

НОВОЕ В СПОСОБАХ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1285
Дробная кристаллизация и дробное осаждение	1285
Экстракция органическими растворителями	1288
Ионный обмен	1289
Хроматография на бумаге и электрохроматография	1293
Метод, основанный на различной подвижности ионов	1294
Методы, основанные на изменении валентного состояния элементов	1295
1. Методы восстановления	1295
2. Методы окисления	1296
Метод, основанный на различной скорости дегидратации хлоридов	1297
Магнитный метод	1297
Заключение	1297

ВВЕДЕНИЕ

Со времени нашего последнего обзора¹ положение с редкоземельными элементами (РЗЭ) резко изменилось: в ряде мест нашей страны организованы опытные производства по получению индивидуальных РЗЭ из различного отечественного сырья, и в продаже появились препараты РЗЭ очень высокой степени чистоты^{2, 3}. Значительно возросло количество работ, посвященных химии и технологии этих элементов.

В связи с этим нам представилось целесообразным дать очередной обзор по методам разделения РЗЭ с тем, чтобы познакомить читателя с успехами в этой области, достигнутыми за последние годы как у нас в стране, так и за рубежом.

Наряду с развитием новых, но уже хорошо зарекомендовавших себя методов ионного обмена, экстракции и электрохимических методов, совершенствуются классические методы дробной кристаллизации и дробного осаждения. Введение комплексообразующих агентов⁴ при фракционировании существенно улучшает эти методы и дает возможность использовать их в промышленном масштабе. Предложен ряд совсем новых методов разделения — так называемый «сухой» метод, метод, основанный на различной скорости дегидратации хлоридов, оксинсульфоновый метод и другие.

ДРОБНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДРОБНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Процесс деления суммы РЗЭ на подгруппы при помощи двойных сульфатов в его классической форме очень трудоемок и длителен. Для ускорения этого процесса теперь вводят комплексообразующие агенты, в частности ацетат аммония⁵. Наибольший эффект при разделении достигается в том случае, когда дают «голодную» норму этого агента: в этих условиях в комплексной форме удерживаются компоненты, образующие более растворимые двойные сульфаты. При делении смеси иттриевых элементов для получения 80—90%-ных концентратов Gd и Dy проводится 25—30 осаждений вместо 400—500 по классической схеме. Еще лучше получаются результаты при введении «голодной» нормы более сильных комплексообразующих агентов, таких как нитри-

лотриуксусная кислота (комплексон). Введение последней позволяет в сравнительно непродолжительное время из растворов с концентрацией 9—10% выделить тяжелые РЗЭ: Th, Yb и Lu.

Вагина⁶, а также Гордон и Шевер⁷ производили разделение некоторых пар РЗЭ в виде оксалатов в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). При медленном охлаждении горячего раствора, содержащего щавелевую кислоту и ионы РЗЭ, связанные в комплексное соединение с ЭДТА, происходит «гомогенное» осаждение оксалатов РЗЭ. Комплексное соединение разрушается, образуются ионы M^{3+} , которые соединяясь с $C_2O_4^{2-}$ -ионами, дают трудно растворимые оксалаты. Метод обеспечивает большую селективность по сравнению с обычным оксалатным методом, т. е. без применения ЭДТА⁸.

На этом же принципе основано постепенное осаждение РЗЭ ионами $C_2O_4^{2-}$, образующимися при гидролизе метилоксалатов⁹. Автор этого метода считает, что он не имеет особых преимуществ перед другими подобными методами, однако может быть рекомендован для очистки препаратов иттрия.

Виккери¹⁰ предложил метод «гомогенного» осаждения двойных сульфатов. При добавлении к подкисленному раствору смеси хлоридов РЗЭ сульфита щелочного металла образуются растворимые двойные сульфиты. Под действием окислителей, таких как O_2 и H_2O_2 , а также в присутствии катализаторов — Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} (при pH 1,6—1,8), двойные сульфиты постепенно превращаются в двойные сульфаты. При соответствующем контроле за ходом образования осадка, достигается более высокая степень разделения суммы РЗЭ на подгруппы, чем при обычном методе разделения в виде двойных сульфатов.

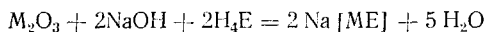
Виртс¹¹ изучал влияние методики кристаллизации на эффективность фракционирования смеси цериевых земель при дробной кристаллизации двойных магниевых нитратов. Наилучшие результаты были получены при добавлении затравки к горячему раствору двойных нитратов и медленном охлаждении его при сильном перемешивании.

Марш¹² сравнивал метод кристаллизации основных нитратов типа $M(NO_3)_3 \cdot M[M(OH)_5NO_3] \cdot 6,5H_2O$, где $M=Ho, Er, Y$, с феррицианидным методом и пришел к выводу, что хотя феррицианидный метод обеспечивает более высокий коэффициент разделения, предпочтение следует отдать нитратному из-за трудностей разложения феррицианида и последующего отделения железа.

Описан^{13, 14} метод отделения иттрия от смеси РЗЭ дробной кристаллизацией карбонатов. Раствор смеси нитратов РЗЭ охлаждали до 0° и насыщали углекислым газом. К смеси добавляли кристаллический NH_4HCO_3 в количестве, достаточном для осаждения 50% РЗЭ. Раствор перемешивали три дня, затем в течение одного дня пропускали ток CO_2 , осадок отфильтровывали и растворяли в HCl . Найдено, что в таких условиях растворимость карбонатов увеличивается в ряду Pr, Nd, Sm, La, Gd..., Lu, Y.

Путем 10-ступенчатого фракционирования из смеси, содержащей 72 мол.% Y_2O_3 , получен с выходом 80% препарат, содержащий 98 мол.% Y_2O_3 .

Марш¹⁵ выделил в кристаллическом состоянии соли РЗЭ и ЭДТА* и определил их растворимость в воде. Соли готовились по реакции:



при нагревании, и после выделения перекристаллизовывались из слабо щелочного раствора. По мнению автора, соли описанного типа более пригодны для фракционной кристаллизации, чем броматы или диметилфосфаты. При помощи ЭДТА Марш выделил Lu и Y из смеси.

* ЭДТА в формулах обозначена H_4E .

Брунисхольц с сотрудниками¹⁶⁻²⁰ также рекомендует применять кристаллизацию комплексных солей ЭДТА с элементами цериевой группы, типа $\text{Na}[\text{ME}]$ и $\text{NH}_4[\text{ME}]$, а также фракционное осаждение кислот $\text{H}[\text{ME}]$. Указанными авторами был выделен ряд кристаллических солей РЗЭ с ЭДТА и определена их растворимость в воде. В результате изучения изотермы растворимости при 0° в системе $\text{NH}_4[\text{LaE}]-\text{NH}_4[\text{SmE}]-\text{H}_2\text{O}$ установлено, что в этих условиях выделяется α -фаза, представляющая собой смешанные кристаллы $\text{NH}_4[(\text{Sm}, \text{La})\text{E}]$, богатая самарием, и β -фаза состава $\text{NH}_4[(\text{La}, \text{Sm})\text{E}]$, богатая лантаном. После выделения и удаления из системы α -фазы начинает выделяться β -фаза; ее также удаляют, затем к маточному раствору добавляют новую порцию разделяемой смеси, и кристаллизацию повторяют. На этом основан циклический процесс разделения РЗЭ; он применим для фракционирования смесей, содержащих La, Pr, Nd и Sm.

Уивер²¹ нашел, что РЗЭ дают с миндальной кислотой соли состава $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,3$), которые значительно различаются по растворимости (хорошо растворяются соли легких металлов и плохо — тяжелых). Их растворимость сильно зависит от pH раствора и температуры. Это использовано автором для дробного разделения смеси РЗЭ. Окислы РЗЭ (в количестве от 1 мг до 100 г) переводились в хлориды. К раствору смеси хлоридов добавляли миндальную кислоту (раствор или кристаллы) или ее аммонийную соль. Выпадавшие осадки отделяли и промывали, затем растворяли в горячей разбавленной HCl и переосаждали аммиаком. Осадки соединялись с соответствующими фильтрами и снова фракционировались при определенном pH раствора. Метод рекомендован автором для отделения и разделения тяжелых РЗЭ.

Фриман²² опубликовал предварительное сообщение о применении органических растворителей для разделения смесей безводных хлоридов. После встряхивания в течение 5 минут смеси эквивалентных количеств NdCl_3 и DyCl_3 с безводным ацетоном в нерастворимой фракции было найдено 82% Nd и 18% Dy, а в растворимой — 24% Nd и 76% Dy. По-видимому, этот метод заслуживает дальнейшей разработки.

Индийские авторы²³ предложили метод выделения La из смеси элементов цериевой подгруппы, не содержащей Ce, основанный на различии pH осаждения хроматов РЗЭ.

Холл²⁴ использовал двойные хроматы типа $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{M}_2(\text{CrO}_4)_3$ для отделения Y от других РЗЭ. К раствору нитратов, содержащих 100 г окислов (M_2O_3 41%; Y_2O_3 58,59%), прибавляли 216 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, объем доводили до 1 л и нагревали почти до кипения. При перемешивании добавляли по каплям 10%-ный раствор KOH и нагревали около часа. Осаждение происходило в порядке: Nd, Gd (Tb), Dy, Ho, Er и Y. Состав последней фракции, т. е. оставшегося маточного раствора, в %: Dy_2O_3 0,4; Ho_2O_3 0,2; Er_2O_3 0,4; Y_2O_3 99,0.

Дробное осаждение РЗЭ в виде гидроокисей не потеряло значения и до сего времени — оно применяется при работе с килограммовыми количествами РЗЭ. Миронов и Односецев^{25, 26} пользовались этим методом для извлечения РЗЭ из производственных отходов и для получения концентратов отдельных РЗЭ.

Тромб²⁷ применил аммиачный метод, разработанный им еще в 1943 г., для деления смеси 82 кг РЗЭ цериевой подгруппы. Исходным сырьем служила смесь карбонатов La, Nd, Pr, Ce, Sm и иттриевых элементов. Смесь растворяли в концентрированной азотной кислоте, pH раствора доводили аммиаком до 4 (для отделения присутствующих Fe и Al), затем поднимали до 5,5 и прибавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для выделения Ce. Из фильтрата осаждали La при помощи смеси газообразного аммиака с воздухом. Осаждение производилось в сосудах из керамической емкостью 300 л, причем отбиралось 4 фракции — при pH 7,7; 8,1; 8,6 и

последняя — из концентрированного раствора аммиака. Контроль производили спектрофотометрическим и магнитным методами. Из 82 кг смеси окислов было получено 10 кг окиси Ce, 5 кг окислов, обогащенных самарием и иттриевыми элементами, 48 кг смеси окисей Pr и Nd, 5 кг La_2O_3 (95—97%-ной чистоты), 7 кг La_2O_3 (97—98%-ного) и 7 кг La_2O_3 выше 99,5%-ного

Хилал²⁸ аммиачным методом выделял Ho из смеси элементов. Через 4%-ный раствор смеси нитратов продувался воздух, содержащий аммиак; гидроокиси отбирались в виде отдельных фракций. После 40 осаждений достигалось хорошее обогащение гольмием, а также попутное концентрирование иттербия и иттрия.

Ряд работ, посвященных вопросу разделения смесей РЗЭ в виде гидроокисей, особенно изучению роли кислотности среды в этом процессе, осуществил Хагивара^{29, 30}.

Мисуми³¹ производил фракционирование смесей La и Ce методом гидролиза мочевины в присутствии солей салициловой и муравьиной кислот при нагревании до 90—95°. Им были получены препараты церия ~95%-ной чистоты.

Для отделения La от Nd и Pr Котляров и Кожемяко³² использовали метод Прандтля дробного аммиачного осаждения в присутствии солей аммония. Для очистки La от небольших примесей Pr авторы рекомендуют сочетание метода дробной кристаллизации с основным осаждением в присутствии комплексообразующего агента $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Для отделения Ce от соседних элементов часто применяют йодатный метод^{33, 34}, основанный на принципе «возникающих реактивов». Смесь окислов растворяют в H_2SO_4 (1:1), разбавляют водой, добавляют HNO_3 (уд. в. 1,42), добавляют H_2O_2 для полного перевода всего церия в трехвалентное состояние, выдерживают несколько минут, охлаждают до 40—60° и добавляют NH_4JO_3 ; реакционную смесь хорошо перемешивают, затем к полученному прозрачному раствору добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для окисления всего церия. Затем раствор перемешивают, нагревают до 70—80° и оставляют на горячей плитке. Через 2—3 часа снимают с плитки, и перемешивая, охлаждают. Медленно выпадает хорошо образованный осадок $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$. Его отделяют, промывают и прокаливают до окиси. Метод с успехом применяется как для выделения церия из смесей РЗЭ, так и для количественного его определения. Мешают элементы, дающие трудно растворимые йодаты: Sr, Ba, Bi, Sn и др.

Рябчиков и Вагина^{35, 36} предлагают для отделения Ce от элементов цериевой группы использовать способность четырехвалентного церия давать устойчивые в растворе комплексные соединения с ацетат- и оксалат-ионами. При двукратном проведении операции получается препарат 99%-ной чистоты с выходом 96,8%.

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Метод экстракции имеет ряд значительных преимуществ перед методами кристаллизации и дробного осаждения: отпадает необходимость многократного фильтрования, а также повторного растворения осадка. Затрата времени на каждую отдельную операцию значительно меньше, чем в упомянутых выше методах. Благодаря возможности осуществлять этот процесс непрерывно в последнее время его стали применять для препаративных целей^{37—41}.

Так, Бок и Мейер⁴² сконструировали противоточную колонку непрерывного действия, в которой проводили извлечение четырехвалентного церия при помощи этилового эфира. Оптимальная скорость подачи раствора, содержащего церий, составляла 0,4—0,5 л/час, а оптимальная скорость подачи эфира и промывного азотнокислого раствора 4—5 л/час. Получался продукт, содержащий ~99,5% Ce, с выходом 85%.

Уивер с сотрудниками⁴³ с успехом использовал метод противоточной экстракции для разделения смесей РЗЭ в больших количествах. В частности, этим методом было выделено более 1 кг Gd_2O_3 с чистотой 95—98%. В качестве органического экстрагента использовалась смесь трибутилфосфата с версолом. Авторы⁴³ считают метод экстракции в системе жидкость—жидкость самым перспективным методом разделения смесей РЗЭ.

Фишер^{44, 45} пользовался установкой, представляющей собою систему автоматически действующих экстракторов, которая позволяет осуществлять сколь угодно полное разделение компонентов. В качестве органических экстрагентов применялись этиловый эфир и *n*-пентанон-2, в качестве высаливающего агента $LiNO_3$. В одном из опытов из 34 г 90%-ной окиси гадолиния (10% Sm и примесь Tb и Dy) после пропускания 350 л этилового эфира через систему из 25 ступеней был получен 99%-ный препарат Gd_2O_3 с выходом 50%. Уже в первых 10 ступенях сконцентрировался весь Sm. Для достижения подобных результатов методом кристаллизации потребовалось бы значительно большее количество операций. В другом опыте фракционированию подвергался концентрат иттрия (660 г). После пропускания 233 л пентанона через 76 ступеней было получено 400 г Y_2O_3 с чистотой 99,5%.

В литературе упоминаются всевозможные органические экстрагенты для разделения смесей РЗЭ. Для извлечения из смеси РЗЭ церия в виде перийазотной кислоты, $H_2[Ce(NO_3)_6]$, Клинаев и Сенявин⁴⁶ рекомендуют этиловый эфир, другие авторы^{47–50} — этил- и бутилацетаты. В качестве экстрагента широко используется^{51–57} трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$. Из кислого раствора, как показал Фомин⁵⁸, церий переходит в органическую фазу в виде соединения, имеющего состав $Ce(NO_3)_3 \cdot 3(C_4H_9O)_3PO$. Трибутилфосфат применяется также для разделения смесей легких РЗЭ и для отделения иттрия.

В литературе имеется указание⁵⁹ на использование в качестве экстрагента для РЗЭ ди- и моноалкилфосфорных кислот, ряда новых триалкилфосфатов, диалкилфосфатов и производных фосфина. Пеппарт с сотрудниками^{60, 61} для разделения индикаторных количеств РЗЭ предложил использовать в качестве органической фазы ди-(2-этилгексил)-ортофосфорную кислоту. Метод использован для выделения гадолиния. Широкое применение находят также различные кетоны: ацетилацетон, теноилтрифторацетон (ТТА), *n*-пентанон-2⁶², метилизобутилкетон (гексон) и др. Как установили Кинан и Сатл⁶³, при встряхивании водного раствора $PtCl_3$ с бензольным раствором ТТА ионы Pt^{3+} распределяются между водной и органической фазами, причем с ТТА они образуют внутрикомплексное соединение.

Дюрссен^{64–66} посвятил серию работ изучению экстракционных свойств различных комплексных соединений РЗЭ. В частности он нашел, что комплексные соединения с оксином и купфером извлекаются хлороформом и гексоном; это свойство может быть использовано для разделения смесей РЗЭ. Отмечено, что α -нитрозо- β -нафтол и дисалицилал-этилендиамин не дают комплексных соединений с РЗЭ и не извлекаются органическими растворителями; трополон дает комплексные трополонаты с Y^{3+} , но они плохо растворяются в хлороформе.

По-видимому, в методе экстракции дальнейшие поиски должны идти по двум направлениям: синтез новых комплексных соединений, экстрагирующихся органическими растворителями и подбор новых органических экстрагентов, способных давать комплексные соединения с РЗЭ, при непрерывном совершенствовании методики самого процесса экстракции.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Метод разделения на ионообменных колонках был предложен впервые в 1947 г. и сразу получил широкое распространение. В качестве

элюирующего агента первое время использовались исключительно лимонная кислота и ее соли; эти вещества до настоящего времени находят применение при разделении РЗЭ⁶⁷⁻⁷⁰.

В 1954 г. Спеддинг и Пауэлл^{71, 72} опубликовали теорию процесса разделения РЗЭ при помощи цитратов, которая в основном сходна с теорией, предложенной ранее Рябчиковым⁷³. Существенное усовершенствование в методику разделения РЗЭ на колонках ввели Тромб и Лорье⁷⁴. Для извлечения РЗЭ из больших объемов элюатов — растворов лимонной кислоты, последние подкисляют до $pH < 2,7$ и пропускают через небольшие вспомогательные колонки. РЗЭ поглощаются, а лимонная кислота освобождается и может быть использована вновь. РЗЭ со смолы смываются небольшим количеством лимонной кислоты. Метод позволяет концентрировать РЗЭ в небольшом объеме без упаривания растворов.

Для ускорения процесса разделения РЗЭ на колонках эти же авторы⁷⁵ предложили использовать вместо одной большой колонки серию небольших колонок. Раствор может проходить через все колонки последовательно и через каждую в отдельности. Сначала элюирующий раствор пропускают через всю серию колонок; к моменту проскока наиболее быстро вымываемого РЗЭ компоненты смеси локализуются в отдельных колонках. Если установка состоит из большого числа колонок, некоторые из них могут содержать только один РЗЭ. После этого элюирование производят из каждой колонки отдельно. Метод был проверен на установке, перерабатывающей до 1 кг РЗЭ за один цикл. В настоящее время все крупные установки по разделению обычно состоят из серии колонок.

Кроме лимонной кислоты, в качестве элюентов в настоящее время применяются многие другие органические кислоты: молочная^{76, 77}, гликолевая⁷⁸, α -оксиизомасляная⁷⁹⁻⁸¹. Мейерс и Фрейлинг⁸² произвели сравнительное изучение эффективности разделения РЗЭ на смоле дауэкс-50 при помощи лимонной, молочной, яблочной, гликолевой кислот и ЭДТА. Опыты проводились при различных температурах, кислотности и концентрациях комплексобразующих агентов. Из всех испытанных кислот наибольшую селективность обнаружила ЭДТА.

Лорье и Карминати⁸³ производили элюирование раствором нитрилотриуксусной кислоты (комплексон I). На колонке высотой 130 см и диаметром 3 см со смолой дауэкс-50 и комплексонем I при pH 4—6 получили по 300—400 г почти чистых Nd, Pr и La за один цикл. Они также нашли, что комплексон I обладает большей селективностью, чем лимонная кислота и ее соли; кроме того, комплексон I позволяет получать более концентрированные элюаты.

Холлек и Хартингер⁸⁴⁻⁸⁶ подтвердили выводы, сделанные предыдущими авторами; при разделении одной и той же смеси в равных условиях (на нальците HCR) при помощи лимонной кислоты они выделили 44% чистого Nd, а при помощи комплексона I — 83%.

Андреева и Рождественская⁸⁷ определяли положение Y в ряду РЗЭ при помощи комплексона I на катионите КУ-2. Методика заключалась в следующем. Смесь РЗЭ, содержащую Y, поглощали в серии из 10 колонок (высота 10 см, диаметр 1,8 см), заполненных катионитом, затем через систему пропускали элюирующий раствор комплексона I до проскока РЗЭ в последней колонке. После промывания системы до отрицательной реакции на РЗЭ колонки разъединяли, и из каждой колонки элюировали РЗЭ. Было установлено, что независимо от концентрации и pH раствора комплексона I, Y вымывается между Gd и цериевыми РЗЭ. При помощи 0,5%-ного раствора комплексона I был выделен чистый иттрий из концентрата, содержащего в одном случае 93% Y (остальное Dy, Tb и Gd) и в другом случае — из концентрата, содержащего 16,5% Y (остальное Dy, Er, Ho).

Еще большее распространение, чем комплексон I в качестве элюирующего агента нашла ЭДТА. В 1953 г. в лаборатории Спеддинга⁸⁸ было установлено, что процесс получения отдельных РЗЭ в чистом виде может быть значительно ускорен, если исходную смесь предварительно разделить на отдельные фракции при помощи кислой аммонийной соли ЭДТА. К нейтральному раствору, содержащему 312 г смешанных окислов, прибавляют кислую соль ЭДТА (рН 10) в количестве, достаточном для связывания в комплекс тяжелых РЗЭ, и разбавляют водой до 90 л. После достижения равновесия, рН доводят соляной кислотой до 4,5. Через сутки раствор быстро пропускают через короткую колонку с дауксом-50, затем ее промывают дистиллированной водой для удаления всех РЗЭ, связанных в комплекс с ЭДТА. РЗЭ, оставшиеся на смоле, извлекают фракциями раствором рассчитанного количества ЭДТА. Предварительное разделение сырой смеси РЗЭ позволяет в 5 раз повысить концентрацию тяжелых РЗЭ и ускорить их разделение.

Ашар⁸⁹ применил метод последовательно соединенных колонок для разделения смеси цериевых земель (La, Pr, Nd) при помощи ЭДТА. Пять колонок высотой 150 см и диаметром 11 см заполнялись сульфокатионитом. В качестве элюирующего агента применялся 1%-ный раствор ЭДТА (рН 4). После пропускания 600 л раствора первая колонка уже не содержала РЗЭ, во второй был обнаружен Pr, в третьей и четвертой — Nd, в пятой, в головной ее части, Sm и небольшое количество элементов иттриевой группы. В течение нескольких дней из 600 г загрязненного Nd_2O_3 было получено более 200 г Nd_2O_3 с чистотой >99,8%, 125 г с чистотой >99% и 100 г с чистотой >98%.

На двух последовательно соединенных колонках, заполненных катионитом, с ЭДТА в качестве элюента Топп⁹⁰ успешно делил смеси Pr, Nd и Sm. Лорье с сотрудниками⁹¹⁻⁹³ применял растворы ЭДТА для выделения Y из смесей РЗЭ. При разделении 200 г смеси иттриевых земель в колонке высотой 150 см и диаметром 11 см для полного вымывания РЗЭ потребовалось 125 л 1%-ного раствора Na-соли ЭДТА (рН 3,5). Элементы вымывались в порядке убывания атомных весов. Y вымывался между Dy и Tb. При большей концентрации и рН элюирующего раствора Y вымывается раньше, среди элементов с большим порядковым номером. Это можно использовать для выделения Y из богатых им смесей. При применении ЭДТА достаточно 3—4-кратного повторения операции для выделения в чистом виде любого элемента иттриевой группы.

Для выделения Ti из смеси РЗЭ иттриевой подгруппы Лорье применял комбинированный элюент — ЭДТА и лимонную кислоту. Из природной смеси, содержащей 0,02—0,03% Ti методом фракционированного осаждения получали продукт, обогащенный титием в 10 раз. Разделение производили в серии колонок в два этапа. На первом этапе в качестве элюента применяли ЭДТА с рН 4,5; получали концентрат Er и Yb с 2—3% Ti. На втором этапе элюирование производили 5%-ным раствором лимонной кислоты (рН 2,7); получали 80—90%-ный концентрат тития. Окончательную очистку производили элюированием горячим (90°) раствором цитрата натрия (рН 3,2); конечный продукт содержал 99,5% Ti.

Значительным для технологии разделения смесей РЗЭ было введение Спеддингом Си-формы катионитов^{94, 95}. Это усовершенствование позволяет сильно повысить эффективность процесса разделения на ионообменных смолах. Практически разделение осуществляется следующим образом. Одна колонка с катионитом насыщается разделяемой смесью РЗЭ, вторая колонка, точнее верхняя ее часть, заряжается медью. Колонки промываются дистиллированной водой для удаления свободных ионов, и затем соединяются последовательно: низ первой колонки присоединяется к верху второй колонки. Затем колонки элюируются раствором ЭДТА с определенным рН. Вытекающий раствор (до момен-

та появления ионов РЗЭ), содержащий в основном $[\text{CuE}]^{2-}$, подкисляется H_2SO_4 и подвергается электролизу для удаления меди. Далее вытекает раствор, содержащий РЗЭ; его собирают фракциями, контролируя их состав каким либо известным методом. РЗЭ из растворов выделяются в виде оксалатов и далее прокаливаются до окислов. Этим способом весьма успешно были разделены такие «трудные» смеси как Pr и Nd, а также смеси иттриевых элементов и получено с чистотой 99,9% большинство РЗЭ.

Комбинацией из двух колонок в настоящее время пользуются многие исследователи⁹⁸⁻⁹⁹. В частности, Ноддак и Гертель¹⁰⁰⁻¹⁰² этим способом получили чистые РЗЭ в промышленном масштабе. Из 96 кг исходной смеси окислов за 4 месяца ими было получено 450 г Lu и 2700 г Yb с чистотой 99,9%; 180 г Tl и 1900 г Er с чистотой 99,6%, 10,500 г Y и 3,840 г Sm с чистотой 99,5% и ряд других РЗЭ.

Разделение производилось на колонках высотой 4 м. Первая колонка была изготовлена из пластмассы и имела внутренний диаметр 15 см; вторая колонка — из стекла, диаметром 10 см. Обе колонки заполнялись леватитом S-100, который переводился на Na-форму. Первую колонку насыщали разделяемой смесью РЗЭ, а вторую переводили в Cu-форму. Колонки соединялись последовательно; в первую из них пропускали 2%-ный раствор Na-соли ЭДТА (комплексона III). Постепенно РЗЭ перемещались во вторую колонку, а медь выходила из нее. После удаления всей меди, начинался отбор фракций РЗЭ. После первого этапа разделения были получены богатые концентраты иттриевых земель, а также чистый Nd (100%-ный) и 92%-ный Pr (с примесью Nd и Ce). После второго этапа разделения, которое производилось в шести парах колонок высотой 2 м каждая, были получены препараты с чистотой 99,9—99,0%. Третий этап проводился в тех случаях, когда требовалось получить особо чистые соли.

Для быстрого отделения La в килограммовых количествах Вольф и Массоне¹⁰³⁻¹⁰⁵ рекомендуют применять β -оксиэтилминодиуксусную кислоту. Так, выделение La из смеси, состоящей из 86,2% La_2O_3 ; 6,9% CeO_2 ; 2,0% Pr_2O_3 ; 4,2 Nd_2O_3 ; 0,7% Sm_2O_3 и следов иттриевых земель, производили следующим образом. Исходную смесь переводили в хлориды и пропускали через колонку (высота 57 см, диаметр 2 см), заполненную в верхней части редкоземельной формой, а в нижней — H- или Cu-формой (размер зерен 0,2—0,4 мм). Вторую колонку целиком заполняли H-формой того же катионита. Элюирование 4%-ным раствором оксиэтилминодиуксусной кислоты начинали при 70°. При скорости элюента 0,7 см/мин все РЗЭ, кроме La, сосредотачивались в 3,7 л элюата. Оставшийся на колонке La извлекали 4%-ным раствором комплексона III с добавкой 2% NH_4Cl и NH_4OH до pH 9. На этой стадии процессов обогрев колонок отключался. При скорости элюента 1,5—2,0 см/мин, весь La переходил в 1,8 л элюата. Описанным способом удалось за 35 часов выделить 15,1 г La_2O_3 с выходом 95% и чистотой 99,5%. Метод рекомендован для отделения La на полупромышленных установках.

В качестве элюирующих агентов испытывались¹⁰⁶ также этанол-аминдиуксусная и о-циклогексаноламиндиуксусная кислоты. По сравнению с другими комплексонами эти кислоты и их соединения с РЗЭ обладают большей растворимостью в воде и не образуют осадков на колонках. Они способны давать как катионные, так и анионные комплексы с РЗЭ; более устойчивы катионные комплексы.

Джеймс и Брайан¹⁰⁷ нашли, что теноилтрифторацетон (ТТА), обычно применяющийся для разделения смесей РЗЭ методом экстракции, может быть использован в качестве элюирующего агента при разделении смесей РЗЭ на ионитах. Так как ТТА плохо растворяется в воде, следует брать его раствор в водно-диоксановой смеси. ТТА обеспечи-

вает быстрое вымывание РЗЭ из колонки и рекомендуется для разделения короткоживущих изотопов. Метод проведен на смеси Eu с Y.

Несколько особняком стоит метод отделения церия от РЗЭ, разработанный Окабе¹⁰⁸. Автор использовал способность Ce^{IV} давать основные соли, не диссоциирующие и не поглощающиеся катионитами. Раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ с примесью других РЗЭ пропускают через колонку с амберлитом IR-120 в NH_4 -форме; немедленно вытекает раствор Ce^{IV} , свободный от других РЗЭ. Эффективность разделения тем больше, чем выше значение pH раствора; величина скорости потока мало отражается на процессе разделения.

Разработан метод^{109, 110} разделения РЗЭ, основанный на различных скоростях окисления комплексных сульфитов различных РЗЭ и последующем поглощении освободившихся катионов РЗЭ ионитом.

При пропускании сернистого газа через водную суспензию окисей, гидроокисей или карбонатов РЗЭ последние растворяются с образованием комплексных ионов $[\text{M}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$, устойчивых в интервале pH 5.5—6.1. Эти комплексные ионы окисляются кислородом воздуха, причем ионы металла из внутренней сферы, заряженной отрицательно, переходят в форму простого катиона M^{3+} , который и поглощается катионитом. Фракционирование выполняется серией последовательных частичных окислений и поглощений катионитом. РЗЭ, поглощенные смолой, элюируются раствором ЭДТА, причем первыми отделяются тяжелые РЗЭ. Как сообщает автор, описанный метод по чистоте продуктов значительно превосходит обычный метод ионного обмена. Метод позволяет работать с большими количествами РЗЭ и его не лимитирует емкость смолы.

Для разделения индикаторных количеств РЗЭ, получающихся в атомном реакторе в качестве осколков деления, обычно применяются те же элюирующие агенты, что и для макроколичеств. Например, широко используются молочная кислота и ее соли^{111–120}. Фрейлинг рекомендует при этом следующую методику. Продукты облучения растворяют в 6 *N* HNO_3 , к раствору добавляют в качестве носителей по 20 мг Ce, Pr, Nd и Sm. Смесь РЗЭ выделяют в виде гидроокисей, промывают и растворяют в минимальном количестве конц. HClO_4 . Полученный раствор пропускают через колонку с дауэксом-50 в NH_4 -форме. Колонку промывают кипящей дистиллированной водой; сорбированные РЗЭ элюируют последовательным пропусканием растворов молочной кислоты с увеличивающейся концентрацией, сначала 0,85 *N*, затем, 0,90, 0,95 *N* и 1 *M*. Температуру элюирующего раствора поддерживают равной 87°, pH 3. Фракционированием вытекающего раствора Фрейлинг количественно выделил Y, Tb, Gd, Eu, Sm, Pm, Nd и Pr. Стюарт¹²¹ предлагает для элюирования раствор гликолята аммония. В этом случае элюирование производят из колонки длиной в несколько сантиметров и внутренним диаметром 1 мм, заполненной дауэксом-50. Элюируют 0,25 *M* раствором гликолята аммония при pH 3,48.

На колонке высотой 3 см достигнуто четкое разделение смеси Ti и Tb за 15 минут. На колонке высотой 10 см за 20 минут осуществлено разделение смеси Lu, Ti и Er. Найдено, что если катионит брать в Al-или Са-форме, то разделения почти не происходит.

Лаврухина¹²² рекомендует для элюирования микроколичеств РЗЭ тригидроглутаровую кислоту, Дейккерс и Фюже¹²³ — растворы ЭДТА. Для разделения радиоактивных изотопов, особенно короткоживущих, применяют ТТА¹⁰⁷.

ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ И ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ

Принцип первого из указанных методов основан на различии в скорости перемещения ионов РЗЭ по фильтровальной бумаге. На полоску бумаги длиной в несколько десятков сантиметров и шириной в несколь-

ко сантиметров, на некотором расстоянии от ее конца, наносят каплю водного раствора исследуемой смеси РЗЭ. Конец полоски опускают в сосуд с растворителем; сосуд поднимают выше уровня стола, а нижний конец полоски бумаги опускают в другой сосуд. Растворитель медленно передвигается нисходящим потоком по бумаге, и ионы РЗЭ начинают перемещаться — разные ионы с разной скоростью. Если ионы совсем не окрашены, или окрашены слабо, полоску бумаги после высушивания обрабатывают проявителем и рассматривают в дневном или ультрафиолетовом свете. Обнаруживаются отдельные окрашенные пятна.

Основная масса работ в этой области принадлежит Ледереру¹²⁴⁻¹³¹. Ему удалось подобрать условия для идентификации некоторых РЗЭ и разделения их смесей. Для сравнения поведения ионов ряда РЗЭ на полоску бумаги ватман № 1 (15 см × 60 см) капилляром наносят пробу (иногда 5—6 различных проб) раствора в виде черты длиной 1 см на расстоянии 20 см от конца полоски. Один конец бумажной полоски закрепляют в стеклянной кювете со спиртом, содержащим 10% 2 N HCl, а другой конец ее опускают в нижний сосуд. Через несколько дней полученную хроматограмму сушат на воздухе, а затем опускают в аммиачно-спиртовой раствор оксихинолина. Далее хроматограмму рассматривают под ультрафиолетовым светом. La, Y, Er и Lu дают желтую или зеленую флуоресценцию, все другие РЗЭ — коричневые или черные пятна. На дневном свету все пятна кажутся светло-желтыми и темнеют до коричневого цвета через несколько дней. Только один Ce через пять минут после обработки реактивом дает коричневое пятно.

Как показали опыты Ледерера, при использовании в качестве растворителя смеси ацетона с 2 N HCl разделение занимает ~20 часов. При разделении смеси элементов гадолиниевой подгруппы в качестве растворителя применялась смесь этанола 2 N HCl и NH₄SCN, а в качестве проявителя — аммиачно-спиртовой раствор оксихинолина. Через 48 часов были полностью разделены смеси Nd, Sm и Eu, а также Eu и Yb. Пятна Eu, Gd и Tb частично перекрывались.

При хроматографировании смеси La, Ce и Y применялась также фильтровальная бумага, пропитанная коллоидной массой катионита дауэкс-50 в NH₄-форме. В качестве растворителя был использован 3%-ный раствор цитрата аммония, а проявление производилось как и раньше, аммиачно-спиртовым раствором оксихинолина. Были обнаружены пятна, соответствующие La, Y и Ce.

Ледерер для ускорения процесса хроматографирования смеси макроколичеств РЗЭ разработал методику непрерывной электрохроматографии. Концы полоски бумаги, на которую нанесена капля исследуемой смеси, помещают в раствор электролита и налагают постоянный ток. При напряжении 300 V и силе тока ~10 μ A разделение может быть достигнуто за 45 минут. С ростом порядкового номера расстояние, проходимое отдельными ионами на бумаге, увеличивается.

Ледерер считает, что в некоторых случаях метод электрохроматографии более выгоден, чем метод ионного обмена или фракционной кристаллизации. Однако, ввиду малых количеств, с которыми приходится оперировать, описанные методики не могут применяться для препаративных целей и имеют скорее аналитическое значение.

Моллер с сотрудниками¹³² хроматографировал смесь ацетилацетонатов Y и Gd на колонке, заполненной гидратом *d*-галактозы или *d*-лактозы. Элюирование производилось бензолом с петролевым эфиром. Смеси комплексов частично делились на оптически-активные фракции.

МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА РАЗЛИЧНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ

Метод сводится к тому, что заключенный в стеклянную трубку растворитель направляют навстречу ионам, движущимся со скоростью.

большей скорости менее подвижных ионов, но несколько меньшей скорости более подвижных ионов¹³³. При этом менее подвижные ионы задерживаются, а более подвижные проходят навстречу току растворителя. При наложении электрического поля в анодном пространстве скапливаются ионы с наименьшей, а в катодном — с наибольшей подвижностью. Конвекционные токи, возникающие во время электролиза, устраняются введением в разделительную трубку большого числа диафрагм из диализной бумаги.

В трубке длиной 40 см (со 105 диафрагмами) при напряжении 600 В, силе тока 130 ± 10 мА, скорости противотока $55 \text{ см}^3/\text{час}$ и концентрации раствора 0,15—0,18 N (в отношении M^{3+}) было достигнуто количественное отделение La от Nd и Sm и Pr от Sm.

Разделение смеси Pr и Nd производилось в трубке длиной 100 см (с 245 диафрагмами) при напряжении поля 2300 В, силе тока 105 мА, температуре 60°, противотоке со скоростью $85 \text{ мл}/\text{час}$, концентрации раствора (в отношении M^{3+}) 0,09 N. Процесс разделения длился несколько недель; окончательно жидкость в анодном пространстве имела состав 82% Pr и 18% Nd, в катодном — 98% Pr (без Nd) и 2% La (?).

Видимо, этот метод в настоящем его виде не может быть рекомендован для получения больших количеств чистых РЗЭ — для него требуется слишком сложная аппаратура.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕНЕНИИ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

1. МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Эффективные методы разделения РЗЭ, способных переходить в двухвалентное состояние, разработаны уже давно. Однако отделение малых количеств одного элемента от значительно больших количеств другого до сих пор представляет трудности, и в настоящее время ведутся исследования в этом направлении. Так, Онстотт^{134, 135} разработал электролитический способ, позволяющий за одну операцию количественно освобождать самарий от примеси европия.

В качестве катода служила амальгама лития, а анодом — платиновая пластинка. Электролиз проводился в 600-мл стакане с боковым отводом для контакта. Исходные растворы готовились нагреванием свежеприготовленной смесью Sm_2O_3 и Eu_2O_3 (98,4 и 1,6%) в 20%-ной уксусной кислоте и последующим добавлением горячего раствора к раствору цитрата лития; pH раствора регулировали добавлением LiOH. Катодный потенциал в начале электролиза составлял $\sim -1,6$ В (норм. водород. электрод), а затем несколько возрастал и оставался равным примерно -2 В. Плотность тока на катоде колебалась от 0,0027 до 0,0162 А/см². Продолжительность опытов — от 6 до 20 часов. Содержание Eu контролировалось при помощи изотопов Eu^{152} и Eu^{154} . По окончании электролиза ртутная фаза отделялась и обрабатывалась сначала водой, затем разбавленной HNO_3 . В оптимальных условиях в амальгаму переходило 99,9% Eu. Из раствора осаждали оксалаты, затем их прокачивали до окислов. Количество Eu определялось по активности.

Рябчиков с сотрудниками¹³⁶ усовершенствовали метод электролитического восстановления иттербия в присутствии цитрат-ионов. Ими были найдены оптимальные условия для проведения этого процесса: pH 6,0; температура 5°, отношение $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{K}_3\text{Cit} = 1 : 2$, плотность тока 0,05 А/см², концентрация Yb в исходном растворе 2,0%. Разработанная методика рекомендована для окончательной очистки препаратов иттербия от следов соседних элементов.

Как установил Чанг¹³⁷, при электролизе растворов, содержащих смесь нитратов Sm, Eu и Gd с 8-оксихинолин-5-сульфоновой

(«оксинсульфоновой») кислотой, в присутствии уксусной кислоты, при 12 V и 0,02 А/см² в течение 12 часов, образуется осадок состава $\text{H}_2[\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{NOSO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, окрашенный в зеленовато-желтый цвет и нерастворимый в обычных органических растворителях. Спектрофотометрически в осадке обнаруживается 1—2% Sm; фильтрат же не содержит Eu.

Ашар¹³⁸⁻¹⁴⁰ предложил новый — «сухой» метод разделения РЗЭ, который заключается в следующем. При нагревании окислов РЗЭ состава M_2O_3 с углем в вакууме происходит возгонка окислов, в основном элементов, способных переходить в двухвалентное состояние — Sm, Eu и Yb (в виде MO), имеющих повышенное давление пара.

Для выделения Yb смесь окислов спрессовывают с 20—30% графита и нагревают в графитовом тигле в индукционной печи. При 1400° и давлении $<10^{-3}$ мм рт. ст. через 3 часа на охлаждаемом водой конденсаторе из тантала осаждается YbO с небольшой примесью угля. Трехкратным повторением процесса количественно разделяется смесь, состоящая из Yb (52%) и Lu (48%). При более высокой температуре (~1550°) разделение происходит не столь успешно.

При нагревании YbO до 1250° и давлении $<10^{-4}$ мм рт. ст. в танталовом тигле, без добавления восстановителя, на конденсаторе из вольфрама оседает чистый металлический иттербий в виде блестящего налета.

Для отделения Sm и Eu от других РЗЭ иттриевой подгруппы смесь окислов с углем нагревают в колонке с тремя графитовыми тарелками, температура которых изменяется от 1100 до 1600°. Осадок на первой тарелке состоит почти целиком из SmO, загрязненного следами окислов Eu, Yb и Dy. На второй тарелке находится SmO, со значительной примесью Yb и следовыми количествами EuO, на третьей — YbO с примесью EuO. Очистку концентрата SmO производят повторной возгонкой. Для получения металлического Sm выделенный продукт нагревают в вакууме (давление 10^{-4} мм рт. ст.) до 1300—1400°. Чистую EuO из смеси с окислами Sm и Gd получают нагреванием исходной смеси с углем до 1300° в течение 4 часов; возгоняется 80% Eu без примеси посторонних окислов.

2. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ

Четырехвалентный церий дает с аммонийной солью оксинсульфоновой кислоты растворимый в воде комплекс¹⁴¹. Этим свойством церия пользуются для отделения его от лантана. Оксинсульфоновую кислоту нейтрализуют избытком аммиака, разбавляют водой и приливают к раствору смеси нитратов Ce^{3+} и La. Полученный раствор обрабатывают при 55° смесью кислорода с аммиаком, причем Ce^{3+} очень легко окисляется до Ce^{4+} . Через несколько часов окисление заканчивается; к раствору добавляют Na_2CO_3 . Выпадает осадок карбоната лантана, церий же остается в фильтрате.

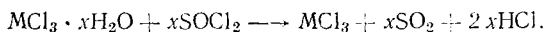
Мисуми¹⁴²⁻¹⁴⁴ разработал метод отделения празеодима, основанный на его способности окисляться до четырехвалентного состояния при электролизе в расплаве.

Оксид празеодима, содержащую примесь неодима, переводят в гидроксид сплавлением с КОН, содержащим определенное количество воды. Далее расплав подвергается (при 360°) электролизу в Ni-тигле. Анодом служит тигель, а катодом — платиновая проволока. При электролитическом окислении образуется черный осадок окислов празеодима $\text{PrO}_{1,83}$ — $\text{PrO}_{1,94}$ * и небольшое количество гидратированной окиси неодима; чистота высших окислов празеодима выше 95%. Повторением процесса можно получить еще более богатый продукт.

* Имеются в виду суммарные формулы смеси $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{PrO}_2$ с преобладанием последнего.

МЕТОД ОСНОВАННЫЙ НА РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТИ ДЕГИДРАТАЦИЙ ХЛОРИДОВ

Фриман и Смит¹⁴⁵ нашли эффективный способ получения безводных хлоридов РЗЭ кипячением с тионилхлоридом:



Фриман опубликовал¹⁴⁶ сообщение об опытах по разделению смесей хлоридов РЗЭ на основе различной скорости их дегидратации при помощи тионилхлорида.

Смесь равных количеств Nd_2O_3 и Dy_2O_3 растворяли в соляной кислоте. Полученный раствор хлоридов нагревали в присутствии тионилхлорида, причем часть хлоридов дегидратировалась; затем смесь сильно нагревали в атмосфере аргона. Хлориды, оставшиеся гидратированными, превращались при нагревании в оксихлориды, не растворимые в воде; безводные же хлориды извлекались водой. В водорастворимой фракции было найдено 70% Nd и 30% Dy, в осадке 38% Nd и 62% Dy. Сам автор описанного метода не считает его перспективным.

МАГНИТНЫЙ МЕТОД

Как показали Ноддак и Вихт¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, при перемещении раствора смеси РЗЭ перпендикулярно магнитным силовым линиям происходит фракционирование ионов в соответствии с величинами их магнитных моментов. Более парамагнитные ионы перемещаются в область большей напряженности поля, менее парамагнитные и диамагнитные — в область меньшей напряженности. Раствор смеси РЗЭ помещают в кювету, снабженную капиллярами для ввода и вывода раствора. К дну кюветы припаяна Pt-проволочка, нагреваемая электричеством; это обеспечивает циркуляцию раствора за счет конвекции. Кювету помещают между полюсами электромагнита, время его действия — около получаса. Эффективность разделения зависит от скорости циркуляции раствора в сосуде, степени неоднородности и напряженности магнитного поля, продолжительности опыта и исходной концентрации раствора РЗЭ.

Разработан метод отделения Y от тяжелых РЗЭ, который более эффективен, чем метод дробной кристаллизации и дробного осаждения. Основной недостаток метода — невозможность работать с большими количествами вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проверка в производственных условиях описанных в литературе многочисленных методов разделения показала, что только немногие из них заслуживают внимания. Видимо, наиболее рациональны схемы разделения, представляющие собой комбинацию различных методов, в которых максимально используются все положительные стороны отдельных методов. Рябчиковым, Сенявиным и Складенко^{2,3} разработана подробная схема переработки редкоземельного сырья с целью выделения из природной смеси всех индивидуальных РЗЭ.

Совершенно обязательно предварительное разделение смеси на цериевую и иттриевую подгруппы, даже если сырьем служили минералы неполного состава, в которых преобладала лишь одна из подгрупп.

Несомненно, легче обстоит дело с разделением цериевой подгруппы ввиду того, что ряд элементов, входящих в ее состав (церий, самарий и европий) обладают ярко выраженной переменной валентностью. Кроме того, разделение этой подгруппы облегчается тем, что в природном сырье отсутствует прометий. Указанные обстоятельства делают возможным для выделения индивидуальных элементов этой подгруппы применять чисто химические методы. Естественно при последовательном выделении элементов целесообразно первоначально удалить из сме-

си наиболее распространенные — церий и лантан. Переводом церия в четырехвалентное состояние его без особого труда отделяют от соседних элементов. Благодаря этой операции масса исходного материала уменьшается примерно на $\frac{2}{3}$. Из оставшейся смеси выделяют лантан методом кристаллизации или основным осаждением при помощи аммиака. После этого электрохимическими методами выделяют, а затем и разделяют Eu и Sm.

Самые большие трудности представляет разделение смеси празеодима и неодима. Метод кристаллизации здесь мало эффективен; более перспективен перевод празеодима в высшую валентность. При необходимости получения индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты применяется доочистка ионообменным и экстракционными методами.

Иттриевая подгруппа представляет значительно большие трудности для разделения, чем цериевая по ряду причин. Во-первых, по количеству входящих в нее элементов она более многочисленна, во-вторых, элементы, входящие в нее обладают большей близостью свойств, чем цериевые элементы, в-третьих, природное сырье значительно перегружено иттрием, элементом, формально не относящимся к этой группе элементов, но всегда сопровождающим их в природе. Старые методы разделения — кристаллизация и дробное осаждение, даже при учете новых, улучшающих их приемов, в данном случае мало приемлемы.

В первую очередь из смеси следует выделять всю основную массу иттрия. Это можно быстро сделать обработкой исходной смеси рассчитанным количеством комплексообразующего агента (комплексон III) и последовательным осаждением элементов, не вошедших в комплекс. При такой операции не только выделяется основная масса иттрия, но и оставшиеся элементы делятся на мелкие подгруппы, что значительно облегчает разделение смеси на отдельные компоненты. Дальнейший процесс целесообразно вести ионообменным методом. Из последней фракции наиболее тяжелых элементов иттербий выделяется электрохимическим методом. Применение этого метода значительно улучшает выход также очень важного в практическом отношении тулия.

Теперь, когда многочисленная армия ученых обеспечена достаточным количеством препаратов индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты, можно надеяться, что исследования физических и химических свойств этой большой и интересной группы элементов будут развиваться значительно быстрее, чем это было до сих пор. Эти исследования помогут расширить область практического использования РЗЭ в народном хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Усп. хим., 24, 260 (1955).
2. Редкоземельные элементы. Сб. статей. Изд. АН СССР, 1958.
3. Д. И. Рябчиков, М. М. Сеньявин, Ю. С. Скляренко, Доклад на 2-ой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Изд. Гл. управл. по использованию атомной энергии при СМ СССР, М., 1959, стр. 75.
4. Е. А. Терентьева, Усп. хим., 26, 1007 (1957).
5. Г. П. Кожемяко, Р. В. Котляров, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 29, 392.
6. Н. С. Вагина, Ж. неорг. хим., 2, 1522 (1957).
7. L. Gordon, K. Shaver, Analyt. Chem., 25, 784 (1953).
8. O. Hilaal, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 273, 241 (1953).
9. B. Weaver, Analyt. Chem., 26, 479 (1954).
10. R. Vickery, J. Chem. Soc., 1955, 2360.
11. Г. Виртс, Ж. анал. хим., 9, 299 (1954).
12. J. Marsh, J. Chem. Soc., 1955, 335.
13. J. Müller, Dissert. Techn. H., Hannover, 1953, стр. 95.
14. W. Fischer, J. Müller, K. Niemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 282, № 1—6, 63 (1955).
15. J. Marsh, J. Chem. Soc., 1955, 451.
16. G. Brunisholz, Helv. chim. acta, 38, 455 (1955).
17. G. Brunisholz, E. Vescovi, M. Loretan, там же, 38, 1186 (1955).
18. G. Brunisholz, там же, 38, 1654 (1955).

19. G. Brunisholz, там же, **41**, 188, 195; 460 (1958).
20. G. Brunisholz, *Chimia*, **11**, № 4, 97 (1957).
21. B. Weaver, *Analyt. Chem.*, **26**, № 3, 476 (1954).
22. J. Freeman, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **7**, № 3, 286 (1958).
23. R. Jayarama, D. Sarma, Bh. Raghava Rao, *Ztschr. analyt. Chem.*, **160**, № 6, 26 (1958).
24. R. Hall, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2409.
25. Н. Н. Миронов, А. И. Односеевцев, *ЖОХ*, **26**, 960 (1956).
26. Н. Н. Миронов, А. И. Односеевцев, *Ж. неорг. хим.*, **2**, 2208 (1957).
27. F. Trombe, F. Gaume-Mahn, *J. rech. Centre nat. rech. scient.*, 1956, № 35, 113.
28. O. Hilal, *Ztschr. anorgan. and allg. Chem.*, **275**, № 4—5, 278 (1954).
29. Z. Hagiwara, *Technol. Repts Tohoku Univ.*, **17**, 58 (1953); **18**, 16 (1953); **19**, 73 (1954); **20**, 77 (1955).
30. Z. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **56**, 146; **56**, 217; **56**, 566 (1953); **57**, 266 (1954); **59**, 1378 (1956).
31. S. Misumi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **74**, 681 (1953).
32. Р. В. Котляров, Г. П. Кожемяко, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 34, 208.
33. H. Willard, S. T'Sai Ju, *Anal. Chem.*, **25**, 1754 (1953).
34. K. Kimura, H. Matsume, J. Suzuki, *Japan Analyst*, **6**, 719 (1957).
35. Д. И. Рябчиков, Н. С. Вагина, *Ж. неорг. хим.*, **2**, 2109 (1957).
36. Н. С. Вагина, там же, **3**, 1366 (1958).
37. В. И. Кузнецов, *Усп. хим.*, **23**, 654 (1954).
38. В. Н. Полянский, Сб. тр. Моск. вец. металлургич. ин-та, 1955, вып. I, 143.
39. В. М. Вдовенко, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 145 (1958).
40. В. М. Вдовенко, *Ж. анал. хим.*, **12**, 593 (1957).
41. D. Dyrssen, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **8**, 291 (1958).
42. R. Bock, K. Meyer, *Chem., Ind. Tech.*, **25** (3), 141 (1953).
43. B. Weaver, F. Kappelman, A. Torp, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, (16), 3942 (1953).
44. W. Fischer, G. Braune, *Angew. Chemie*, **66**, № 12, 185, 317.
45. W. Fischer, K. Niemann, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **282**, 96 (1956).
46. В. М. Клинаев, М. М. Сенявин, Сб. Применение меченых атомов в аналит. химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 118.
47. Яо Кэ-минь, Цзан Тао-ши, Чжун Хуань-бан, Кэсюэ тунбао, 1957, № 24, 760.
48. Лян Шу-цюань, Е-да-фа, Кэсюэ тунбао, 1958, № 3, 87.
49. Z. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **56**, 659 (1953).
50. Z. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **57**, 266 (1954).
51. А. В. Николаев, А. В. Сорокина, А. С. Масленникова, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 160 (1958).
52. J. Bochinski, *Iowa State Coll. J. Sci.*, **29**, 390 (1955).
53. D. Scargill, K. Alcock, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 304 (1957).
54. D. Peppard, там же, **4**, 326 (1957).
55. В. Ержабек, А. К. Лаврухина, *Ж. неорг. химии*, **3**, 1703 (1958).
56. П. Н. Паткин, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 34, 212.
57. D. Peppard, *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953).
58. В. В. Фоми, Р. Е. Картушова, Т. И. Руденко, *Ж. неорг. химии*, **3**, 2117 (1958).
59. C. Blake, C. Baes, K. Brown, *Industr. Eng. Chem.*, **50**, 1763 (1958).
60. D. Peppard, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 334 (1957).
61. D. Peppard, там же, **4**, 371 (1957).
62. G. Braune, *Ztschr. Vereines Dtsch. Ingr.*, **96**, № 26, 916 (1954).
63. T. Keenan, J. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2184 (1954).
64. D. Dyrssen, *Svensk. kem. tidskr.*, **68**, 212 (1956).
65. D. Dyrssen, *Acta chem. scand.*, **10**, 241 (1956).
66. D. Dyrssen, *Svensk. kem. tidskr.*, **66**, 234 (1954).
67. P. Radhakrishna, *Analyt. chim. acta*, **8**, 140 (1953).
68. E. Huffman, *Am. pat.* 2636044; 1104, 1953.
69. L. Mazza, M. Gotelli, *Ann. chimica*, **45**, 781 (1955).
70. E. Lazzarini, R. Somigliana, *Energia nucl.*, **5**, № 3, 199 (1958).
71. F. Spedding, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2545 (1954).
72. F. Spedding, J. Powell, там же, **76**, 2550 (1954).
73. Д. И. Рябчиков, в сб. Хроматографическое разделение ионов, ИЛ, М., 1949.
74. F. Trombe, J. Lories, *C. r.*, **236**, 1567 (1953).
75. F. Trombe, J. Lories, *C. r.*, **236**, 1670 (1953).
76. J. Cunningham, M. Sizeland, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **1**, 163 (1955).
77. A. Almasy, *Acta Chem. Acad. sci hung.*, **10**, 303 (1956).
78. D. Stewart, J. Faris, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **3**, 64 (1956).
79. G. Choppin, R. Silva, там же, **3**, 153 (1956).
80. H. Smith, D. Hoffman, там же, **3**, 243 (1956).
81. D. Stewart, там же, **4**, № 2, 131 (1957).
82. W. Mayers, E. Freiling, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5647 (1953).
83. J. Lories, D. Carminati, *C. r.*, **237**, 1328 (1953).

84. L. Holleck, L. Hartinger, *Angew. Chem.*, **66**, 586 (1954).
85. L. Holleck, L. Hartinger, там же, **68**, 411 (1956).
86. L. Holleck, L. Hartinger, там же, **68**, 412 (1956).
87. З. Ф. Андреева, О. И. Рождественская, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1958, вып. 34, 226.
88. E. Wheelwright, F. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2529 (1953).
89. J. Achard, *C. r.*, **241**, 800 (1955).
90. N. Torp, *Chem. a Ind.*, **1956**, 1320.
91. J. Loriers, *C. r.*, **240**, 1537; **242**, 261 (1956).
92. J. Loriers, J. Quesney, *C. r.*, **239**, 1643 (1954).
93. J. Loriers, C. Lenoir, *C. r.*, **247**, 468 (1958).
94. F. Spedding, J. Powell, E. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 612 (1954).
95. F. Spedding, J. Powell, E. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2557 (1954).
96. Д. И. Мартыненко, Диссертация, МГУ, 1959.
97. G. Brunisholz, *Helv. Chim. acta*, **40**, 2004 (1957).
98. G. Brunisholz, *Chimia*, **12**, № 6, 180 (1958).
99. L. Wolf, J. Massone, *Chem. Tech.*, **10**, 290, 591 (1958).
100. W. Noddack, G. Oertel, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 1216 (1957).
101. В. Ноддак, Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, М., 1959.
102. W. Noddack, *Chem. Tech.*, **10**, 586 (1958).
103. L. Wolf, J. Massone, *J. prakt. Chem.*, **3**, 178 (1956).
104. L. Wolf, J. Massone, там же, **4**, 14, 21 (1957).
105. L. Wolf, J. Massone, там же, **5**, 288 (1958).
106. L. Wolf, *Chem. Tech.*, **10**, 590 (1958).
107. R. James, W. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1984 (1954).
108. J. Okabe, *Bull. Electrotech. Lab.*, **19**, 801 (1955).
109. R. Vickery, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 260.
110. R. Vickery, там же, **1955**, 2360.
111. W. Nervik, *J. Phys. Chem.*, **59**, 690 (1955).
112. А. А. Поздняков, *Ж. анал. хим.*, **11**, 566, (1956).
113. Б. К. Преображенский, О. М. Лилова и др., *Ж. неорг. хим.*, **2**, 1164 (1957).
114. Б. К. Преображенский, О. М. Лилова и др., *Ж. неорг. хим.*, **3**, 2131 (1958).
115. E. Freiling, L. Bunney, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1021 (1954).
116. L. Wish, E. Freiling, L. Bunney, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3441 (1954).
117. E. Freiling, L. Bunney, *Phys. Rev.*, **96**, 102 (1954).
118. E. Freiling, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2067 (1955).
119. L. Bunney, E. Freiling, *Nuclonics*, **15**, 81 (1957).
120. E. Freiling, *Phys. Chem.*, **61**, 543 (1957).
121. D. Stewart, *Analyt. Chem.*, **27**, 1279 (1955).
122. А. К. Лаврухина, Труды Комиссии по аналитической химии, **9**, 179 (1958).
123. G. Duyckaerts, J. Fuger, *Analyt. chim. acta*, **14**, 243 (1956).
124. M. Lederer, *Nature*, **176**, 462 (1955).
125. M. Lederer, *C. r.*, **236**, 1557 (1953).
126. M. Lederer, *Analyt. chim. acta*, **15**, 46 (1956).
127. M. Lederer, там же, **15**, 122 (1956).
128. M. Lederer, там же, **12**, 142 (1955).
129. M. Lederer, *C. r.*, **236**, 200 (1953).
130. M. Lederer, *Analyt. chim. acta*, **11**, 145 (1954).
131. M. Lederer, *J. Chromatogr.*, **1**, 86 (1958).
132. Th. Moeller, E. Gulyas, R. Marshall, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **9**, 82 (1958).
133. K. Clusius, E. Ramirez, *Helv. chim. acta*, **36**, 1160 (1953).
134. E. Onstott, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2129 (1955).
135. E. Onstott, там же, **78**, 2070 (1956).
136. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Складенко, Н. С. Строганова, *Ж. неорг. хим.*, **1**, 1954 (1956).
137. Tiao Hsü-Chang, *J. Chinese, Chem. Soc., Ser. II*, **3**, 23 (1956).
138. J. Achard, *C. r.*, **244**, 2497 (1957).
139. J. Achard, *C. r.*, **244**, 3059 (1957).
140. J. Achard, *C. r.*, **245**, 1064 (1957).
141. Tiao Hsü-Chang, *J. Chinese, Chem. Soc., Ser. II*, **2**, 63 (1955).
142. S. Misumi, *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec.*, **75**, 202 (1954).
143. S. Misumi, там же, **75**, 1189 (1954).
144. S. Misumi, *Japan Analyst*, **4**, 549 (1955).
145. J. Freeman, M. Smith, *J. Inorg. Nucl. and Chem.*, **7**, 224 (1958).
146. J. Freeman, там же, **7**, 286 (1958).
147. W. Noddack, E. Wicht, *Ztschr. Elektrochem.*, **56**, 893 (1952).
148. W. Noddack, E. Wicht, *Chem. Technik*, **7**, 3 (1955).
149. W. Noddack, I. Noddack, E. Wicht, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 77 (1958).