури він тратить частину водня, а ще більше при нагріванні.

При редукції CeO_2 вуглем в електричній печі /Damiens / утворюється ясно- чи темно-червоні негомогенні кристал. продукти; при збільшенні вугля появляються кристали карбіду церія - CeC_2, який з кислотами дає тільки ацетилен і церо-солі 47/. На початку редукції утворюється /Štěrba / оксикарбід церія - $CeC_2 2\,CeO_2$ 48/. Силіцід - $CeSi_2$ - приготовлено /Štěrba / пропіканням CeO_2 в електричній печі з силіцієм. Коли церій нагрівати в герметично-закритих мідяних рурках з азотом /Fabaron /, то утворюється темно-сірий цері-нітрид - CeN_2, який розкладається водою на CeO_2 і NH_3 49/. При нагріванні карбіду церія до I250° / Fischer і Schölly / в атмосфері азоту утворюється церо-нітрид: $CeC_2+N=CeN + 2C$ 50/. Церо-сульфід - Ce_2S_3 - утворюється /Picon / при нагріванні Ce_2O_3 /в графіт. тиглі/ до I550-I600° в струї H_2S; оксидатори /H_2O_2 і $KMnO_4$ / перетворюють його на $Ce_2[SO_4]_3$ і Ce_2O_5 5I/.

П р а з е о д и м і й /Pr/ та неодимій і самарій - три елементи, що їх давніше вважалося за один елемент дідимій наслідком великої подібности їх властивостей. Розділити їх пощастило після докладного їх дослідження, хоч на складний характер дидимія вказував як сам обявник його /Mosander /, так і інші дослідники /Marignac і Cleve /. Солі празеодимія інтенсиво-зелені. Він, як і церій, дає сполуки вищого типу оксидації. Металічний Pr добуто / Wierda і Kremers / електролізою безводного його хльориду з додаванням NaCl 52/; він є срібно-білого кольору; на повітрі досить сталий, але згодом стає жовтявого аж синявого кольору; спец. вага - 6,4752, темп. топл. - 940° При нагріванні з воднем сполучається прямо й творить гидрид - PrH_4.

Нормальний оксид - Pr_2O_3 - ясно-зелений, легко розчинний у кислотах, мол. обс. =48,0I; з нього виводяться солі празеодимія. Празеодимій дає також супер-оксид /ді-оксид/ - PrO_2, що його добуто /Brauner/ пропіканням нітрату празеодимія з калій нітратом при 400-450°; це є чорний порошок; сам він стабільний, але відповідні до нього солі празеодимія невідомі. При пропіканні на повітрі оксалату празеодимія утворюється темно-гнідий оксид приблизного складу Pr_6O_{11}, який при 900-950° /Brinton і Pagel / переходить в струї водня в Pr_2O_3 53/; також і $Pr\,O_2$ в струї водня редукується до Pr_2O_3. Вищі оксиди празеодимія з HCl виділяють Cl_2, а з KJ - вільний J_2. Оксиди празеодимія спри-

чинять фосфоресценцію інших безбарвних рідких земель.

Хльорид має формулу $PrCl_3 . 7 H_2O$; безводний хльорид складу $PrCl_3$ /визнач.ебуліоскоп.методом/ є жовто-зелений, служить для приготовлення йодіду. Бромід - $PrBr_3 . 9 H_2O$ - при 100° тратить 5 молек.води й переходить в тетра-гидрат - $PrBr_3 . 4 H_2O$, при 130° тратить всю воду, а при 150° розкладається. Відомий і йодід - PrJ_3 - зеленої барви.

Сульфати - $Pr_2[SO_4]_3 . nH_2O$ - відомі з ріжним числом молекул води /n= 5, 8, 12 і 15 1/2/; окто-гидрат - зелені кристали /моноклін. системи/. Сульфати типу $Pr[SO_4]_2$, т.є. 4-вартісного празеодимія, невідомі.

Сульфіди утворюються складу Pr_2S_3 ; відомі теж і дісульфіди - PrS_2 - та оксисульфіди - Pr_2SO_3.

Нітрат - $Pr[NO_3]_3 . 6H_2O$ - утворює подвійні солі з NH_4, K, Na, Cu, Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cd (також ін). Ріжний ступінь розчинности цих солей у воді й кислотах служить для відділення празеодимія від інших р.земель.

Празеодимій дає надзвичайно ясний спектр поглинення; головні його лінії /Brauner / визначаються: 596,8 /слабі/, 589,5 /слабі/, 481,2 /сильні й ясні/, 469,3 /ясні/, 444,7 /сильні, широкі смуги/. У дуговому спектрі характеристичні лінії: 4008,90 - 4510,32.

Н е о д и м і й / Nd /, поруч із церієм, становить головну частину церієвих р.земель /монацітовий пісок/. Його солі рожеві й фіолетово-блакитні. Металіч.неодимій добуто /Kremers / електроліт.розкладом розтопленого $NdCl_3$, до якого додано трохи NaCl 54/. Це срібно-білий метал, на повітрі оксидується, спец.в. - 6,9563, темп.топл. 840°. Мінеральні кислоти при нагріванні трохи його виїдають. При 270° загорається, але не є піроформий. З воднем дає гидрид NdH_2 ; його ліґатура з Fe має незначні піроформі властивості.

Оксид неодимія /трі-оксид/ - Nd_2O_3 - сталево-блакитний, стабільний, мол.обс. = 46,49; з нього виводяться всі солі неодимія. Оксид вищого ступеня - NdO_2 - добувається пропіканням оксалату чи нітрату в струї кисня; це нестабільна сполука. Приготовано також /Waegner / і Nd_4O_7 . Оксиди неодимія, як і празеодимія, викликують фосфоресценцію.

Хльорид - $NdCl_3 . 6H_2O$ - при 150° переходить у моногидрат, а при 160° в безводний хльорид. Відомі теж норм.бромід і йодід неодимія, як також оксибромід - $Nd[BrO_3]_3 . 9H_2O$.

Сульфат неодимія - $Nd_2[SO_4]_3 . 8H_2O$ - у воді менше розчинний, ніж сульфат празеодимія; при температурі -3° аж 0° одержано /Friend / сульфат з $15H_2O$, що при звичайній температурі скоро однак тратить воду 55/.

Нітрат неодимія - $Nd[NO_3]_3 . 6H_2O$ - творить подвійні нітрати аналоґічно до празеодимія; подвійний амоній-нітрат неодимія більш розчинний, ніж аналоґічна сіль празеодимія.

Приявність солей неодимія найліпше пізнається по його с п е к т р у п о г л и н е н н я 56/, якого головніші лінії й смуги /Forsling / лежить: 689,5 /слабі/, 677,5 /сильні/, 672,0 /слабі/, 621,7 /слабі/, 578,5 - 571,6 /дуже сильні смуги/, 532,3 - 508,7 /дуже сильні смуги/, 474,5 /сильні/, 468,7 /сильні/, 461 /дифізні, сильні/, 433,3 /слабі/, 427,1 /сильні/, 418,3 /слабі/. У дуговому спектрі для визначення неодимія важливі лінії: 3863,52 - 3885,32.

С а м а р і й /Sm / становить перехід од церієвих до тербієвих р.земель. Він добувається головно із самарскіту. Солі його гарного топазово-жовтого кольору виводяться з оксиду - Sm_2O_3 ; це білий порошок, мол. обс. = 46,95. Металіч.самарій добувається електролізою хльориду з домішкою $BaCl_2$; він є сірий, спец.в. 7,7 - 7,8; темп.топл.висока: 1300-1400°. З воднем прямо не сполучається. Хльорид самарія - $SmCl_3 . 6H_2O$ - випадає з водного розчину у формі більших плескатих кристалів жовтявої барви. Відомі й норм.бромід та йодід, як також оксибромід - $Sm[BrO_3]_3 . 9H_2O$ /температура топл. 75°/. При нагріванні в струї водня вище 450° хльорид са-

марія дає субхльорид - $SmCl_2$ - червоно-гніде крист.тіло; подібним способом добуто й йодід - SmJ_2 , який при 680° розкладається: $3\,Sm\,J_2 = 2\,SmJ_3 + Sm$.

Сульфат - $Sm_2[SO_4]_3 . 8\,H_2O$ - є ізоморфний з анальогічними сполуками інших елементів р.з Нітрат - $Sm[NO_3]_3 . 6\,H_2O$ - творить подвійні нітрати, як і Pr та Nd ; так само й карбонат самарія - $Sm_2[CO_3]_3 . 3\,H_2O$ рівнож - з алькалічними карбонатами творить подвійні солі.

Під впливом H_2S на оксид самарія при 350° утворюється /Komppa і Vuorinen / оксисульфід, який має правдоподібно формулу $Sm_3O_4S_2$; при варенні з надміром азіду алькаліїв із невтрального розчину солі випадає не азід самарія, але гидроксид.[57]/.

Самарій у с п е к т р і п о г л и н е н н я показує /Demerçay / такі лінії: 559 /слабі/, 529 /дуже слабі/, 498 /дуже слабі/, 476 /сильні й широкі/, 463 /дуже сильні/, 453 /дуже слабі/, 443 /дуже сильні/, 407 /слабі/, 402 /дуже сильні/, 390 /слабі/, 375 /сильні/,362 /сильні/. Вони майже покриваються із значіннями, що їх вже раніше /Lecoq de Boisbaudran / було визначено. [58]/ При ідентифікації Sm спектрально-аналітичною методою треба вважати на те, що характеристичні для нього смуги / λ=476 і 463 / лежать дуже близько до смуг неодимія та найсильніших європія і тому при слабій концентрації ця обставина спричиняє труднощі при дослідженні чистоти препарату. Характерист.лінії самарія в дуговому спектрі: 3732,30 - 4674,79.

Тербієві землі. Е в р о п і й / Eu / разом з ґадолінієм і тербієм належить до найбільш рідких елсментів р.земель. Ці три елсменти складають тербієву підґрупу, яка займає щодо своїх фізичних і хемічних властивостей посереднє положення між ґрупою церієвих р.з. і ербієвою підґрупою. Европій є найбільш рідкий елемент р.земель. Металіч.европій не здобуто; його солі рожеві, виводяться із оксиду Eu_2O_3 , якого мол.обс. = 47,44.

Хльорид европія - $EuCl_3$ - при нагріванні в струї водня /як і самарій/ переходить у субхльорид - $EuCl_2$; при нагріванні хльориду на повітрі до 600° він переходить в оксихльорид, нерозчинний у воді, але розчинний у концентрованих кислотах. Приготовлено й $EuBr_3$, але EuJ_3 нестабільний.

Сульфат - $Eu_2[SO_4]_3 . 8\,H_2O$ - при 375° зовсім дегитратизується.

Нітрат европія творить подвійні нітрати, при чому подвійні амоній- і маґній-нітрати европія /також ґадолінія й тербія/ у воді розчинні більше, ніж анальогічні сполуки інших р.з.

Смуги с п е к т р у п о г л и н е н н я [59]/ /вперше подав Lecoq de Boisbaudran , тут подається за Demarçay / знаходяться: 590 /дуже слабі/, 570 /слабі/, 585 /досить слабі/, 525 /досить ясні/. 465 /пасмо з ясними краями/, 395,5 /ясне/, 385,5 і 380,5 /неясне й слабе/. Отже абсорпційний спектр европія мало-характеристичний і доказати його можна характеристиянними лініями іскрового спектру / Eberhardt / в межах: 3688,37 - 6645,45 [60]/.

Ґ а д о л і н і й / Gd / в стані вільного металу ще не добуто. Його оксид - Gd_2O_3 - безбарвне тіло, мол.обс. = 48,95; з нього виводяться солі ґадолінія - також безбарвні. Гидроксид - $Gd[OH]_3$ - випадає як драглистий осад, сильно основний. Як оксид, так гидроксид ґадолінія інтенсивно абсорбують із повітря CO_2.

Відомі ґаліди, нітрат і подвійні нітрати, сульфати, селенати ґадолінія, а також і плятиноціянід - $2\,GdCy_3 . 3\,PtCy_2 . 18\,H_2O$.

Міряння довжини хвиль іскрового спектру ґадолінія переведено /Kiess / в ділянці від зеленої аж до інфра-червоної частини спектру [61]/. Інтенсивніші лінії в дуговому спектрі знаходяться між 3082,15 - 6114,26.

Т е р б і й / Tb / також невідомий у вільному стані. Він дає оксиди двох ступнів - Tb_2O_3 і TbO_2 ; окрім того через прокалювання окса-

лату тербія витворюється ще оксид приблизного складу Tb_4O_7 , що його, як уже вище було згадано, вважається за $Tb_2O_3.TbO_2$. Норм.оскид - Tb_2O_3 - безбарвний і солі, що з нього виводяться, також безбарвні; вищий оксид - TbO_2 - чорної барви, а Tb_4O_7 - темно-гнідий.

Хльорид - $TbCl_3 . 6H_2O$ - дуже розчинний у воді і легко дає пересичені розчини.

Нітрат - $Tb[NO_3]_3 . 6H_2O$ - безбарвний, топиться при 89,3°, творить подвійні нітрати.

Сульфат - $Tb_2[SO_4]_3 . 8H_2O$ - осаджується з розчину оксиду в H_2SO_4 доданням більшої кількости алькоголю.

Тербій показує с л а б и й с п е к т р п о г л и н е н н я. Важливим є його дуговий спектр, яким доказується не тільки його існування чи приявність у даному сумішку/, але й чистота препарату; з приводу існування цього елемента р.з. висловлювано різні погляди та були спори. У дуговому спектрі /Eder / характеристичні для тербія лінії: 3523,82, 3676,52, 3703,05, 3704.01, 4005,62, 4278,71.[62]/

Ербієві землі. Д и с п р о з і й /Dy / разом із гольмієм, ербієм та тулієм становлять ербієву підгрупу р.земель. Солі диспрозія жовті аж зелено-жовті; оксалат і норм.оксид - Dy_2O_3 - безбарвні, при чому оксид є сильно парамагнетичний.

Хльорид диспрозія кристалізується з $6H_2O$, нітрат - з $5H_2O$, сульфат - з $8H_2O$. Відомі також бромід, йодід, оксибромід і плятиноціянід - $Dy_2[PtCy_4]_3 . 21H_2O$. Сульфат-гидрат диспрозія над конц. H_2SO_4 не дається добути /Kremers, Hopkins і Engle / сталого складу $Dy_2[SO_4]_3 . 8H_2O$ [63]/

Диспрозій у видимій частиній спектру показує /Lecoq de Boisbaudran / такі смуги с п е к т р у п о г л и н е н н я: 753, 475, 451,5 і 427,5. В ультра-фіолетовій частині, яка / за Urbain / є для ербієвих земель далеко більш характеристична, показує: 386,5, 379,5, 365, 351, 338 і 322,5. Дуговий спектр його має інтенсивніші лінії: 3524,18 - 4957,59.

Г о л ь м і й / Ho / - ще мало досліджений елемент р.з. Оксид його - Ho_2O_3 - жовто-фіолетової барви; солі жовтяві й фіолетові. Відомі норм. його галіди й деякі солі.

С п е к т р п о г л и н е н н я /Holmberg / показує: 642, 538 - 534, 486, 455 - 446. В емісійному /дуговому/ спектрі характеристичні для гольмія лінії: 3399,12 - 4254,59 [64]/

Е р б і й /Er /, інакше нео-ербій / N-Er / знаходиться в найбільшій кількості, нарівні з ітрієм, у всіх сумішках ітрієвих р.земель. Його солі й оксид густо-рожевої барви. Оксид - Er_2O_3 - має спец.в.8,64. . Приготовлено його норм.галіди: хльорид і бромід, але йодід не вдалося приготовити /Janatsch і співр./, бо йод відщеплюється[65]/.

Нітрат випадає як пентагидрат - $Er[NO_3]_3 . 5H_2O$. Сульфат - $Er_2[SO_4]_3 . 8H_2O$ - при довшому нагріванні за 400° тратить всю воду, а при 600° розкладається. Оксалат випадає з $10H_2O$ або з $9H_2O$; з фосфорним ангидридом /за певних умов/ переходить у три-гидрат. Форміят - червоний порошок - кристалізується з $2H_2O$. Плятиноціянід - $Er_2[PtCy_4]_3 . 21H_2O$ - червоної барви з зеленою флюоресценцією.

Чистий ербій в с п е к т р і п о г л и н е н н я /Hoffmann/ дає такі смуги й лінії: 667 /слабі/, 654 /сильні/, 541 /слабі/, 523 /дуже сильні/, 519 /дуже слабі/, 492 /середні/, 487 /сильні/, 450/середні/, 442 /слабі/. Інтенсивніші лінії дугового спектру: 3312,60 -6221,22.

Т у л і й / Tu / також ще мало досліджено; він є найменше позитивний із усіх чотирьох ербієвих р.з. Хльорид його - $TuCl_3 . 7H_2O$ - зеленяві кристали - легко розчиняється в воді й алькоголі. Оксибромід - $Tu[BrO_3]_3 . 9H_2O$ - голубоваго-зелені кристали. Нітрат і сульфат кристалізуються з $8H_2O$.

С п е к т р п о г л и н е н н я / Forstling / показує лінії: 70I,5, 684,5 - 682,8, 659,3 - 658,5, 464,3 - 463,8, 360,4 - 359,5. Тулій визначається також лінією дугового спектру: 3I3I,40 - 448I,44.

Ітербієві землі. І т е р б і й / Yb /, або нео-ітербій / N-Yb /, виділено із колишньої "ербієвої землі" як найбільш негативну її частину. Оксид ітербія чисто білий, спец.в. 9,I8; його солі також безбарвні.

Л ю т е ц і й /Lu / виділено з колишнього "ітербія", що був властиво сумішком обох цих елементів р.з. Оксид і солі лютенція чисто-білі /забарвлення від слідів тулія/. Властивості колишнього "ітербія", окрім самого Marignac'a , вивчували також Nilson [66] і потім Cleve [67]. Розділено їх фракціонуванням подв. амоній-оксалатів /Auer v.Welsbach/ [68] і подв.нітратів /Urbain / [69].

Норм. хльориди обох цих металів кристалізуються з $6H_2O$ і надзвичайно легко розчинні. При нагріванні в струї HCl переходять в оксихльорид типу ROCl . Ітербій легко дає субхльорид. Нітрати кристалізуються як тетрагидрати /також і як три-гидрати/. Сульфати при всяких температурах кристалізуються як окто-гидрати, а карбонати як тетра-гидрати. Одержано також основні карбонати формули $R[OH]CO_3.H_2O$. Оксалати випадають як дека-гидрати, розчиняються в надмірі алькалічних оксалатів.

Для визначення Yb і Lu служать їх емісійні /дугові/ спектри. Характеристичні лінії ітербія лежать в межах: 303I,26 - 5556,67, а лютецій виказує коло 25 ліній в межах: 26I5,50 - 6463,40 /Eder і Valenta, Exner і Haschek та King /.

Аналітичні реакції. Рідкі землі / катіони $R^{\cdot\cdot\cdot}$/ не осаджуються з водних розчинів сіркуводнем; амоніяк, гидроксиди алькаліїв і сульфід амонія осаджують гидроксиди р.з. чи їх основні солі, нерозчинні в надмірі алькалічних гидроксидів. Карбонатами алькалічних елементів осаджується карбонати р.з. Щавлева кислота з не дуже кислого розчину осаджує нерозчинні оксалати. Цією реакцією рідкі землі відділяються від $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, що з ним поруч знаходиться вони при систематичному ході аналізу; прокаланням оксалати переводяться в оксиди, розчинні в кислотах.

Методи розділення рідких земель. З огляду на велику подібність властивостей поодиноких елементів р.з. тільки у виїмкових випадках можна применити звичайні аналітичні методи для їх розділення, бо майже нема специфічних реакцій на поодинокі р.з. Уживані для їх розділення методи є двох родів / / Brauner-Křepelka /: прямі й непрямі. Прямі методи применюють для відділення тільки двох елементів, а то Ce і Pr , що виявляють себе як три- й чотирі-вартісні елементи: їх сполуки стоплюванням із сумішком KNO_3+NaNO_3 переводять у вищі оксиди CeO_2 і PrO_2 , нерозчинні у воді /утворені при тому нітрати інших р.з. розчиняються у воді/. Непрямі методи применюють для розділення елементів р.з., що утворюють оксиди лише типу R_2O_3 / чи й нестабільні типу RO_2 /, при чому використовують квантитативну ріжницю певних властивостей поодиноких елементів та досягають їх розділення шляхом повторення багато разів тої самої операції /іноді кілька сот разів/. Ці останні методи зводяться до двох головних груп: I. розділення на підставі ріжного ступня позитивности /основности/ поодиноких елементів, а то: а/ фракційне осадження основами ріжної сили /амоніяк, калій-гидроксид / чи слабими основами органічними /анілін і ін./, б/ фракційний розклад нітратів при нагріванні; II. розділення на основі ріжної розчинности певних солей: а/ фракційна кристалізація солей, б/ фракційне осадження солей із розчинів.

Опрацьовання матеріялу. Применення тих чи інших методів розділення р.з. залежить од складу й характеру вживаного матеріялу. Для приготовлення церієвих земель служить головно монацітовий пісок, а для приготовлення ербієвих земель беруть найчастіше ксеніт і ксенотім. Ітрієві землі добувають головно з гадолініту, самарскіту й ітротитаніту, як також із лишків при добуванні церієвих земель із монацітового піску. Добрий вислід дає перероблення самарскіту на самарій, а вольфраміту на скандій.

Вибраний матеріял дуже дрібно розтовкується /чи мелеться/ й після додання трохи води робиться з нього густа каша, що її при нагріванні до 300° розчиняється в конц. сірчаній кислоті /5-6 разів більшій кількості/. По охолодженні додається потрохи х о л о д н о ї в о д и /при тому енергійно потрушується, щоб сульфати не позліплювалися/. При опрацьованні титанатів, ніобатів і танталатів приміняється інший спосіб, а то стоплюється їх із безводним натрій-бісульфатом /прибл. 7 разів більшою кількістю/, при чому краплями додається к о н ц. сірчана кислота й вилуговується водою; при опрацьованні силікатів після вилуговання видаляється нерозчинна кремнева кислота кількаразовим відпарюванням. Більша частина ніобія й танталу осаджується вже на холоді, а решта разом із титаном випадає по довшім варенні /5-6 годин/ при охолодженні. Коли після відфільтрування осаду в розчині лишається ще трохи титану, що пізнається через зелене забарвлення від H_2O_2, то додається краплями амоніяк /розчин мусить бути явно-кислий/ і вариться далі.

По осадженні Nb, Ta і Ti в розчин уводиться H_2S для осадження Pb; при тому випадають і рештки Ti. За присутности в розчині більшої кількости Mg. Ca та алькал. металів осаджують спочатку амоніяком з доданням CH_4Cl, а потім промиті осади гидроксидів розчиняють в невеликій кількості HCl та після оксидації Fe осаджують оксалати р.з. щавлевою кислотою при нагріванні до 60-70°. Береться надмір щавлевої кислоти, бо при цій умові значно знижується розчинність оксалатів р.з. і тому можна досягти повного осадження. Конц. кислоти розчиняють оксалати р.з. Отже при їх розчиненні в HCl розчин має відповідати приблизно 0,5 n HCl. Доказано також /Wirth/, що 6 n H_2SO_4 переводить оксалати р.з. в сульфати, які при промиванні розчиняються [70].

За присутности фосфорної кислоти оксалати р.з. не осаджуються квантитативно, бо осадження переводилося б у сильно-кислому оточенні. У зріджених кислотах фосфати р.з. нерозчинні й випадають, отже, коли кислотність розчину зменшується амоніяком /чи MgO/. Одначе осад оксалатів р.з. в цьому разі все буває занечищений фосфатами, тому операцію треба повторювати.

Коли в розчині є значна кількість солей уранілевої кислоти, то щоб уникнути творення розчинних комплексних солей ураніль-оксалевої кислоти осадження р.з. переводиться великим надміром амоній-оксалату. Але тоді разом із р.з. осаджується й ввесь торій /титан і цирконій в розчині/. Рекомендується також /Canneri і Fernandes/ перед осадженням щавлевою кислотою додати до розчину саліцілової кислоти; тоді, в противність до р.з., уран не осаджується щавлевою кислотою наслідком утворення розчинних комплексних сполук. [71]

Опрацювання оксалатів р.з. Осаджені оксалати р.з. треба перевести знова в розчинні сполуки для дальшого опрацювання. Це дається здійснити кількома методами. Варенням з к о н ц. H_2SO_4 з доданням невеликої кількости манґан-нітрату можна перечести оксалати в нітрати. При довшому варенні з KOH можна перевести оксалати в гидроксиди, розчинні в кислотах. Але найзручнішою методою є переведення оксалатів в оксиди пропіканням їх.

Дальше опрацювання залежить од складу оксидів, про що до певної

міри можна судити на підставі зовнішніх ознак та деяких інших властивостей. Так, за присутности празеодимія й церія в сумішку він має рудуватий кольор; коли в сумішку нема церієвих земель,то його кольор є здебільшого жовтий /від тербія/, а за присутности більшої кількости ербієвих земель сумішок забарвлений червоно-жовто. Якщо сумішок має більше 50% цері-оксиду, то він не є вже явно-розчинний у HCl і HNO_3 . В такому разі його варіться з кислотою та 10% гидропероксидом. Коли цей спосіб /спеціяльно за присутности торія/ не приводить досявного розчинення та коли нерозчинені сполуки не є діоксид титану чи танталова або ніобієва кислота, то муситься оксиди р.з.знов опрацювати к о н ц. H_2SO_4 За присутности церія концентрований розчин має темно-червоне забарвлення наслідком утворення солей 4-вартісного церія; при зрідженні розчину водою він відбарлюється наслідком редукції.

Поділ на групи. В разі, коли склад сумішку оксидів є невідомий і нема можливости його встановити спектральною аналізою, стараються поділити рідкі землі на певні ґрупи. Це досягається ріжними методами.

I. Як уже вище зазначено, подвійні сульфати р.з. та алькал.металів неоднаково розчинні в алькалі-сульфатах. За розчинністю подв.сульфатів у натрій-сульфаті р.з.можна поділити на такі три ґрупи:

а/ землі, що дають дуже трудно розчинні подвійні сульфати /церієві р.з. й скандій/,

б/ землі, що їх подвійні сульфати мають середню розчинність /тербієві/.

в/ землі, що дають легко-розчинні подвійні сульфати /ітербієві й ербієві р.з. та ітрій/.

Операція переводиться в той спосіб, що до 10% розчину нітратів р.з. при нагріванні до 35° додається натрій-сульфат, енергійним потрушенням зміщується й лишається сумішок відстоюватись кілька днів /осідає кора сульфатів/. Після відфільтрування розчин подв.сульфатів р.з. ступнево нагрівається й так розділяється ітрієві землі на кілька підґруп. Цим методом майже цілковито очищуються ітрієві р.з.від церієвих, які одначе випадають змішані з тербієвими /її приміняється спеціяльно для відділення Sm від Gd /. Сульфати переводяться потім в гидроксиди варенням із KOH.

II. Карбонатна метода /Drossbach / полягає в тому, що використовується ріжний ступінь розчинности карбонатів церієвих і ітрієвих р.з. у калій-карбонаті [72]. У конц.розчині його легко розчиняються карбонати всіх рідких земель /також і оксалати/. При виливанні такого розчину до великого надміру води випадають церієві карбонати, а ітрієві лишаються в розчині.

III. Етильсульфатна метода /Urbain / основана на фракційній кристалізації етильсульфатів р.з. [73]. Найтяжче розчинні є церієві етильсульфати, потім ідуть тербієві, ербієві й ітербієві /етильсульфати р.з.творяться подвійним обміном барій-етильсульфату з сульфатами р.з./. Цією методою користуються спеціяльно для розділення властивих ітрієвих земель після того, як вони осадженням за допомогою калій-сульфату очищені від церієвих земель.

IУ. За допомогою основ ріжної сили також можна поділити р.з. на ґрупи; для цього вживається амоніяк, їдкий натрій чи магнезія. Рідкі землі випадають ступнево відповідно до їх основности, якщо до невтрального розчину додавати згаданої основи в такій кількості, яка не вистачає для осадження всіх р.з.,то випадають спочатку менше основні,а потім більше основні рідкі землі.

У. Оксидна метода поділу р.з. на церієву й ітрієву ґрупи основана на тому, що коли до розчину нітрату якоїсь р.з. додати оксид біль-

ше позитивної р.землі, то ця остання стає на місце першої й переходить у розчин, а перша випадає; слабші основи випадають як основні солі.

УІ. Нітратна метода /Bahr і Bunsen / основана на фракційному розкладі нітратів р.з.[74]. При не дуже сильному пропіканні /або стоплюванні з нітратами алькаліїв/ нітрати р.з.розкладаються перетворюючись у нерозчинні основні нітрати. Найскорше розкладаються нітрати слабших основ; нітрати сильніших основ лишають нерозкладені /нітрат ітрія витримує без розкладу дуже високі температури/. Ця метода примінюється головно для розділення ітрієвих р.з.

УІІ. Методою фаркційної кристалізації подвійних маґній-нітратів р.з. розділення цих земель досягається так, що ітрієві землі /і самарій/ лишаються в розчині, який далі не кристалізується. В разі,коли у вихідному матеріялі є значна кількість ітрієвих земель та треба буває перевести фракціонування церієвих земель за допомогою основ /метода ІУ/, то попереду обов язково відділяють ітрієві землі, бо інакше тербій і ітрій будуть всуватися до окремих фракцій і їх занечищуватимуть Годиться згадати, що ще Менделєєв указував на фракційну кристалізацію подвійних амоній- чи натрій-нітратів р.з. як на дуже придатну методу розділення цих земель [75]. Подвійні амоній-нітрати ітрієвих земель розчинні, а земель церієвих нерозчинні.

УІІІ. Електролітичною методою /Dennis,Rey, Kendal, Clark / рівнож користуються для поділу р.з. на ґрупи й для їх ізолювання, при чому з водних розчинів ступнево виділяються р.з., починаючи від менше основних. Метода ця основана на тому, що іони поодиноких елементів р.з. пересуваються з неодинаковою швидкістю.

Для цілей ізолювання поодиноких р.з. користуються, в суті речі, тими самими методами, що й для поділу їх на ґрупи. Звичайно не обмежуються на одній якійсь методі, але примінюють комбіновано кілька способів, щоб зрештою досягти цілі - приготовлення по змозі найбільш чистих сполук даного елементу. При тому, як уже було згадано, їх повторюють іноді кілька сот разів. Загально можна сказати, що при ізолюванні елементів церієвих земель має перевагу примінення методи кристалізації, в той час, коли для виділення елементів ітрієвих земель користуються більше методами осаджування, бо густі розчини їх зле кристалізуються. Методи ізолювання поодиноких церієвих земель вирпацьовано далеко докладніше, ніж інших р.з.,а спеціяльно способи здобування в чистому виді самого церія.

Розділення церієвих р.з. Розділення церієвих р.з. переводиться кількома способами. Для цієї цілі служать як метода осадження та оксидна, так і методи кристалізації ріжних солей, З них зазначемо тут такі:

А. Осадження основами. В приміненні до розділення церієвих р.з. методу осадження основами поліпшили Prandtl-Rauchenberg та Prandtl-Lösch [76] в той спосіб, що при осадженні амоніяком реакція відбувається за досить високої концентрації солей амонія та за присутности солей металів, які звязують амоніяк /маґній-нітрат, цинк-нітрат, кадмій-нітрат і нітрат двовартісної ртуті/; спеціяльно придатними виявляються т.зв. кобальтіяки, як нітратопентамінкобальтінітрат - $[Co(NO_3)(NH_3)_5][NO_3]_2$ і особливо тринітратотриамінкобальт - $Co(NO_3)_3(NH_3)_3$.

Б. Оксидна метода. Склад солей, що випадають при доданні оксиду позітивнішої землі, залежить од основности випадаючої землі й від кількости додаваного оксиду. Відношенням основи до кислоти визначається ступінь розчинности солей: чим меншою є основність р.землі, тим меншою є також і розчинність її солі. Користуючись цим, можна добути фракції відповідно до їх основности, збираючи менше основні церієві землі в нерозчинних частинах, а більше основні в розчинних. Цією методою ви-

ділено /Auer v. Welsbach / із колишнього "лантану" також колишній дідимій, пізніше розкладений на празеодимій і неодимій.

В. Кристалізаційні методи. Із метод фракційної кристалізації слід зазначити:

І. Фракційна кристалізація подвійних амоній- чи натрій-нітратів р.з. /цю методу використав Auer v. Welsbach для розділення дідимія на два щойно згадані складники/. Із церієвих р.земель найтяжче розчинним є подвійний амоній-нітрат лантану складу $La[NO_3]_3 . 2NH_4NO_3 . 4H_2O$, а за ним ідуть за чергою такі ж солі Ce, Pr, Nd і Sm . Ця метода особливо добре надається для розділення празеодимію й лантану. Модифікація її /Rolla і Fernandes / полягає в тому, що додається нітрат талія. Через утворення амоній-талій-нітратів р.з. повстає більша ріжниця в розчинности цих нітратів поодиноких елементів р.з. за чергою Ce, La, Pr, Nd і Sm . Цією методою добувається зовсім чисті La, Pr і Nd [77].

2. Розділення церієвих р.з. досягається /Fernandes/ також в той спосіб, що до сульфатів їх додається сульфат талія і сумішок повільним відпарюванням доводиться ступнево до кристалізації. З пятьох фракцій перша містить майже чистий церій, друга - церій та переважно празеодимій і неодимій, третя й четверта - празеодимій, неодимій і лантан, а остання фракція - майже чистий лантан [78].

3. Порівнюючи скоро можна розділити церієві р.з. фракц. кристалізацією їх подвійних маґній-нітратів /Demerçay /. Цю методу модифіковано /Drossbach / так, що розділення переводиться не в кислому, але в невтральному чи навіть слабо-основному оточенні [79]. Цей спосіб уважається й дотепер найзручнішим способом розділення церієвих р.земель.

Італійський дослідник Carobbi зазначає, що при ізолюванні р. з. церієвої ґрупи шляхом фракц. кристалізації подвійних маґній-нітратів наступає зрештою момент, коли практично фаркціонування припиняється. Тоді він переходив до фракціонування подвійних нітратів із міддю. З кількох фракцій добував майже чистий La_2O_3 , а повторенням операції також Pr_4O_7 з невеликою домішкою La_2O_3 [80].

Американські дослідники Pearce і Harris уважають, що фракційна кристалізація надається найбільше до відділення неодимія від празеодимія й лантану. Подвійні маґній-нітрати й кобальт-нітрати мають приблизно однакове значіння. Маґній-нітрат рекомендується для відділення самарія від неодимія. [81].

Приміненням щойно перечислених метод можна добути досить чисті але не спектрально-чисті сполуки поодиноких елементів церієвих р.з., навіть і по опрацюванні великої кількости /20 кґр./ сирових оксидів. Здобуті сполуки одного елєменту р.з. все бувають занечищені присутністю слідів інших елєментів, які щодо розчинности слідують на ними.

Добування церія. Сполуки церія в чистому виді добуваються кількома способами, з яких тут наводимо чистіше приміновані:

І. Хльорова метода Mosander'a , що її модифікували Hauser і Wirth [82]. По осадженні амоніяком розчину техн. "дідим-нітрату" недовгим варенням видаляється більшу частину амоніяку, додається до розчину 3% H_2O_2 /40 к.цм. H_2O_2 на 60 ґр. взятих р.з./ і 1/2 - 3/4 год. через суспендовані гидроксиди й пероксиди проводиться хльор при сильному потрушуванні. При тому 3-вартісні р.з. переходять у розчин /найскорше La /, а церій осаджується в виді пероксиду кавово-гнідої барви. Щоб добути чистий церій, операцію слід повтори кілька разів. /Ця метода добре надається для приготовлення р.з. цілком вільних від церія/.

2. Амоній-нітратна метода Auer v. Welsbach'a ; до сильно-кислого розчину оксидів р.з. у HNO_3 додається амоній-нітрату й варіться аж починають випадати кристали цері-нітрату, які в HNO_3 трудно розчи-

няються. По охолодженні добуті кристали перекристалізовуються з концен. HNO_3 /Цим способом не вдається виділити з розчину ввесь Ce /.

3. Калій-перманґанатна метода. За Drossbach'ом до розчину р. з., який /їдким калі чи содою/ підтримується в невтральному стані, додається калій-перманґанату, при чому оксидація відбувається рівнянням:

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2 \quad ^{83}/$$

Muthmann і Rölig до розчину нітратів додають оксиду цинку та оксидатор /той же $KMnO_4$ /; реакція йде так:

$$3\,Ce[NO_3]_3 + KMnO_4 + 4\,ZnO + 6H_2O = MnO_2 + KNO_3 + 4\,Zn[NO_3]_2 + 3Ce[OH]_4 \quad ^{84}/$$

В обох випадках 4-вартісний церій випадає квантитативно.

4. Гидролітична метода, що її випрацювали Herrmann і Bunsen та Brauner, основана на здібности солей 4-вартісного церія гидролізуватися. Перші два дослідники варенням гидролізували сульфат, а останній переводив гидролізу нітрату і за присутности H_2SO_4 осаджував основний сульфат-нітрат. Повторенням операції кілька разів можна добути цим простим способом чисті солі церія.

5. Натрій-фосфатна метода Neckers'a і Kremers'a ^{85}/: із неопрацьованого сумішку оксидів р.з. скоро й добре виділяється церій так, що сумішок розчиняється в 5% HNO_3 й з нього осаджується церій /із монаціт.піску одною операцією також і Th та Zr / невеликим надміром натрій-фосфорату. У розчині 3-вартісний церій оксидується калій-перманґанатом. Цері-фосфат розкладається 50% NaOH, промивається й очищується осадженням у виді оксалату.

6. Після стоплення нітратів р.з. із сумішком KNO_3+NaNO_3 за темп. 300--350° й вилугування водою в розчині перейдуть нітрати інших р. з., а CeO_2 не розчиняється /Debray і Dennis /.

Добування лантану. Для добування чистих сполук лантану Marignac ^{86}/ і Muthmann та Rölig ^{87}/ примінювали сульфатну методу: безводний сульфат лантану дає дуже пересичені розчини в ледовій воді; коли такий розчин нагрівати приблизно до 30°, то випадає з нього лантан-сульфат-9-гидрат /неодимій-сульфат-8-гидрат та особливо празеодимій-сульфат-8-гидрат розчиняються у воді значно легше/. Розчин не мусить мати багато вільної кислоти, бо в надмірі її всі сульфат-гидрати р.з. майже нерозчинні. Про інші методи, якими добувається майже зовсім чистий лантан, згадано вже вище /Fernandes, Carobbi /. Після стоплення нітратів лантану й празеодимію з сумішком KNO_3+NaNO_3 при 400° празеодимій переходить у нерозчинний PrO_2, а лантан-нітрат буде в розчині /Brauner/.

Добування празеодимія. Приготовлення чистих сполук празеодимія є завданням досить тяжким. Празеодимій можна виділити фаркційною кристалізацією оксалатів р.з. із HNO_3 - розчину. Хльоровою методою, як і при добуванні церія, також можна покористуватися для цієї цілі: по осадженні аміяком із гидропероксидом та перепусканні хльору в осаді лишається також PrO_2, який від осадженого CeO_2 відділяється одним із вищезгаданих способів. Prandtl і Huttner добули празеодимій у чистому виді кристалізацією подв.маґній-нітратів ^{88}/. Для цього служили середні, тяжче розчинні, фракції, вільні від неодимія, де після повторної кристалізації збіралися головно празеодимій та дещо лантану. Цей останній відділялося так, що переводилося осадження зрідженим амоніяком за присутности кадмій-нітрату й норм. амоній-нітрату.

Добування неодимія. Скупчений при кристалізації подв.маґній-нітратів у

легше розчинних фракціях неодимій повторенням операції по змозі якнайбільше очищується від інших р.з., а далі ізолюється його сульфатною методою, бо сульфат-8-гидрат празеодимія, що з ним разом лишається й неодимій, легше розчиняється у воді, ніж такий самий сульфат неодимія.

Добування самарія. Як згадано вже було раніше, при фракційній кристалізації подв. солей маґнія й р.з. у маточному розчині поруч із ітрієвими землями лишається також і увесь самарій. Його виділяється осадженням калійсульфатом. Від неодимія й празеодимія його відділяється способом Lacombe'a : кристалізацією подв. манган-нітратів із конц. HNO_3 -розчину [89]. Від европія найкраще його відділити методою Urbain-Lacombe'a: до розчину додається $Bi[NO_3]_3 \cdot 5H_2O$; подв. маґній-нітрати за присутности ізоморфного маґній-бісмутового нітрату кристалізуються з HNO_3 - розчину при чому ця подвійна сіль вклинюється між легше розчинною сіллю самарія й тяжче розчинними солями европія та інших тербієвих рідких земель [90]. Kotrba і Vuorinen пропонують нову методу ізолювання самарія: при варенні з надміром азиду алькалій із невтрального розчину к в а н т и т а т и в н о випадає гидроксид самарія [91].

Розділення тербієвих р.з. Переводячи фаркц. кристалізацією подв. маґній-нітратів за методою Urbain-Lacombe'a , досягається розділення й тербієвих р.земель. Бісмутова сіль має розчинну здібність у HNO_3 таку, як сіль тербія. Вклинавчись між ґадолінієм і диспрозієм, вона кристалізується разом із цілим тербієм. Таким чином ґадоліній відділяється від тербія, а цей останній від ербієвих р.земель. Очищення ґадолінія від тербія переводиться шляхом фаркційного осадження зрідженим амоніяком, при чому спочатку випадає тербій /потім самарій/, а ґадоліній лишається в розчині.

Метода Mayer-Müller'a полягає в тому, що ґадолінієві фракції, здобуті кристалізацією подв. нітратів, переводиться в бромати й фракціонується. [92]. При тому до розчину переходять спочатку ітербієві р.землі, потім ербієві і зрештою ітрій. При кристалізації перші фракції містять Sm, Gd, Nd, Tb і Eu . Мішані ці р.з. переводять в ацетати й розділяють їх фракц. кристалізацією, комбінуючи її з методою фаркц. привалізації маґній-бісмутових нітратів. Врешті добутий сумішок оксидів тербія й ґадолінія розділяють щойно згаданим фракц. осадженням зрідженим амоніяком. Як показав Intema , европій легко відділяється від інших р.з. в той спосіб, що в кислому оточенні переводиться електроліт. редукція за присутности йонів SO_4'' , при чому утворюється нерозчинна сіль $EuSO_4$, яка й випадає яко осад. [93].

Розділення ербієвих та ітербієвих р.земель. Методи розділення властивих ітрієвих р. земель відріжняються від щойно наведених способів розділення земель тербієвих, які займають посереднє місце між церієвими р.з. й властивими ітрієвими. Для розділення цих останніх примінюють такі методи:

I. Клясичний спосіб Bahr'a і Bunsen'a , т.зв. фракційний розклад нітратів. Розчин нітратів р.з. відпарюється аж до часу, коли він має вже консистенцію сиропу; далі його нагрівається рівномірно на пісчаній лазні. Нітрати ітербієвих і ербієвих р.з. розкладаються з виділенням NO та перетворюються в основні солі. По довшім нагріванні /аж 2 год./ дуже густу масу розчиняють в можливо меншій кількості води. Із розчину по охолодженню основні нітрати слабших основ відфільтровується, а нерозкладені нітрати більше позитивних р.з. лишаються в розчині, який знову відпарюється й нітрати розкладаються далі.

2. Методу осадження основами ріжної сили приміняється відносно ітрієвих р.земель так само, як і щодо розділення інших р.з.

3. Метода Urbain'a - кристалізація етиль-сульфатів і ацетильацетонатів - також має тут своє успішне приміненння. Найтяжче розчиняються солі ітрія, а потім за чергою йдуть солі диспрозія, гальмія, ербія, тулія та ітербія.

4. Urbain [94] /і Auer v. Welsbach / для приготовлення чистих препаратів ітрієвих земель користувався методом фракц.кристалізації оксалатів /і подв. амоній-оксалатів/ як ербієвих, так і ітербієвих р.з.

Britton і James уважають, що для скупчення ербієвих р.з. найкраще надаються дві методи: утворення основних нітратів та кристалізація хльоридів із 1:1 HCl. Першою відділяється Y від Er, Ho, Dy та менше основних р.з., а другою У від Ho й Dy [95].

Предложено ще й інші способи розділення ітрієвих р.з., як кристалізація броматів, осадження хроматів, фероціянідів, стеаратів. Prandtl добув чистий оксид ербія фракц.кристалізацією спочатку броматів /очищається від гольмія, середні фракції - головно ербій/, потім нітратів з доданням $Cd[NO_3]_2$ і NH_4NO_3 /у перших фракціях відходять головно ітербій, лютецій і тулій/ і зрештою остаточно очищував фракц.кристалізацією феро-ціянідів: феро-ціянід тулія тяжче, а гольмія навпаки легше розчинний, ніж ербій-феро-ціянід. [96].

Ball і Intema виділили ітербій електролітичною методою в виді кристал.зеленуватого осаду складу $YbSO_4.x\ H_2O$ [97].

Добування ітрія. Ізолювання ітрія досягається фракц.осадженням р.з.калій-хроматом /Muthmann і Böhm /. Спочатку випадають хромати ербієвих земель, а ітрій скупчується в останніх осадах; розділення досягається порівнюючи досить скоро. [98]. Одначе Mayer і Wuorinen уважають, що хроматна метода добре надається для повного відділення тербієвих земель од ітрія, але цим способом ітрій здобувається зле. Ліпше служить для цієї цілі метода фракційної гидролізи фталатів, комбінована з осаджуванням натрій-сульфатом із концентров.розчину. /для виділення ґадолінія/. Цим способом ітрій ізолюється зовсім чистий.99/.

Добування скандія. Вихідним матеріялом для добування скандія служить головно вельфраміт. Для ізолювання його /особливо від торія/ розчин вариться, за методою Speter'a, з надміром натрій-карбонату; осаджується трудно-розчинна подвійна сіль $Sc_2Na_2[CO_3]_7 . 6\ H_2O$ [100]. Від торія відділяється скандій також осадженням амоніяком із винно-кислого розчину; відповідна комплексна сполука торія /за Mayer'ом / навіть при варенні не розкладається амоніяком [101]. Чистий скандій /P.i G. Urbain / добувається з мадаґаскарського торвейтіту осадженням подвійного калій-сульфату й /летючого у вакуумі при 200°/ ацетильацетонату [102].

Положення р.з. в системі елементів. Елементи скандій і ітрій цілком нормально займають свої місця в періодичній системі /III ґрупа - 4 ряд і III ґрупа - 6 ряд/ відповідно до їх атом.ваги й фізико-хемічних властивостей. Так само й вищий їх гомольог лантан /III ґр.- 8 ряд/ виявляє ще нормальну ріжницю своїх властивостей відносно попереднього барія /II ґр. - 8 ряд/, але дальші елементи р.з.,від церія починаючи й на лютенцію кінчаючи, не дається вже вмістити на певні місця в певних ґрупах систематичної таблиці, бо вони вже не виказують нормальної зміни своїх властивостей в міру зміни атом.ваги.

Питанням клясифікації елементів р.з. докладніше займався чеський

вчений Boh.Brauner . Він, як великий прихильник творця періодичної системи хемічних елєментів Д. Менделєєва, приклав чимало праці й старань до того, щоб по змозі більшій кількості елєментів р.з.знайти відповідне місце в систематичній таблиці.[x]/. Між іншим, Brauner вказував на те,що типи водневих сполук елєментів є одною з характеристичних ознак для визначення місця дотичного елєменту в періодичній системі /число водневих атомів у сполуках збільшується від I до IУ ґрупи, а потім знову зменшується, так що елєменти УIII ґрупи гидридів не творять. Якщо взяти 8-й ряд таблиці, то маємо такі типи водневих сполук:

I	II	III	IУ	У	УI	УII	УIII
CsH	BaH_2	LaH_3	CeH_4	PrH_3	NdH_2	-	Sm

Оскільки самарій гидриду не дає, а попередній неодимій творить сполуку з 2 атомами водня, то це, на думку Brauner'а , мало би бути доказом існування досі невідкритого елєменту, що мав би заняти місце /пор. ч.6I/ між тими двома елєментами /та мусів би мати атом.вагу коло I47 /. У такому разі між барієм /п.ч.56/ і танталом /п.ч.73/ мало б бути I6 посередніх елєментів. Це саме пізніше ствердив закон Mosley'а. Один із двох елєментів, що їх раніше бракувало, а то гафній /п.ч.72/ вже відкрито; тимчасом ще бракує елєменту ч.6I.

З щойно наведеної таблички нидридів елєментів 8 ряду ніби могло би виходити, що елєменти р.з. La, Ce, Pr, Nd і Sm належать якраз до тих ґруп, що їх римськими числами зазначено над символом кожного з них. В дійсності так воно не є. Ані чотирі останні елєменти / Ce, Pr, Nd і Sm / ані слідуючі за ними дальші десять елєментів до Lu включно до певних ґруп не належать /гафній - Hf- займає в період.системі цілком нормально місце вищого гомольога цирконія і до р.з. він не відноситься/.

Отже загально треба ствердити, що члени своєрідної родини рідких земель, окрім Sc, Y і La , не вкладаються в рямці періодичної системи Менделєєва й своєю присутністю порушують у ній правильну закономірність. Тому /за пропозицією Brauner'а / в системі хеміч.елєментів їх звичайно вміщають за чергою між лантаном і гафнієм, але без зачислення до тої чи іншої ґрупи, а в таблиці їх не розділяють вертикальними лініями та обводять їх всі разом окремо сильнішими лініями для наочного зазначення особливого їх положення в натуральній системі хемічних елєментів.

По анальогії з соняшною системою Brauner трактує р.з. як зону астероїдів. Коли існування астероїдів у соняшній системі не могли передбачати найвидатніші астрономи, то нема, мовляв, нічого дивного в тому, що й сам Менделєєв не міг наперед віщувати існування отого своєрідного ряду елєментів та визначити властивості поодиноких його членів. Річ зовсім очевидна, що подібне порівняння положення р.з. у періодичній системі хем.елєментів із положенням астероїдів у соняшній системі не проливає нового світла на ще справді досить своєрідне явище в природі.Треба одначе завважити, що елєменти р.з. цілковито підлягають відкритому Mosley'ем закону й не займають якогось виїмкового положення в системі хем.елєментів Bohr'а . Кожен із них стоїть у цій системі на тому місці, яке відповідає внутрішній конфіґурації електронів в його атомовій будові. Не застановляючись над цим довше [xx]/, тут можна хіба зазначити, що в цьому відношенні система Bohr'а , основана на квантовій його теорії будови атомів , стоїть вище за періодичну систему Менделєєва.

Недавно предложено /Stareck / ще одну клясифікаційну систему, в якій елєменти укладено в 7 вертивальних періодах, при чому елєменти УIII ґрупи та метали рідких земель умішаються між сусідніми елєментами в формі У, а сполучення їх горизонтальна вказує на ступінь їх спорідне-

---

x/ Сам Менделєєв висловлював думку, що рідкі землі є анальоґи заліза і що тільки один церій має властивості, подібні до манґану.

xx/ Докладніше про це в моїй книзі "Атомістично-молекулярна теорія". стор. I50-I82. Прага. I926.

ности 103/. Про визнання цієї системи ширшими науковими колами тимчасом не можна говорити.

Практичне примінення рідких земель. Залишилося би нам ще сказати кілька слів про практичне вживання р.з. в техніці, промислі, медицині і т.д., де останніми часами принаймні деякі з них знайшли вже досить широке примінення.

На початку цього нашого нарису вже було згадано про вживання нітрату церія для виготовлювання Ауревоих ковпачків. Хоч у розчині нітратів торія й церія, що ними просякаються ті ковпачки, знаходиться дуже малий % церія, але його стали вживати для інших технічних цілей, так що тепер річно переробляється коло 3.300 тон монацітового піску, з якого добувається приблизно 2.000 тон оксидів р.з., з чого 800 тон самого церія, а решта лантану, неодимія, празеодимія, трохи самарія, ґадолінія, ітрія та ербієвих земель. Для цілей освітлення річно вживається коло 5.000 кгр. нітрату церія 104/. Металічний церій вживається для імпреґнації вуглевих електродів дугових лямп.

Солі церія знаходять примінення в фотографії. Сульфат /і нітрат/ чотирі-вартісного церія під впливом світла /A. і L. Lumière / редукується та перетворюється в солі три-вартісного церія й тому жовтий фотографічний папір при освітленні відбарвлюється. Після опрацьовання фенолем появляється сірий тон, після опрацьовання сіллю аніліну - зелений, а нафтіламіном - блакитний, амідо-бензойною кислотою - ґнідий і т.д. 105/. Після опрацьовання біхромат-желятини розчином $CeCl_3$ /Tritton/ підвищується її реактивна чулість при копіюванні. 106/. Для ослаблення негативів служить /Lumière і Seyewetz / 10% розчин цері-сульфату. Нітрати р.з. та торія разом із маґнієм вживають при фотографуванні для викликання сильного блискавичного світла.

Стоп церія /30% нечистого/ із залізом, нікелем, кобальтом та ін. металами служить для виробу кресальних камінців до запальничок.

При стопленні з церієвими металами алюмінія зліпшуються властивості цього останнього /Anderson /. Алюміній приймає /при 1000°/ найбільше 1,5% церієвих металів. Добрий вплив помітно вже при 0,05% цих металів, але найбільше він виявляється при 0,1-02%; крехкість алюмінія стає два рази меншою, а кувальність 6-7 разів більшою; при виливанні такий стоп дуже добре виповнює форми та добре взагалі надається до опрацювання 107/.

Цері-сульфат уживається в техніці як оксидатор, бо його оксидаційний потенціял /Förster / наближується до перманґанової кислоти. 108/. Зокрема цері-сполук вживається як оксидаторів при виробленні анілінової черні / Kruis /.

При добуванні SO_3 й H_2SO_4 контактним способом можна вживати неспрацьовані оксиди церієвих р.з. / Hölbling і Ditz /. Так само й Cl_2-ґаз можна добувати при перепусканні повітря й HCl через нагріті до 400° хльориди церієвих р.земель, які служать за контактну масу /Ditz і Margosches /. Рівнож і при добуванні амоніяку з його складових елементів можна примінити церієві р.з. в виді оксидів, карбідів і нітратів. Ці способи добування не знайшли, однак, ширшого технічного примінення.

Цері-солі /Barbieri і Volpino / значно прискорюють / в HNO_3 - розчині/ оксидацію щавлевої кислоти, в той час, коли в однакових умовах солі лантану, празеодимія, неодимія й ітрія помітного впливу не виявляють. Каталітичний вплив церо-сульфату майже дорівнюється впливові манґан-сульфату. Взагалі щодо каталітичних властивостей, то в цьому відношенні церій є подібний до манґану, а празеодимій, неодимій та лантан наближається більше до кобальту й нікелю 109/. При добуванні ціянової кислоти з вуглеводня й амоніяку /Bredig ' Elöd і Demme /, як також

із вуглеводня й амоніяку /тіж і Müller та Kortüm і König / каталізатором служив оксид церія [10]/.

Деяке примінення мають церієві солі при фарбуванні матерій, але оксидів і пероксидів р.з. вживають більше як природні барви взагалі та для фарбування порцелянів і шкла. Тому що вони мають характеристичні барви, їх просто вживається як природні фарби, напр., темно-гнідий оксид празеодимія й червоно-гнідого тону оксиди церієвих р.з. дають фарби, що добре хоронять метали перед іржею /Kossman /. Мішанина оксидів р.з. з переваговю CeO_2 вживається як гніда фарба для фарбування будов.

Для фарбування порцелянів надаються особливо фосфати р.з. /Muthmann і Heramhof /, але вживають і інших сполук. Церій-молібдат дає ясно-блакитну барву, празеодимій-фосфат - гарну зелену, а неодимій-фосфат - ясно-червону. На сильному вогні вони не розкладаються й не розпливаються.

Оксид неодимія з домішкою трохи його фосфату надається дуже добре як підглязурна фарба / Oefele / при фарбуванні шкла на ясно-рожевий кольор. CeO_2 служить для фарбування шкла на жовто і входить у склад емайлі.

Ще 1825 р. досліджувано фізіольогічний вплив сумішку церієвих земель і колишній "церій" визначувано тоді як "не дуже отруйний". Антісептичний вплив р.з., на який вказував Drossbach , інші дослідники не могли ствердити. Але вже давніше стали вживати їх для дезодорації фекалій, що йшли потім на угноєння. Згодом, одначе, після докладнішого вивчення властивостей сполук р.з. їх почали ширше вживати для цілей терапевтичних, для дезінфекції, консервації і ін.

Сульфати неодимія, празеодимія й самарія примінювалося при лікуванні хороб легенів / Grenet і Drooin /; інтравенозні інекції 2% їх розчину мали сприятливий вчином [11]/. Інтравенозне вживання церієвих солей / Umezawa / зменшує подражнення блювного центру [12]/. Оксалат церієвих земель /Cerium oxalicum medicinale / вживається як ліки проти vomitus gravidarum . Невеликі й середні дози цері-амоній-нітрату та цері-хльориду збільшують секрецію, але більші дози гальмують її [13]/.

Церієві солі мають ту властивість, що під впливом їх невеликих доз зсідається білок, але більші дози такого впливу не виявляють, так що порушення живих клітин не йде в парі з збільшенням концентрації цих солей. Фізіольогічний вплив солей церія виявляється також і в тому, що вони спричиняють аґлютинацію еритроцітів крови, перешкоджають сапонінам їх розчиняти, звужують жили; трохи здержують ріст бактерій та ферментацію, викликають плязмоліз у водоростлин. Солі церія в терапії приміняють як слабо-антісептичні середники, а також для спинення кашлю й блювання, спричиненого подражненням відповідного центру [14]/.

Дезінферкційним середником є водний розчин цитронату церія /чи диспрозія/ й цитронату натрія з доданням рідкого мила та тетрагидронафталіну або ще й з доданням до цих компонентів борової кислоти. Також розчин олеату церія /чи диспрозія/ в тетрагидронафталіні з доданням в залежности від потреби відповідних інших органічних розчинників служить для дезінфекції. Дезінфекційний середник " Verchon" має в собі дівчий складник цері-хінолінхльоргидрат; він є пахуча сполука, що розчиняється у воді в кожній пропорції; дезінфекційна сила його є значно більша за силу лізолю. На практиці вживається 30% розчину "Verchon"-у; 0,2-0,5% розчин затримує розвиток спор спричинників інфекції, а 5-30% розчин їх убиває [15]/.

Церієві землі можна вживати / Kotte / для боротьби зо шкідником Peronospora [16]/. Далі солі органічних кислот високого молекулярного складу разом із рідкими землями / Ce, La, Dy, Y / служать для захи-

сту волокон од комах, слимаків, цвілі, тлі і ін. / Kendal /. Такі речі як тканина, нитки, дерево, папір, шкура, волос, шерсть і навіть живі рослини змочують у розчині чи емульсії солі органічної кислоти високого молекулярного складу /олійова й ін./, а потім у розчині сполук р.з. чи навпаки; при тому імпреґнується осад солей р.з. Таким способом можна охоронити перед нищенням також і камні та метали. Змочуванням у 0,1% розчині лантан-стеарату захищають вовняну тканину проти молі. Імпреґнацією солей р.з. вищих органічних кислот консервується деревляні дахи, будівельне дерево, папірові тапети, стовпи чи колоди в воді, а також захищається будівельний матеріял проти термітів, шашлю і ін.[117]/.

Рідкі землі служать для приготовлення амальґам / Müller і Schmidt /; амальґама церія приготовляється значно тяжче, ніж амальґама лантану [118] /. У металюрґії вживається церій при здобуванні заліза й криці [119]/.

Як видно з наведеного сполуки елементів р.з. уже й тепер досить широко примінюється для ріжних практичних цілей. Можливо, що їх уживання було б ще більш широке, коли б добування в чистому виді сполук поодиноких цих елементів не було звязане з значними трудношами, які випливають із своєрідної природи рідких земель.

- - - - -
- - -

Л І Т Е Р А Т У Р А,

що на неї покликається в тексті під числами, при чому назви періодичних видань скорочено так:

C.ren.- Comptes rendus de l'Academie des sciences; An.ch.ph.- Annales de chimie et de physique; An.ch.- Annales de chimie; An.ch.an.ap.- Annales de chimie analytique et appliquée; Zt. anorg.Ch.- Zeitschrift für anorganische Chemie; Zt.an.al.Ch.- Zeitschr.für anorgan.und allgem.Chemie; B.D.Ch.G.- Berichte d. Deutsch.Chem.Gesellschaft; Lieb.An.- Annalen d.Chemie u.Pharmacie,resp.Liebig's Annalen; Zt.ph.Ch.- Zeitschr.f.phys.Chemie; Zt.anal.Ch.- Zeitschr.f.analyt.Chemie; Zt.El.- Zeitschr.f.Elektrochemie; J.Ch.Soc.- Journal of the Chemical Society; Ch.Zb.- Chemisches Zentralblat.

I/ Boehm.Verwen.d.selt.Erden.
2/ Wirth.Selt.Erden./Ullmann/.
3/ Lewy.The rare earths.
4/ Zt.an.al.Ch.I84,345/I929/.
5/ Lewy.Op.cit.
6/ Ch.Zb.I925,II,798.
7/ ibid.I930,I,339.
8/ Zt.anorg.Ch.I22,I95/I922/.
9/ Lewy.Op.cit.p.II3 i II0; Wirth.Op.cit./Ullman/.
I0/ Lieb.An.33I,I,I /I904/.
II/ An.ch.ph./8/.8.243.../I906/
I2/ ibid./8/.2I.49-I3I /I9I0/.
I3/ Zt.an.al.Ch.I85,49 /I929/. i 20I,207 /I93I/.
I4/ ibid.20I,207/I93I/ i 207, 353-67 /I932/.
I5/ ibid.I84,352-8 /I929/.
I6/ ibid.I93,39I-405 /I930/.
I7/ Zt.an.al.Ch.I50,I05/I926/.
I8/ C.ren.I90.I0I9,II85/I900/.
I9/ J.Ch.Soc.P.II.I667./I930/.
20/ Zt.an.al.Ch.38,322./I904/.
2I/ Zt.ph.Ch.67.I83 /I909/.
22/ J.Ch.Soc.73.95I /I898/.
23/ ibid.I25.I875-8 /I924/.
24/ Ch.Zb.I925,I,I578.
25/ Zt.an.al.Ch.I99.I03/I93I/.
26/ C.ren.I93.595 /I93I/.
27/ Zt.an.al.Ch.I90.I26-I44. /I930/.
28/ An.ch./I0/.I2.476/I929/.
29/ Ch.Zb.I932,I,I355.
30/ B.D.Ch.G.I3,I459 /I880/.

3I/ Zt.an.al.Ch.6I,349 /I909/.
32/ ibid.60,I34/I908/;67,398, /I9II/ i 86,257/I9I4/.
33/ ibid.87,I,9 /I9I4/.
34/ C.ren.I85,593 /I927/.
35/ Ch.Zb. I920,I,873.
36/ B.D.Ch.G.I3,I439 /I880/.
37/ Zt.an.al.Ch.I43,293/I925/.
38/ C.ren.I8I,I08 /I925/.
39/ Ch.Zb.I926,I,32I2.
40/ ibid.I927,II,2I5.
4I/ ibid.I923,I,I56I.
42/ ibid.I927,II,2I5.
43/ ibid.I932,I,2230.
44/ ibid.I924,I,874.
45/ An.ch./I0/,I4,407 /I930/.
46/ C.ren.I36,45 /I903/.
47/ An.ch./9/,I0,330 /I9I8/.
48/ C.ren.I34,I056 /I902/.
49/ An.ch.an.ap./2/,I,I56 /I9I9/.
50/ Ch.Zb.I920,I,605.
5I/ C.ren.I92,684 /I93I/.
52/ Ch.Zb.I925,II,2253.
53/ ibid. I923,IY,975.
54/ ibid. I925,II,388.
55/ J.Ch.Soc.II,I633 /I930/.
56/ Ch.Zb.I925,I,I948.
57/ ibid. I93I,II,2I35.
58/ C.ren.I30,II85 /I900/.
59/ ibid. I30,I469 /I900/.
60/ Zt.anorg.Ch.45,378/I905/.
6I/ Ch.Zb. I924,I,I320.
62/ Levy. Op.cit.
63/ Ch.Zb. I9I8,II,337.
64/ Zt.anorg.Ch.7I,226/I9II/.
65/ ibid. I85,49 /I929/.
66/ B.D.Ch.G.I3,I430 /I880/.
67/ Zt.anorg.Ch.32,I29/I902/.
68/ ibid. 86,58 /I9I4/.
69/ C.ren.I45,759 /I907/.
70/ Zt.anorg.Ch.58,2I0/I908/ i 76,I74/I9I2/.
7I/ Ch.Zb. I925,I,I33.
72/ B.D.Ch.G.33,3506 /I900/.
73/ An.ch.ph./7/,I9,I84-274 /I900/.
74/ Lieb.An.I37,I /I866/.
75/ Ibid.I68,45 /I873/.
76/ B.D.Ch.G.53,643/I920/ i Zt.anorg.Ch.I20,I20/I92I/, I22,I59 a 3II /I924/ та I29,I76 /I923/.
77/ Ch.Zb. I927,I,4I0.
78/ ibid. I925,I,I33.
79/ B.D.Ch.G.35,2826 /I902/.
80/ Ch.Zb. I925,I,I857.
8I/ ibid. I93I,II,I534.
82/ Zt.anal.Ch.48,673 /I909/.
83/ B.D.Ch.G.29,2452 /I896/.
84/ ibid. 3I,I7I6 /I898/ i Lieb.An. 33I,I,/I904/.
85/ Ch.Zb. I926,I,3044.
86/ Lieb.An. 7I,306 /I898/.
87/ B.D.Ch.G.3I,I7I6 /I898/.
88/ Zt.an.al.Ch.I36,269/I924/.
89/ Ch.Zb. I904,II,63.
90/ C.ren.I37,868 a 792/I903/, I38,84 a 627 /I904/, I39,736 /I904/.
9I/ Ch.Zb. I93I,II,2I35
92/ Zt.anorg.Ch.I09,I /I920/.
93/ Ch.Zb. I930,II,2625.
94/ An.ch./7/,I9,I84 /I900/.
95/ Ch.Zb. I922,I,852.
96/ Zt.an.al.Ch.I98,I57/I93I/.
97/ Ch.Zb. I93I,I,9I5.
98/ B.D.Ch.G.33,42 /I900/.
99/ Zt.anorg.Ch.80,7 /I9I3/,
I00/ Ibid.67,409 /I9I0/.
I0I/ Ibid.86,257 /I9I4/.
I02/ C.ren.I74,I3I0 /I922/.
I03/ Ch.Zb. I932,II,2281.
I04/ Wirth.Selt.Erden.
I05/ C.ren.II6,574 /I893/.
I06/ Ch.Zb. I929,II,2003.
I07/ Ibid. I93I,I,I4I.
I08/ Zt.El.9,634 /I903/.
I09/ Ch.Zb. I907,I,I529.
II0/ Zt.El.36,99I,I003,I007 /I930/ i 37,2/I93I/.
III/ Ch.Zb. I92I,I,258.
II2/ Ibid. I925,I,I507.
II3/ Ibid. I932,I,969.
II4/ Ibid. I924,I,2I76.
II5/ Ibid. I924,I,I972.
II6/ Ibid. I924,II,535.
II7/ Ibid. I927,I,535.
II8/ Ibid. I930,I,339.
II9/ Ibid. I93I,I,I403.

SLOVANSKÁ KNIHOVNA - V PRAZE -

22. VI. 1940

ТОГО Ж АВТОРА:

Атомъ и молекула. Кіевъ, 1912.

Фізицизм і містицизм. (Разом із П. Андрієвським). З додатком про **„Рух тварин“** і **„Внутрішній рух матерії“.** Прага, 1924.

Атомістично-молекулярна теорія. Нарис еволюції наукових поглядів на тонку будову матерії. Прага, 1926.

Новий елемент гафній. Відкриття і властивості. Прага, 1928.

Хемічні елементи мазурій і реній. Екаманґан і двіманґан. Прага, 1929.

Про редукцію міді з тартратового комплексу за присутности гидропероксиду. Прага, 1932.