

546.65 : 546.66 : 546.631

**ОСНОВНЫЕ ХЛОРИДЫ И ГИДРООКИСИ ЭЛЕМЕНТОВ
ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ И ЛАНТАНОИДОВ**

[*Н. В. Аксельруд*]

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	800
II. Методы изучения основных солей и гидроокисей	801
III. Обзор работ по кривым титрования растворов солей редкоземельных элементов	804
IV. Изучение гетерогенных систем типа $M^{n+}—OH^-—Cl^-—H_2O$	806
V. Основные свойства гидроокисей	815

I. ВВЕДЕНИЕ

Основные соли и гидроокиси металлов играют большую роль в химической технологии и химическом анализе. На различии основных свойств гидроокисей редкоземельных элементов был построен ряд технологических процессов их фракционированного разделения. Изучение гетерогенных систем типа $M^{n+}—OH^-—Cl^-—H_2O$, содержащих в твердой фазе трудно растворимые основные соли или гидроокиси, позволяет выявлять новые свойства этих систем.

Исследования зависимости состава и свойств твердых фаз от состава раствора и условий осаждения показали, что системы с различными металлами ведут себя по-разному. Так, например, резко отлично ведут себя системы с цинком¹, индием² и, в особенности, с кадмием³, по сравнению с редкоземельными элементами (РЗЭ)⁴.

Зависимость состава и свойств основных солей и гидроокисей металлов от концентрации аниона (хлора) показывает возможность применять гидроокиси или основные хлориды цинка и кадмия в качестве осадителей РЗЭ в процессе их разделения с использованием этих гидроокисей не только в качестве осадителей, но и в качестве «разделителей» и носителей.

Раствор хлорида такого металла может быть использован в качестве элюента при разделении РЗЭ. При этом роль тонкого регулятора pH в таких системах может выполнять индифферентный электролит ($NaCl$). Это открывает новые возможности в технологии разделения РЗЭ. Представляет поэтому интерес подытожить результаты работ по изучению основных солей и гидроокисей РЗЭ, имея в виду их состав и свойства в зависимости от условий образования.

Прежние обзоры^{5, 6} касались главным образом основных свойств РЗЭ и в них сопоставлялись различные ряды относительной основности. Обобщения авторов этих обзоров базировались на теоретических соображениях и экспериментальных работах только по потенциометрическому титрованию растворов солей щелочами и на некоторых preparативных работах.

II. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ И ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрение методов, применяющихся для изучения основных солей и гидроокисей металлов, мы здесь ограничиваем только теми, которыми пользуются для исследования соединений, образующихся при осаждении из растворов солей. В задачу изучения основных солей и гидроокисей входит определение состава твердой фазы в зависимости от условий осаждения (концентраций, температуры, продолжительности выдерживания системы и др.) и свойств этих соединений (произведения растворимости, растворимости, термодинамических характеристик, кристаллических и оптических свойств и др.). Для их изучения применяются различные методы. Методы изучения основных солей и гидроокисей целесообразно разделить на две группы.

Первая группа включает методы, позволяющие определять только состав соединений.

Состав осаждающейся твердой фазы можно определить следующими методами: а) препаративно-аналитическим⁷⁻¹⁰, заключающимся в выделении твердой фазы в чистом виде с последующим химическим анализом препарата или в анализе отфильтрованного продукта с учетом количества и состава содержащегося в нем маточного раствора; б) физико-химического анализа, основанного на изучении зависимости свойства системы от ее состава. Для определения состава твердой фазы используются следующие свойства: растворимость^{8, 11}, pH раствора¹¹, электропроводность^{11, 12, 13}, светопоглощение (турбидиметрия)^{13, 14}, кажущиеся объемы осадков^{11, 15}, тепловые эффекты реакций образования этих соединений^{11, 16-20}. Кроме того, используются методы Шрейнемакерса^{7, 21-23} и четвертого компонента^{24, 25}, в) электрометрическими, к которым относятся кондуктометрическое титрование^{26, 27}, электропроводность²⁸⁻³¹, полярография и потенциометрия; г) к прочим методам следует отнести ацидометрическое титрование (осаждение при постоянном pH)³²⁻³⁷, изобарическую дегидратацию³⁸, термографию^{22, 39}.

Вторая группа объединяет следующие методы, посредством которых можно определить не только состав, но и свойства соединений, в частности, произведения растворимости: а) электрометрические методы (потенциометрия и полярография), б) методы, применяемые для идентификации, установления кристаллической структуры, гомогенности и некоторых других свойств.

Часто для более полной характеристики исследуемых соединений комбинируют два или несколько методов. Рассмотрим более подробно методы второй группы.

1. Электрометрические методы

A. Потенциометрия

Почти все методы определения важнейшей характеристики трудно-растворимых основных солей и гидроокисей — произведения растворимости, связаны с измерением pH растворов. Самым же надежным и точным методом определения pH растворов является потенциометрический.

Потенциометрическое титрование позволяет определить pH начала образования осадка, количество щелочи, необходимое для полного осаждения, а также pH начала образования гидроксоксоли⁴⁰⁻⁴².

Многие исследователи используют данные о величинах pH в момент начала образования осадков при добавлении щелочи к растворам солей

для расчета произведения растворимости гидроокисей металлов, хотя часто бывает неизвестен состав образовавшегося соединения⁴⁰⁻⁴⁵.

Метод определения произведения активностей (Па) гидроокисей металлов по данным pH как функции концентрации соли металла, основанный на связи между pH и Па и активностями ионов металла в равновесной гетерогенной системе, применили Аксельруд и Фиалков⁴⁶.

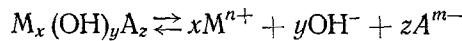
$$\text{pH} = \frac{1}{n} \lg \frac{\text{Па}}{K_w [M^{n+}] \gamma_m^{n+}} \quad (1)$$

Для определения Па готовят ряд растворов солей различных концентраций. В эти растворы добавляют гидроокись того же металла и взбалтывают до достижения равновесия, после чего измеряют pH и концентрацию ионов металла в растворах. По этим данным вычисляют произведения растворимости (Пр). Графической экстраполяцией lg Пр к нулевой концентрации находят lg Па.

Этот метод применил Коренман⁴⁷ для определения Па гидроокиси свинца.

Аналогичным методом пользовались Файткнхт с сотрудниками⁴⁸⁻⁵¹.

Определение состава и произведения активностей основных солей и гидроокисей по изменению pH как функции активности простой соли в растворе гетерогенной системы. В равновесной гетерогенной системе раствор — осадок основной соли часть растворенного осадка диссоциирует по реакции



Заменяя a_{OH} в выражении для произведения активности на $\frac{K_w}{a_H}$, логарифмируя это выражение и решая его относительно pH, получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{y} \lg \text{Па} - \frac{x}{y} \lg a_m - \frac{z}{y} \lg a_A - \lg K_w \quad (2)$$

Если в растворе нет других солей, то для соли состава $M_a A_b$ имеем

$$C_{M^{n+}} = a C_{\text{соли}} \quad (3)$$

$$C_{A^{m-}} = b C_{\text{соли}} \quad (4)$$

Заменяя в уравнении (2) активности ионов произведением концентрации соли из уравнений (3) и (4) на средний коэффициент активности соли γ_{\pm} , получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{y} \lg \text{Па} - \lg K_w - \frac{1}{y} \lg a^x b^z - \frac{x+z}{y} \lg C_{\text{соли}} \gamma_{\pm} \quad (5)$$

Поскольку первые три члена правой части уравнения (5) постоянные величины, то, определив pH растворов при нескольких концентрациях соли и построив график pH — $\lg a_{\text{соли}}$, можно по тангенсу угла наклона получающейся прямой и уравнению $nx = y + mz$, вытекающему из электроненейтральности молекул, определить x , y и z как наименьшие целочисленные значения.

Часто состав основной соли выражают формулой $xM(OH)_n \cdot yM_a A_b$; в таком случае уравнение (5) принимает вид:

$$\text{pH} = \frac{1}{nx} \lg \text{Па} - \lg K_w - \frac{1}{nx} \lg a^{(x+ay)} b^y - \frac{x+ay+bz}{nx} C_{\text{соли}} \gamma_{\pm} \quad (6)$$

Доброхотов⁵² применил этот метод для изучения систем с сульфатами двухвалентных металлов. Для основной соли состава $xM(OH)_2 \cdot yMSO_4$, в соответствии с уравнением (6), он пользовался уравнением:

$$pH = \frac{1}{2x} \lg \Pi_a - \lg K_w - \frac{x+2y}{2x} \lg C_{\text{соли}} \gamma_{\pm} \quad (7)$$

По существу аналогичный метод для изучения гидроокисей и основных солей применили Ротинян и Хейфец⁵²⁻⁵⁴. Они пользовались уравнением, связывающим изобарный потенциал образования труднорастворимого соединения с pH активностью соли в растворах:

$$pH = \frac{\Delta Z_{\text{o.c.}}^0}{2,3 nRT} - \lg K_w - \frac{1}{nx} \lg a^{(x+ay)} b^{by} + \frac{x+ay+by}{nx} \lg C_{\text{соли}} \gamma_{\pm} \quad (8)$$

где $\Delta Z_{\text{o.c.}}^0$ — изменение изобарного потенциала процесса диссоциации основной соли.

Соответственно для того случая, когда в твердой фазе находится гидроокись, имеем:

$$pH = \frac{\Delta Z_r^0}{2,3 nRT} - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg C_{\text{соли}} \gamma_{\pm} \quad (9)$$

Описанные варианты потенциометрического метода имеют существенные ограничения применимости. Они могут быть использованы только для электролита МА. Кроме того, исследуемые растворы должны содержать только одну изучаемую соль и не должны содержать никаких других электролитов. К тому же расчеты по уравнениям (5), (7), (8) и (9) можно производить только при очень низких концентрациях растворов, для которых справедливо правило ионной силы.

Метод определения трех переменных. Аксельруд и Спиваковский⁵⁵ разработали потенциометрический метод изучения основных солей и гидроокисей металлов, заключающийся в определении активностей всех трех ионов, входящих в состав основной соли.

В уравнении (2) три переменных — активности ионов металла, водорода и анионов. При постоянстве состава твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, это уравнение описывает плоскость с определенным наклоном к координатным осям $\lg a_M$, $\lg a_A$ и pH. Изменение состава изменяет наклон плоскости.

Полный дифференциал уравнения (2) в частных производных дает

$$\left(x \frac{\partial \lg a_M}{\partial pH} + z \frac{\partial \lg a_A}{\partial pH} + y \right) d \text{pH} + \left(x \frac{\partial \lg a_M}{\partial \lg a_A} + y \frac{\partial \text{pH}}{\partial \lg a_A} + z \right) d \lg a_A + \\ + \left(x + y \frac{\partial \text{pH}}{\partial \lg a_M} + z \frac{\partial \lg a_A}{\partial \lg a_M} \right) d \lg a_M = 0 \quad (10)$$

Для нахождения состава осадка необходимо найти наклон плоскости, описанной уравнением (2). Этот наклон легко определить, если принять одну из переменных величин за постоянную, т. е. найти наклон линии пересечения этой плоскости с плоскостью, перпендикулярной к одной из координатных осей.

Если принять $\lg a_A$ за постоянную величину, то уравнение (10) примет вид

$$\left(x \frac{\partial \lg a_M}{\partial \text{pH}} + y \right) d \text{pH} + \left(x + y \frac{\partial \text{pH}}{\partial \lg a_M} \right) d \lg a_M = 0 \quad (11)$$

откуда

$$\left[\frac{\partial \lg a_M}{\partial \text{pH}} \right]_{a_A} = -\frac{y}{x} \quad (12)$$

Аналогично, принимая за постоянную $\lg a_M$ или pH, можно показать, что

$$\left[\frac{\partial \lg a_A}{\partial \text{pH}} \right]_{a_M} = -\frac{y}{z} \quad (13) \quad \text{или} \quad \left[\frac{\partial \lg a_A}{\partial \lg a_M} \right]_{\text{pH}} = -\frac{x}{z} \quad (14)$$

Любое из уравнений (12), (13) и (14) дает возможность найти x , y , и z , так как эти величины связаны между собой уравнением $nx = y + mz$.

Описанная методика применима для изучения систем в широком интервале концентраций солей, в присутствии больших концентраций некоторых других солей с общим анионом. Измеряя активность ионов через определенные промежутки времени и определяя по этим данным состав и произведения активностей, можно изучать старение осадков во времени. Кентен⁵⁶⁻⁵⁹ применил этот метод определения активностей трех ионов, входящих в состав основной соли, при изучении гетерогенных систем.

Б. Полярография

Коваленко^{45, 60, 61} применил полярографический метод для установления начала осаждения гидроокиси или основной соли в процессе потенциометрического титрования. По pH осаждения и составу раствора вычислялись произведения растворимости.

2. Методы, применяемые для идентификации, установления кристаллической структуры, гомогенности и некоторых других свойств

Изучение основных солей и гидроокисей часто производится не одним, а несколькими методами.

В нашу задачу не входит сколько-нибудь подробное рассмотрение этих методов, поэтому мы ограничимся лишь перечислением наиболее часто встречающихся: рентгенографическое исследование структуры^{36, 39, 62-81}; кристаллооптические исследования^{13, 80, 82, 83}; электронно-микроскопические исследования⁸³⁻⁸⁵; абсорбционная спектроскопия²⁹, в том числе инфракрасная спектроскопия⁸⁶, флуоресцентный анализ⁶⁷, магнитный анализ^{72, 83}; определение удельной поверхности⁷⁹; изучение каталитических свойств⁸⁷.

III. ОБЗОР РАБОТ ПО КРИВЫМ ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Потенциометрическое титрование растворов солей РЗЭ щелочами проводили многие исследователи.

Гильдебранд⁸⁸ нашел, что из растворов солей хлоридов празеодима и неодима осаждение начинается при pH, близких к 7, а из соответствующих нитратных растворов — при pH около 4. Позже Бриттон⁴⁰ показал, что эта разница связана с каталитическим восстановлением иона NO_3^- на водородном электроде.

Бриттон⁴⁰ произвел титрование (с водородным электродом) 0,01 M растворов хлоридов церия, празеодима, неодима, самария, иттрия и нитратов лантана и неодима. Он показал, что в то время как лантан начинает осаждаться при pH 8,35, остальные РЗЭ дают осадки в срав-

нительно узкой области рН между 7,41 и 6,78. Несмотря на малое различие рН начала осаждения было установлено уменьшение основности в ряду La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y. В своей шкале относительной основности металлов Бриттон поместил РЗЭ между магнием, двухвалентным марганцем и двухвалентным никелем⁸⁹.

Садолин⁹⁰ произвел серию потенциометрических титрований растворов солей лантана едким натром. Осаждение начиналось при рН 8,4.

Стерба-Бем и Мелихар⁹¹ нашли, что при титровании 0,1 M раствора ацетата скандия едким кали осадок начинает выпадать при рН 6,1.

Боульс и Партидж⁹², применяя стеклянный электрод, произвели титрование ~0,1 M растворов сульфатов лантана, церия, празеодима, неодима, иттербия и тория и хлоридов лантана и неодима едким натром при 25°. Они показали, что из сульфатных растворов осаждение происходит при несколько низших значениях рН, чем из хлоридных растворов.

Ока⁹³ произвел подобное титрование 0,05 M растворов нитратов лантана, церия и иттрия; порядок осаждения был тот же, что и у других авторов.

Моллер и Кремерс⁴³ подвергли потенциометрическому титрованию ~0,1 M растворы нитратов, сульфатов и ацетатов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tu, Yb, Lu и Y. Из их данных следует, что в основном наблюдается снижение рН осаждения в ряду РЗЭ. Как правило, рН осаждения в процессе титрования растет в ряду: сульфаты, нитраты, ацетаты. Более высокое значение рН осаждения для ацетатов было

ТАБЛИЦА 1

Значения рН начала осаждения основных солей и гидроокисей РЗЭ

Элементы	рН начала осаждения				
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	ClO ₄ ⁻
La	7,61 ⁹² 7,41 ⁴³	8,03 ⁹²	8,35 ⁴⁰ 8,71 ⁹³ 7,82 ⁴³	7,93 ⁴³	8,76 ⁹⁵ 8,10
		7,41 ⁴⁰	8,1 ⁹³ 7,6 ⁴³	7,77 ⁴³	
Ce	7,07 ⁹² 7,35 ⁴³	7,05 ⁴⁰	7,35 ⁴³	7,66 ⁴³	7,40
		7,40 ⁹²	7,00 ⁴³ 7,31 ⁴³	7,59 ⁴³	7,6 ⁹⁵ 7,3
Pr	6,98 ⁹² 7,17 ⁴³	6,83 ⁴⁰	6,92 ⁴³	7,40 ⁴⁰	7,57 ⁹⁵ 7,13
			6,82 ⁴³	7,18 ⁴³	6,91
Nd	6,73 ⁹² 6,95 ⁴³	6,78 ⁴⁰	6,83 ⁴³	7,10 ⁴³	7,45 ⁹⁵ 6,81
			6,95 ⁴³		6,61
Sm	6,70 ⁴³	6,78 ⁴⁰	7,39 ⁹³ 6,95 ⁴³	6,83 ⁴³	7,57 ⁹⁵ 6,81
			6,76 ⁴³	6,59 ⁴³	
Eu	6,68 ⁴³		6,40 ⁴³	6,53 ⁴³	
			6,30 ⁴³	6,50 ⁴³	7,30 6,45 ⁹⁵
Gd	6,75 ⁴³		6,30 ⁴³	6,46 ⁴³	6,45
			6,1 ⁹²		
Y	6,83 ⁴³				
Er	6,50 ⁴³				
Tu	6,21 ⁴³				
Yb	6,16 ⁹² 6,18 ⁴³				
Lu	6,18 ⁴³				
Sc					

объяснено тенденцией ацетат-иона образовывать комплексы с ионами РЗЭ, вследствие чего снижается активность последних. Низкое значение pH осаждения из сульфатных растворов приписано коагулирующему действию двухзарядного иона на промежуточные коллоидные растворы.

Иванов-Эмин и Остроумов⁹⁴ показали, что основные соединения скандия осаждаются в пределах pH 4,8—5,5. Это подтвердил Виккери¹⁴ методом турбидиметрического титрования.

Ермоленко⁹⁵ произвел потенциометрическое титрование 0,01 M растворов перхлоратов La, Nd, Sm, Y, Gd и Yb, 0,1 M раствором едкого натра. И в данном случае наблюдалось снижение pH осаждения в ряду РЗЭ.

Имеющиеся значения pH начала осаждения гидроокисей или основных солей, полученные методом потенциометрического титрования, приведены в табл. 1.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ТИПА M^{n+} — OH^- — Cl^- — H_2O

Для изучения гетерогенных систем типа M^{n+} — OH^- — Cl^- — H_2O , а следовательно, для установления состава, условий образования и произведения активностей основных солей и гидроокисей металлов был разработан вариант потенциометрического метода⁵⁵. Этим методом «определения трех переменных» были изучены системы M^{n+} — OH^- — Cl^- — H_2O с металлами подгруппы скандия и лантаноидов. Кроме этого метода, при изучении некоторых систем применялся также метод растворимости¹¹ (системы с церием⁹⁶, лантаном и иттрием⁴).

При применении метода определения трех переменных необходимо уметь определять активность ионов металла, аниона и гидроксила. Определение двух последних активностей в системах с хлорид-анионом не представляет затруднений. Значительно сложнее обстоит дело с определением активностей ионов металлов.

Редкоземельные металлы не образуют обратимых электродов. Даже те металлы, которые дают амальгамы, не могут быть использованы для потенциометрических измерений, так как при погружении в водные растворы они не образуют обратимых по ионам металла электродов. Поэтому был найден расчетный путь оценки активности ионов металла в растворах, содержащих MCl_3 и NaCl ⁹⁷.

Для вычисления средних коэффициентов активностей хлоридов редкоземельных элементов в растворах смеси электролитов с хлоридом натрия надо знать средние коэффициенты активностей хлоридов этих металлов в водных растворах солей в отсутствие других электролитов (γ_{\pm})₀, а также концентрацию ионов металла (C_m) и концентрацию и активность хлорид-ионов в изучаемом растворе. Искомый средний коэффициент активности хлорида (γ_{\pm})_x вычисляют по уравнению

$$(\lg \gamma_{\pm})_x = \lg (\gamma_{\pm})_0 + k [\lg (C_m)_0 - \lg (C_m)_x] \quad (15)$$

где коэффициент k для изучаемых систем равен 0,05.

Зная средний коэффициент активности хлорида (γ_{\pm})_x и коэффициент активности хлорид-иона ($\gamma_- = \frac{a_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{Cl}^-}}$), вычисляют коэффициент активности иона металла

$$\gamma_+ = \frac{\gamma_{\pm}^{1+n}}{\gamma_-^n} \quad (16)$$

Ниже приведены некоторые результаты, полученные при изучении конкретных систем.

1. Состав основных хлоридов

Основные хлориды редкоземельных элементов имеют состав преимущественно $M(OH)_2Cl$ и $M(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$ ^{4, 96, 98—101}. Кроме этих соединений, были также найдены основные хлориды и другого состава. Так, например, иттрий и диспрозий образуют в свежеприготовленных системах соединения $M(OH)_{1,75}Cl_{1,25}$ ^{4, 99}, церий образует основной хлорид $Ce(OH)_{2,33}Cl_{0,67}$, а празеодим — $Pr(OH)_{2,66}Cl_{0,34}$.

Тананаев и Левина¹⁰² добавлением $NaOH$ к раствору $Nd_2(SO_4)_3$ осаждали основные соли преимущественно состава $Nd_2(OH)_4SO_4$. Сопоставление результатов по составу основных хлоридов, полученных при изучении гетерогенных равновесий в системах $M^{n+}—OH^-—Cl^-—H_2O$, приводит к следующему заключению.

Состав осадка зависит от активности иона металла и хлорид-иона и продолжительности выдерживания системы. Во всех случаях, когда в системах к определенному моменту времени отмечалось образование двух или более осадков, тот из них, состав которого был ближе к гидроокиси, образовывался при более низких значениях активностей ионов.

Из данных по зависимости состава основных солей от активностей иона металла и хлорид-иона следует, что уменьшение активностей этих ионов приводит к образованию основной соли, по составу близкой к гидроокиси, или к образованию гидроокиси.

Эти данные соответствуют высказанным нами ранее⁵⁵ теоретическим соображениям по поводу порядка осаждения основных солей и гидроокисей.

Изменение концентрации ионов по-разному влияет на состав твердой фазы. Изменение концентрации одного из ионов существенно влияет не только на активность данного иона, но также и на активность остальных ионов. А это, в свою очередь, отражается на составе выпадающей основной соли и, следовательно, на pH осаждения.

Состав осадка зависит также от его возраста, т. е. от времени, прошедшего с момента его образования. Во время старения осадков могут протекать два процесса: изменение состава осадков и их рекристаллизация. Оба процесса приводят к получению более прочных осадков с большими изменениями изобарных потенциалов.

Общей тенденцией изменения состава осадков основных хлоридов РЗЭ в процессе старения является относительное увеличение содержания гидроксильных ионов в осадке вплоть до превращения этих осадков в гидроокиси.

Единственным исключением, обнаруженным нами, является превращение свежеосажденной гидроокиси иттрия через 125 суток в $Y(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$, что может быть объяснено большей прочностью этой основной соли по сравнению с свежеосажденной гидроокисью.

2. pH осаждения основных хлоридов и гидроокисей

Одной из важнейших характеристик изучаемых гетерогенных равновесий является значение величин pH растворов. Равновесные величины pH растворов определяются природой ионов, их активностями, составом и состоянием растворов и осадков.

Зависимость pH растворов гетерогенных систем от этих факторов выражается уравнением (2):

$$pH = \frac{1}{y} \lg \frac{\text{Па}}{K_w^y a_M^x a_A^z}$$

Из этого уравнения видно, что при наличии в осадке основной соли увеличение активностей иона металла и аниона должно приводить к уменьшению pH, что подтверждается всеми полученными нами экспериментальными данными^{4, 96, 98–101}.

Если же рассматривать зависимость pH не от активностей, а от концентраций ионов, то картина получается иная. Эта зависимость может

быть представлена уравнением, вытекающим из приведенного выше:

$$\text{pH} = \frac{1}{y} \left(\lg \frac{\Pi a}{K_w^y C_M^x C_A^z} - \lg \gamma_M^x \gamma_A^z \right) \quad (17)$$

Из этого уравнения видно, что повышение концентраций ионов металла и аниона должно приводить к снижению pH. Но одновременно с изменением состава раствора происходит изменение коэффициентов активностей ионов. Поэтому невозможно предсказать знак и величину изменения pH с изменением состава равновесного с осадком раствора, если не известна зависимость коэффициентов активности ионов от состава раствора.

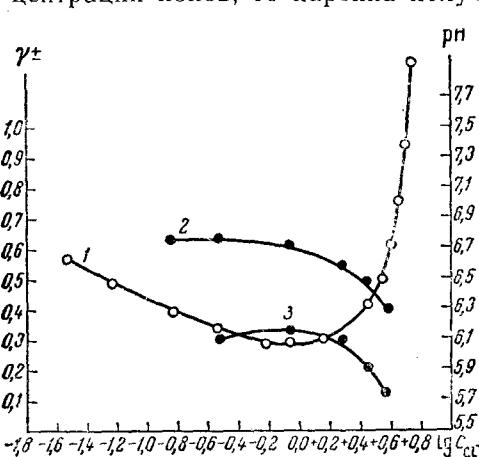
Влияние природы аниона на pH осаждения гидроокисей металлов исследовалось нами ранее¹⁰³. Было показано, что хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы вли-

Рис. 1. Зависимость $(\gamma_{\pm})_{YCl_3}$ и pH равновесной гетерогенной системы от $\lg C_{Cl^-}$. 1 — зависимость γ_{\pm} от $\lg C_{Cl^-}$; 2 и 3 — зависимости pH от $\lg C_{Cl^-}$ соответственно для свежеприготовленной системы и через 30 суток выдерживания

яют на pH осаждения гидроокиси цинка (при осаждении из разбавленных растворов) постольку, поскольку они влияют на активную концентрацию ионов цинка. Если же осаждаются основные соли, влияние концентрации аниона на pH, помимо действия его на активность ионов металла, обусловлено также тем, что этот анион входит в состав осадка.

Так как была обнаружена зависимость, позволяющая оценить величину среднего коэффициента активности хлорида в смеси с хлоридом натрия, мы можем проследить за возможным изменением pH при изменении состава растворов в системах с редкоземельными элементами. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость среднего коэффициента активности хлорида иттрия от логарифма концентрации хлора (рис. 1, кривая 1). Из рис. 1 видно, что до концентрации хлора, близкой к 1 г-ион/l, происходит некоторое уменьшение γ_{\pm} . Однако дальнейшее повышение концентрации YCl_3 сопровождается везким увеличением γ_{\pm} . В соответствии с упомянутым выше правилом⁹⁷, при постоянной концентрации YCl_3 , но при увеличении концентрации хлорида натрия в смеси, коэффициент активности YCl_3 также должен начинать возрастать, когда концентрация хлорид-ионов в растворе станет больше 1 г-ион/l.

Увеличение концентрации NaCl при постоянной концентрации YCl_3 должно приводить к увеличению активности хлорид-ионов в растворе, в соответствии с кривой 2 рис. 1, т. е. к уменьшению pH равновесного раствора. Однако при концентрациях хлорид-ионов меньше 1 г-ион/l, увеличение концентрации хлора сопровождается уменьшением актив-



ности ионов иттрия. Уменьшение же активности ионов иттрия должно приводить к некоторому повышению рН. Таким образом, повышение концентрации хлорид-ионов до 1 г-ион/л влияет на рН одновременно в противоположных направлениях: повышение активности хлорид-ионов снижает рН, а параллельное падение активности ионов иттрия повышает рН. Влияние каждого из этих факторов зависит от состава осадка. Чем ближе состав осадка к гидроокиси, тем меньше снижение рН при повышении активности хлорид-ионов, а это приводит к более заметному влиянию снижения активности иттрия на повышение рН.

При концентрациях хлорид-ионов выше 1 г-ион/л происходит одновременное увеличение активности как ионов хлора, так и ионов иттрия. Поэтому, начиная с этой концентрации хлорид-ионов, увеличение концентрации NaCl должно приводить к резкому снижению рН растворов. Это подтверждается кривыми 2 и 3 рис. 1. Кривые показывают зависимость рН равновесных растворов от концентрации хлорид-ионов при концентрации YCl_3 в растворе, равной 0,05 M. Кривая 2 соответствует содержанию в твердой фазе основного хлорида состава $Y(OH)_{1,75} \cdot Cl_{1,25}$, кривая 3 — содержанию в осадке $Y(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$. В обоих случаях падение рН происходит при $C_{Cl^-} > 1$ г-ион/л. В случае кривой 2 при $C_{Cl^-} < 1$ г-ион/л происходит компенсация эффектов уменьшения рН при увеличении концентрации хлорид-ионов и повышение рН за счет одновременного снижения активности ионов иттрия. В случае же кривой 3, где состав осадка стал ближе к гидроокиси, компенсация уже не полная, и на кривой появляется максимум.

Аналогичная зависимость рН растворов от концентрации хлорид-ионов наблюдается и для систем с другими РЗЭ.

Часто приходится вычислять рН растворов гетерогенных систем по заданным концентрациям компонентов растворов. С использованием приведенных выше соображений выведено уравнение для подсчета рН в таких системах¹⁰⁴.

В процессе выдерживания систем (старения) состав осадков изменяется, основные соли переходят в другие, стоящие ближе по своему составу к гидроокиси, или переходят в гидроокись; кроме того, осадки во времени упрочняются, что приводит к снижению рН растворов. Величина снижения рН через данный промежуток времени при постоянной температуре зависит от концентрации хлорида металла. Рост концентрации хлорида приводит к уменьшению этого снижения.

Исключением из этого правила снижения рН растворов гетерогенных систем во времени является поведение систем с относительно концентрированными растворами, в частности изученная нами система цинка¹.

Сопоставление данных по изучению систем $M^{n+}-OH^- - Cl^- - H_2O$ с РЗЭ указывает на большое сходство свойств этих систем и на их закономерное изменение. Так, рН гетерогенных систем в подгруппе скандия растет, а в группе лантаноидов несколько снижается с ростом порядкового номера элемента. Представляет интерес проследить за изменением значений рН растворов, равновесных с осадками, по мере увеличения заряда ядра атома для систем с одинаковыми активностями ионов

Таблица 2

Средние разности (ΔpH) растворов гетерогенных систем между соседними РЗЭ при одинаковых активностях

Элементы	ΔpH	Элементы	ΔpH
Sc—Y	-2,23	Eu—Gd	0,13
Y—La	-1,35	Gd—Tb	0,07
La—Ce	0,42	Tb—Dy	0,04
Ce—Pr	0,25	Dy—Ho	0,05
Pr—Nd	0,17	Ho—Er	0,01
Sm—Eu	0,13		

металла и хлора. В табл. 2 приведены средние разности значений рН растворов в свежеприготовленных гетерогенных системах ($\Delta \text{рН}$) для соседних в ряду редкоземельных элементов.

Как видно из приведенных данных, рН растворов гетерогенных систем в подгруппе скандия растет, а в группе лантаноидов падает. $\Delta \text{рН}$ в подгруппе скандия уменьшается. Причем $\Delta \text{рН Sc—Y}$ значительно больше, чем $\Delta \text{рН Y—La}$. Это указывает на то, что при рН осаждения основных солей и гидроокисей иттрий стоит ближе к лантану, чем к скандию.

$\Delta \text{рН}$ между соседними лантаноидами при переходе от легких к тяжелым металлам снижается. Из этого следует, что в этом ряду не только снижаются основные свойства гидроокисей, но и разности этих свойств также уменьшаются с ростом порядкового номера.

3. Произведения активностей и изобарные потенциалы образования основных хлоридов и гидроокисей редкоземельных элементов

Основные хлориды и гидроокиси РЗЭ, осаждающиеся из водных растворов солей, труднорастворимы. Поэтому одной из основных характеристик этих соединений является произведение их активностей.

В табл. 3 приведены произведения активностей основных хлоридов и гидроокисей РЗЭ. По значениям произведений активностей и по табличным данным для изобарных потенциалов образования ионов РЗЭ, гидроксил- и хлорид-ионов вычислены и также включены в эту таблицу изобарные потенциалы образования этих соединений из элементов.

Для сравнения в табл. 4 приведены значения произведений активностей гидроокисей РЗЭ и имеющиеся в литературе величины произведений растворимости.

В табл. 4 включены также произведения растворимости гидроокисей лантана, иттрия, лютения и скандия, оцененные Латимером¹⁰⁵ из имеющихся электрохимических данных.

Зависимость произведения активностей от концентраций и активностей ионов в растворе. Произведения активностей основных хлоридов и гидроокисей металлов часто зависят от активности хлорид-ионов. Эта зависимость главным образом относится к свежеприготовленным осадкам. Так, Па почти всех основных хлоридов редкоземельных элементов, образующихся в свежеприготовленных системах состава $M(OH)_2Cl$, и соединения с большим содержанием хлора зависят от активности ионов хлора. Причем эта зависимость $\lg Pa = f(\lg a_{Cl^-})$, как правило, линейная (табл. 4).

В некоторых случаях Па соединений, по составу близких к гидроокиси $[M(OH)_{2,5}Cl_{0,5}]$ и даже самой гидроокиси, также зависят от активности хлорид-ионов. Хотя эти соединения находятся в выдержаных системах, сами осадки такого состава, по-видимому, существуют непродолжительное время, в особенности это относится к гидроокисям скандия, голмия, которые образовались через 33 и 50 суток после приготовления. Па состарившихся осадков от активности хлорид-ионов не зависит. По-видимому, концентрация ионов в растворе влияет на скорость изменения осадка и на структуру. После упрочнения осадков во времени эта зависимость уменьшается и, наконец, Па перестает зависеть от активности хлорид-ионов. Так, например, Па_{но(ОН)₂} суточного возраста зависит от активности хлорид-ионов в соответствии с уравнением $\lg Pa = -26,18 - 0,66 \lg a_{Cl^-}$, а Па_{но(ОН)₂} 150 суточного возраста уже не зависит от активности хлорид-ионов.

ТАБЛИЦА 3

Произведения активностей и стандартные изобарные потенциалы образования основных хлоридов и гидроокисей РЗЭ

Соединение	Возраст осадка	Па	$-\Delta Z^{\circ}=2,3 RT \lg \text{Па, ккал/моль}$	$-\Delta Z_{298}^0 \text{ ккал/моль}$
1	2	3	4	5
$\text{Sc(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-22,09+0,71\lg a_{\text{Cl}^-})}$	30,05—0,95 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	280,25—0,95 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Sc(OH)}_2\text{Cl}$	200 суток	$2,19 \cdot 10^{-22}$	29,55	279,75
$\text{Sc(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	То же	$6,76 \cdot 10^{-27}$	35,70	289,02
Sc(OH)_3	»	$2,00 \cdot 10^{-30}$	40,52	296,98
$\text{Y(OH)}_{1,75}\text{Cl}_{1,25}$	5 минут	$10^{(-15,11+1,29\lg a_{\text{Cl}^-})}$	20,61—1,76 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	289,64—1,76 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Y(OH)}_2\text{Cl}$	30 суток	$10^{(-16,44+1\lg a_{\text{Cl}^-})}$	22,43—1,36 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	293,03—1,36 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Y(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	100 »	$10^{(-22,02+0,57\lg a_{\text{Cl}^-})}$	30,04—0,78 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	303,76—0,78 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Y(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	125 »	$4,0 \cdot 10^{-22}$	29,20	303,92
Y(OH)_3	5 минут	$6,8 \cdot 10^{-24}$	31,61	308,47
Y(OH)_3	125 суток	$3,2 \cdot 10^{-25}$	33,42	310,28
$\text{La(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$2,57 \cdot 10^{-15}$	19,90	299,30
$\text{La(OH)}_2\text{Cl}$	40 суток	$2,0 \cdot 10^{-15}$	20,05	299,45
$\text{La(OH)}_2\text{Cl}$	65 суток	$4,4 \cdot 10^{-16}$	20,96	300,36
$\text{La(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	То же	$4,3 \cdot 10^{-19}$	25,06	308,65
La(OH)_3	166 суток	$2,0 \cdot 10^{-22}$	29,60	15,25
$\text{Ce(OH)}_{2,33}\text{Cl}_{0,67}$	5 минут	$2,0 \cdot 10^{-18}$	24,15	8,5,
Ce(OH)_3	То же	$6,3 \cdot 10^{-22}$	28,92	313,18
$\text{Pr(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$1,02 \cdot 10^{-16}$	21,81	298,01
$\text{Pr(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	100 суток	$5,49 \cdot 10^{-20}$	26,28	306,20
$\text{Pr(OH)}_{2,66}\text{Cl}_{0,34}$	5 минут	$2,51 \cdot 10^{-21}$	28,10	308,63
Pr(OH)_3	100 суток	$8,32 \cdot 10^{-23}$	30,12	313,17
$\text{Nd(OH)}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$	5 минут	$10^{(-12,92+1,41\lg a_{\text{Cl}^-})}$	17,63—1,91 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	284,49—1,91 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Nd(OH)}_2\text{Cl}$	То же	$2,0 \cdot 10^{-17}$	22,78	296,78
Nd(OH)_3	30 суток	$10^{(-23,32-0,88\lg a_{\text{Cl}^-})}$	31,82+1,20 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	312,77+1,20 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
Nd(OH)_3	110 суток	$1,3 \cdot 10^{-24}$	32,61	313,56
Nd(OH)_3	120 суток	$1,3 \cdot 10^{-24}$	32,61	313,56
$\text{Sm(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-17,12+0,84\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,36—1,14 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	296,86—1,14 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
Sm(OH)_3	33 суток	$10^{(-25,64-0,97\lg a_{\text{Cl}^-})}$	34,98+1,32 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	314,73+1,32 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Eu(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-17,48+1,02\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,85—1,39 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	296,85—1,39 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Eu(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	50 суток	$10^{(-21,63+0,52\lg a_{\text{Cl}^-})}$	29,51—0,71 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	305,63—0,71 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
Eu(OH)_3	150 суток	$2,88 \cdot 10^{-27}$	36,21	315,48
$\text{Gd(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-17,32+0,56\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,63—0,76 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	295,93—0,97 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Gd(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	200 суток	$7,6 \cdot 10^{-24}$	31,54	305,77
Gd(OH)_3	То же	$1,3 \cdot 10^{-27}$	36,67	314,03
$\text{Tb(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-17,17+0,94\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,42—1,28 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	295,32—1,28 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Tb(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	То же	$5,25 \cdot 10^{-22}$	29,03	304,05
$\text{Tb(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	50 суток	$5,75 \cdot 10^{-23}$	30,34	305,36
Tb(OH)_3	То же	$1,62 \cdot 10^{-26}$	35,48	313,34
Tb(OH)_3	150 суток	$4,90 \cdot 10^{-27}$	35,89	314,04
$\text{Dy(OH)}_{1,75}\text{Cl}_{1,25}$	5 минут	$1,0 \cdot 10^{-15}$	20,46	286,59
$\text{Dy(OH)}_2\text{Cl}$	То же	$10^{(-17,64+0,71\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,93—0,97 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	292,23—0,97 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Dy(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	»	$5,0 \cdot 10^{-22}$	29,3	300,10
Dy(OH)_3	50 суток	$1,3 \cdot 10^{-26}$	35,33	309,28
$\text{Ho(OH)}_2\text{Cl}$	5 минут	$10^{(-17,43-1,05\lg a_{\text{Cl}^-})}$	23,78—1,43 $\lg a_{\text{Cl}^-}$	290,68—1,43 $\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{Ho(OH)}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$	50 суток	$6,92 \cdot 10^{-28}$	30,23	300,25

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

1	2	3	4	5
Ho(OH) ₃	50 суток	$10^{(-26,18-0,66 \lg a_{\text{Cl}})}$	$35,72 + 0,90 \lg a_{\text{Cl}}$	$308,87 + 0,90 \lg a_{\text{Cl}}$
Ho(OH) ₃	150 »	$2,82 \cdot 10^{-27}$	36,25	309,40
Er(OH) ₂ Cl	5 минут	$10^{(-17,60+0,70 \lg a_{\text{Cl}})}$	$24,01 - 0,95 \lg a_{\text{Cl}}$	$289,37 - 0,95 \lg a_{\text{Cl}}$
Er(OH) _{2,5} Cl _{0,5}	50 суток	$1,3 \cdot 10^{-22}$	29,86	298,34
Er(OH) _{2,5} Cl _{0,5}	290 суток	$7,62 \cdot 10^{-23}$	30,17	298,64
Er(OH) ₃	»	$2,69 \cdot 10^{-27}$	36,14	307,86
Yb(OH) ₂ Cl	5 минут	$10^{(-17,74+1,01 \lg a_{\text{Cl}})}$	$24,20 - 1,38 \lg a_{\text{Cl}}$	$281,04 - 1,38 \lg a_{\text{Cl}}$
Yb(OH) _{2,5} Cl _{0,5}	50 суток	$7,9 \cdot 10^{-23}$	30,15	296,63
Yb(OH) ₃	275 суток	$2,29 \cdot 10^{-27}$	36,34	305,89
Lu(OH) ₂ Cl	5 минут	$10^{(-17,99+1,16 \lg a_{\text{Cl}})}$	$24,54 - 1,58 \lg a_{\text{Cl}}$	$280,49 - 1,58 \lg a_{\text{Cl}}$
Lu(OH) _{2,5} Cl _{0,5}	50 суток	$10^{(-22,89+0,34 \lg a_{\text{Cl}})}$	$31,23 - 0,46 \lg a_{\text{Cl}}$	$288,51 - 0,46 \lg a_{\text{Cl}}$
Lu(OH) ₃	100 суток	$2,23 \cdot 10^{-27}$	36,36	305,11
Lu(OH) ₃	150 суток	$1,02 \cdot 10^{-27}$	36,82	306,57

ТАБЛИЦА 4

Произведения растворимости гидроокисей редкоземельных элементов

Гидроокись	<i>t</i> , °C	Произведение растворимости	Ссылки на литературу	Гидроокись	<i>t</i> , °C	Произведение растворимости	Ссылки на литературу
La (OH) ₂	18	$1,2 \cdot 10^{-19}$	90	Eu (OH) ₃	25	$3,4 \cdot 10^{-22}$	43
	18	$1,1 \cdot 10^{-21}$	90		25	$0,9 \cdot 10^{-23}$	110
	25	$0,9 \cdot 10^{-21}$	106		25	$2,9 \cdot 10^{-27}$	172
	25	$4,3 \cdot 10^{-19}$	93, 107		25	$2,1 \cdot 10^{-22} *$	43
	25	$1,0 \cdot 10^{-19}$	43		25	$1,8 \cdot 10^{-23}$	110
	25	$1,0 \cdot 10^{-20}$	105		25	$1,3 \cdot 10^{-27} *$	**
	18	$6,0 \cdot 10^{-20}$	44		25	$4,9 \cdot 10^{-27} *$	172
	18	$5,0 \cdot 10^{-21}$	44		25	$5,2 \cdot 10^{-22}$	93, 107
	18	$5,5 \cdot 10^{-22}$	44		25	$8,1 \cdot 10^{-23}$	43
	25	$1,7 \cdot 10^{-19}$	110		25	$1,0 \cdot 10^{-24}$	105
Ce (OH) ₃	18	$9,1 \cdot 10^{-23}$	44		25	$1,2 \cdot 10^{-24}$	44
	25	$2,5 \cdot 10^{-23}$	109		25	$1,6 \cdot 10^{-23}$	110
	25	$3,0 \cdot 10^{-22}$	108		25	$3,0 \cdot 10^{-25}$	108
	25	$2,0 \cdot 10^{-22} *$	4		25	$3,2 \cdot 10^{-25} *$	4
	25	$0,8 \cdot 10^{-20}$	93, 107		25	$1,3 \cdot 10^{-26} *$	99
	25	$1,5 \cdot 10^{-20}$	43		25	$2,8 \cdot 10^{-27} *$	172
	18	$1,3 \cdot 10^{-23}$	44		25	$1,3 \cdot 10^{-23}$	43
	25	$3,98 \cdot 10^{-25}$	109		25	$4,4 \cdot 10^{-24}$	110
	25	$6,3 \cdot 10^{-22}$	96		25	$2,7 \cdot 10^{-27} *$	101
	25	$2,7 \cdot 10^{-20}$	43		25	$3,3 \cdot 10^{-24}$	43
Pr (OH) ₃	18	$6,4 \cdot 10^{-24}$	44		25	$2,9 \cdot 10^{-24}$	43
	18	$7,1 \cdot 10^{-24}$	44		25	$2,5 \cdot 10^{-24}$	110
	25	$6,7 \cdot 10^{-22}$	110		25	$2,29 \cdot 10^{-27} *$	101
	25	$8,32 \cdot 10^{-23}$	**		25	$2,5 \cdot 10^{-24}$	43
	25	$1,9 \cdot 10^{-21}$	43		25	$1,0 \cdot 10^{-25}$	105
Nd (OH) ₃	18	$5,3 \cdot 10^{-24}$	44		25	$1,9 \cdot 10^{-24}$	110
	18	$1,2 \cdot 10^{-24}$	44		25	$1,0 \cdot 10^{-27} *$	**
	25	$3,2 \cdot 10^{-22}$	110		25	$1,0 \cdot 10^{-28}$	105
	25	$5,5 \cdot 10^{-24}$	108		25	$2,0 \cdot 10^{-30} *$	**
	25	$1,3 \cdot 10^{-24} *$	**		18	$1,9 \cdot 10^{-48}$	44
Sm (OH) ₃	25	$6,8 \cdot 10^{-22}$	43				
	18	$2,1 \cdot 10^{-24}$	44				
	25	$8,4 \cdot 10^{-23}$	110				
	25	$1,3 \cdot 10^{-24}$	108				
	25	$1,3 \cdot 10^{-26} *$	98				

* Гидроокись, выдержанная в течение 100–150 суток.

** Па, по нашим данным.

Изменение Па основных солей и гидроокисей в процессе старения. Ранее отмечалось, что в процессе старения (выдерживания систем во времени) состав основных хлоридов претерпевает изменения. Эти изменения протекают в сторону роста отрицательного изобарного потенциала соединений, т. е.

уменьшаются произведения $-lg\text{Pa}$ активностей. Причем это падение значений произведений активностей и соответственно рост изобарных потенциалов происходит скачкообразно в связи с изменением состава соединений (табл. 4).

Рассмотрение зависимости произведений активностей основных солей и гидроокисей РЗЭ от возраста этих осадков позволяет утверждать, что в тех случаях, когда состав осадка оставался во времени постоянным, наблюдалось систематическое уменьшение его произведения активностей. Так, например, произведение активностей $\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl}$ изменялось от $2,6 \cdot 10^{-15}$ для свежеосажденного осадка до $4,4 \cdot 10^{-16}$ через 65 суток. В системе с лютением через 100 суток образовалась гидроокись с $\text{Pa}=2,23 \cdot 10^{-27}$, а через 150 суток для этого же соединения Па составляло $1,02 \cdot 10^{-27}$. Из этих примеров следует, что в отличие от скачкообразного изменения Па при старении систем, когда происходит изменение состава осадков, изменение Па осадков при их старении без изменения состава протекает монотонно.

Зависимость Па и ΔZ° основных хлоридов и гидроокисей редкоземельных элементов от порядкового номера. Сопоставление величин произведений активностей основных солей и гидроокисей указывает на большое сходство соединений РЗЭ одного и того же типа и на их закономерное изменение.

На рис. 2 приведены зависимости $lg\text{Pa}$ основных хлоридов и гидроокисей элементов подгруппы скандия и лантаноидов от порядкового номера элемента. На этом же рисунке приведена также зависимость ионных радиусов 111 этих элементов от порядкового номера.

Аналогичная зависимость наблюдается для изобарных потенциалов образования ионов, основных хлоридов и гидроокисей РЗЭ (рис. 3).

Значения $lg\text{Pa}$ и ΔZ° соединений $\text{M}(\text{OH})_2\text{Cl}$ приведены для свежеприготовленных осадков, а аналогичные значения соединений $\text{M}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ и $\text{M}(\text{OH})_3$ — для осадков, выдержаных соответственно 50 и 150 суток.

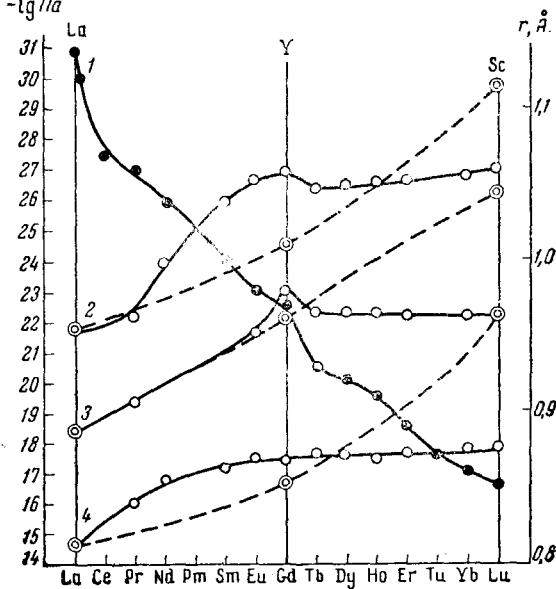


Рис. 2. Зависимость $lg\text{Pa}$ гидроокисей основных солей элементов подгруппы скандия (пунктир) и лантаноидов (сплошная линия) от порядкового номера элемента. 1 — зависимость ионных радиусов от порядкового номера; 2, 3 и 4 — зависимость $lg\text{Pa}$ от порядкового номера соответственно для соединений $\text{M}(\text{OH})_3$, $\text{M}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ и $\text{M}(\text{OH})_2\text{Cl}$

Из рисунков видно, что если для подгруппы скандия наблюдается почти линейный рост ΔZ° соответствующих основных хлоридов и гидроокисей от скандия до лантана, то для лантаноидов эта зависимость ΔZ° от порядкового номера обратная. С ростом порядкового номера эти величины падают. На кривых обнаруживается характерный изгиб у гадолиния; изгиб расстет от основных хлоридов типа $M(OH)_2Cl$ до гидроокисей.

Немонотонность изменения ряда свойств соединений лантаноидов известна. Уилройт, Спелдинг и Шварценбах¹¹² обнаружили такой же характерный изгиб на кривой зависимости констант нестойкости комплексов лантаноидов с этилендиаминтетрауксусной кислотой от порядкового номера элемента. Этот изгиб также приходится на гадолиний. Он был истолкован как уменьшение координационного числа, начиная от гадолиния, вследствие уменьшения ионных радиусов (стерический фактор). Это могло служить объяснением, когда речь шла о соединениях, в которых аддендами являются сложные большие частицы, занимающие несколько координационных мест. Но этим трудно объяснить такое изменение свойств основных солей и гидроокисей.

Описанное явление может быть объяснено, аналогично тому как объясняют причину вторичной периодичности. Немонотонность изменения свойств химических соединений элементов в группах периодической системы ставится в зависимость от усиливающегося влияния накапливающихся d - и f -электронов на связи, образуемые p - и, в особенности, s -электронами¹¹³.

Рис. 3. Зависимость ΔZ_{298}° соединений элементов подгруппы скандия (пунктир) и лантаноидов (сплошная линия) от порядкового номера. 1, 2, 3 и 4 — зависимость ΔZ_{298}° от порядкового номера соответственно для $M(OH)_3$, $M(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$, M^{3+} и $M(OH)_2Cl$

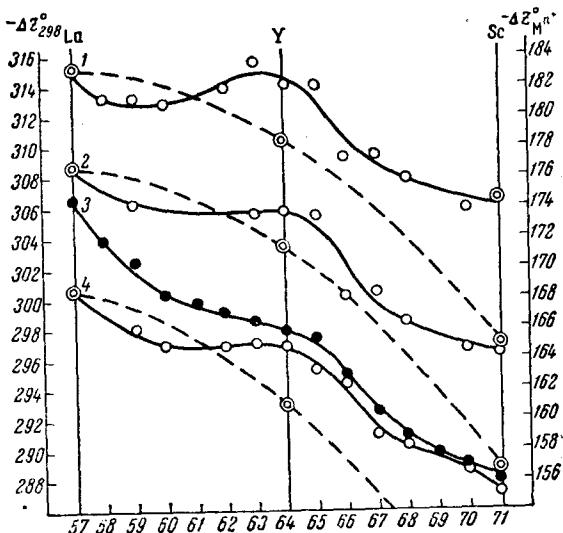
координационного числа, начиная от гадолиния, вследствие уменьшения ионных радиусов (стериический фактор). Это могло служить объяснением, когда речь шла о соединениях, в которых аддендами являются сложные большие частицы, занимающие несколько координационных мест. Но этим трудно объяснить такое изменение свойств основных солей и гидроокисей.

Описанное явление может быть объяснено, аналогично тому как объясняют причину вторичной периодичности. Немонотонность изменения свойств химических соединений элементов в группах периодической системы ставится в зависимость от усиливающегося влияния накапливающихся d - и f -электронов на связи, образуемые p - и, в особенности, s -электронами¹¹³.

Накопление 4 f -электронов и появление 5 d -электронов у гадолиния оказывается на связях, образуемых 6 s^2 -электронами.

V. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРООКИСЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редкоземельные элементы дают наиболее основные окислы (гидроокиси) из всех трехвалентных элементов¹¹⁴⁻¹¹⁶. Более основные окислы элементы этой группы могут образовать только в двухвалентном¹¹⁶, а менее основные — в четырехвалентном состоянии.



Доказательством относительно высокой основности окислов этих металлов являются легкость, с которой эти окислы (даже сильно прокаленные, кроме скандия) растворяются в кислотах^{116, 117}, растворах солей аммония с выделением аммиака^{117–121}, и поглощение атмосферной двуокиси углерода^{117, 122}. К этому можно добавить сравнительно высокие значения рН осаждения гидроокисей^{4, 96, 98, 99, 101}. Гидроокиси являются настолько сильными основаниями, что это делает невозможным определение РЗЭ электрометрическим титрованием едким натром¹²³, в особенности элементов цериевой подгруппы.

Высокие электродные потенциалы РЗЭ¹²⁴, тенденция свободных РЗЭ выделять водород из воды¹⁰⁵, высокие теплоты растворения окислов РЗЭ в кислотах^{125–129} и сравнительно высокие температуры, требующиеся для термического разрушения кислородсодержащих солей^{130–132}, подтверждают высокие основные свойства этих элементов.

Тот факт, что такие соединения, как сульфины¹³³, цианиды¹³³, азиды^{134–136}, карбиды^{137–139} и нитриды¹³⁷ РЗЭ подвергаются быстрому гидролизу, указывает на меньшую основность этих элементов, чем щелочноземельных элементов.

Несмотря на такие сильные основные свойства гидроокисей РЗЭ, они обладают также и некоторыми кислотными свойствами. Кислотные свойства проявляются в особенности у тех гидроокисей, которые в этом ряду обладают менее основными свойствами. Это относится главным образом к скандию. Так, водная гидроокись скандия растворяется в концентрированных растворах едкого кали. Из таких растворов были выделены кристаллы $K_2HScO_5 \cdot 6H_2O$ или $K_2[Sc(OH)_5 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$ ^{14, 91}.

Гидроокись иттрия, хотя и растворяется в растворах едкого кали, но такие растворы немедленно разлагаются с выделением кристаллической гидроокиси иттрия⁹¹.

Сплавлением гидроокиси лантана с карбонатом натрия или лития был получен легко гидролизующийся $Na_2La_4O_7$ ¹⁴⁰. Несмотря на то, что Замбонини и Коробби¹⁴¹ подвергли сомнению возможность получения таких соединений, Вандер и Шапиро¹⁴² сообщили некоторые подтверждения амфотерных свойств неодима и празеодима.

При сплавлении гидроокисей других РЗЭ со щелочами получаются различные соединения. Бек¹⁴³ получил при сплавлении окиси дидима с едким кали соединения состава $KNdO_2$ и $KPr(OH)_4$. Зинтл и Марковец¹⁴⁴ получили $NaLaO_2$ сплавлением окислов при 500°. Было сообщено также о продуктах взаимодействия окисей и карбонатов магния, кальция, стронция и бария с РЗЭ при ~1500°¹⁴⁵.

Несмотря на наличие некоторых кислотных свойств у гидроокисей РЗЭ, следует заключить, что они имеют характерные высокоосновные свойства. Основные свойства гидроокисей характеризуются прочностью связи, которой гидроксильные ионы удерживаются ионами металла. Мерой этой прочности связи может служить изменение изобарного потенциала процесса диссоциации гидроокиси ($\Delta Z^\circ = -RT \ln \text{Pa}$).

Работа процесса отделения гидроксильного иона от гидроокиси может быть вычислена из данных кулоновского и поляризационного взаимодействия с учетом энергии решетки гидроокиси и гидратации ионов.

Основные свойства гидроокисей до некоторой степени определяют способность элементов с большей или меньшей легкостью переходить в ионы, гидролизовать соли в водных растворах, разрушаться при нагревании.

Поскольку растворимость окислов и гидроокисей металлов в воде и степень их диссоциации с отщеплением гидроксильных ионов приводят к изменению рН растворов, эта величина — рН растворов, насы-

щенных данной гидроокисью, также может служить характеристикой степени основности.

Для установления относительной основности были использованы следующие свойства и характеристики элементов и их соединений:

1. *Молекулярные объемы подобных соединений и радиусы катионов*¹⁴⁶. Увеличение основности в подгруппах происходит параллельно с увеличением этих величин.

2. *Главные квантовые числа валентных электронов*^{116, 147, 148}. В каждой группе периодической системы элементов главное квантовое число валентных электронов возрастает с ростом порядкового номера, что в результате уменьшает энергию связи валентных электронов, и поэтому должна расти основность. Так, например, в ряду Sc—Y—La валентные электроны находятся на n^2 - и $(n-1)d'$ -уровнях; величина n в этом ряду растет (4, 5, 6), естественно, что основность также должна расти. У лантаноидов вместо заполнения высших уровней происходит достройка последующими электронами четвертого квантового уровня (4f), а у гадолиния и лютесия — и 5d-уровня. В связи с этим нет достаточной компенсации возрастающих сил притяжения между ядром и внешними электронами. Силы притяжения внешних электронов увеличиваются с возрастанием порядкового номера, а основные свойства падают.

Идея Хевеши^{116, 147, 148} нашла дальнейшее развитие в работе Штакельберга¹⁴⁹.

3. *Ионизационные потенциалы*. Рост ионизационного потенциала указывает на уменьшение основных свойств.

Клемм¹⁵⁰ постулировал возрастание потенциалов ионизации в группе лантаноидов в связи с отсутствием данных для всех металлов этой группы и пришел к заключению об уменьшении основных свойств в этой группе по мере увеличения порядкового номера.

4. *Ионные потенциалы*¹⁵³. Чем меньше ионный потенциал, тем большей основностью обладает гидроокись.

По Картледжу^{151, 152}, гидроокись должна быть основной, амфотерной или кислой, когда квадратный корень из ионного потенциала $\sqrt{\Phi}$ становится соответственно меньше 2,2, между 2,2 и 3,2 и более 3,2.

По Сану¹⁵⁴, у основных гидроокисей ионный потенциал меньше 6, а у кислых большие 6. Этот вывод относится к 8-электронным ионам. Для 18-электронных ионов граница амфотерности смешена в сторону меньших значений ионных потенциалов¹¹⁵.

5. *Значения AV/n^3* (A — порядковый номер, V — валентность, n — главное квантовое число высшего квантового уровня, имеющегося у нейтрального атома)¹⁵⁵. Основность возрастает с убыванием этой величины. Гидроокись должна быть основной, амфотерной или кислой, когда значения этого выражения соответственно $<1,44$, около 1,44 или $>1,44$.

6. *Электродные потенциалы*¹⁵⁶. В своей «теории электросродства» Абegg и Бодлендер¹⁵⁶ приняли, что электродный потенциал металла является приближенной мерой силы соответствующего основания. Составленный авторами¹⁵⁶ ряд металлов не всегда совпадает с относительным расположением гидроокисей соответствующих металлов как оснований.

Гейровский¹⁵⁷ пытался исправить классификацию Абегга и Бодлендера введением фактора массы катиона. Однако эта поправка не внесла значительного улучшения.

7. *Растворимость*. Было принято, что основные свойства гидроокисей растут с ростом растворимости¹⁵⁸.

8. *Произведения растворимости.* В связи с правилом рядов, Тананав ¹⁵⁹ составил ряд гидроокисей по убыванию произведения растворимости.

9. *Значения pH начала осаждения.* Бриттон ⁸⁹ предложил ряд металлов, составленный по значениям pH начала осаждения гидроокисей металлов из разбавленных растворов солей. Рост pH начала осаждения указывает на увеличение основных свойств гидроокисей. Так как pH осаждения зависит не только от произведения растворимости, но и от концентраций ионов в растворе и природы аниона, то, изменяя концентрацию солей и природу аниона, можно изменить и pH начала осаждения, а следовательно, и порядок осаждения.

10. *Теплоты образования окисей и солей, давления диссоциации солей и степень их гидролиза.* Эти классификации, в лучшем случае, могут дать только приближенную, качественную относительную характеристику гидроокисей металлов.

11. *Нормальные pH (pH₀)* ¹⁶⁰. Равновесное значение pH в гетерогенной системе при наличии в твердой фазе соединения состава M(OH)_yA_z определяется уравнением:

$$\text{pH} = \frac{1}{y} \lg \text{Па} - \lg K_w - \frac{1}{y} \lg a_M - \frac{z}{y} \lg a_A$$

При изменении активной концентрации ионов металла от (a_M)₁ до (a_M)₂ изменяется также и концентрация водородных ионов (от pH₁ до pH₂), и активность анионов от (a_A)₁ до (a_A)₂; тогда:

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{1}{y} [\lg (a_M)_1 - \lg (a_M)_2] + \frac{z}{y} [\lg (a_A)_1 - \lg (a_A)_2] \quad (17)$$

Это выражение справедливо, если в процессе осаждения не происходит изменения состава осадка (y и z = const).

Если (a_M)₂ приравнять единице (т. е. при активной концентрации иона металла в растворе, равной единице), то pH₂ будет представлять собой равновесное значение, обозначаемое через pH₀. Тогда

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - \frac{1}{y} \lg (a_M)_1 - \frac{z}{y} [\lg (a_A)_1 - \lg (a_A)_2] \quad (18)$$

Активность анионов в процессе осаждения изменяется незначительно, т. е. (a_A)₁ ≈ (a_A)₂, и уравнение примет вид:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - \frac{1}{y} \lg a_M \quad (19)$$

при (a_M)₁ = 1, pH₁ = pH₀. Из сказанного следует, что

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{y} \lg \text{Па} - \lg K_w - \frac{z}{y} \lg a_A \quad (20)$$

Отсюда видно, что pH₀ для данной активности аниона и состава основной соли есть постоянная величина, потому что все величины, входящие в выражение для pH₀, являются постоянными.

Если же осаждается гидроокись (z=0), то pH₀ = $\frac{1}{n} \lg \text{Па} - \lg K_w$, т. е. pH₀ для гидроокиси есть постоянная величина, не зависящая от активности

аниона. Поэтому рН₀ может быть положена в основу количественной классификации гидроокисей металлов или основных солей при условии постоянства активности аниона.

Пользуясь определенными нами значениями Pa для ряда гидроокисей металлов, мы рассчитали значения pH_0 и составили следующий ряд (см. табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Ряд гидроокисей, составленный по рН₀

Ba (OH) ₂	12,85	Dy (OH) ₃	5,37	Al (OH) ₃	3,43
Sr (OH) ₂	12,24	Zn (OH) ₂	5,3	U (OH) ₄	2,75
Ca (OH) ₂	11,38	Tb (OH) ₃	5,23	Pd (OH) ₂	2,5
Mg (OH) ₂	8,80	Eu (OH) ₃	5,15	Tl (OH) ₃	2,19
La (OH) ₃	6,77	Ho (OH) ₃	5,15	In (OH) ₃	1,84
Pr (OH) ₃	6,64	Er (OH) ₃	5,14	Ga (OH) ₃	1,75
Cd (OH) ₂	6,71	Yb (OH) ₃	5,12	Pt (OH) ₂	1,50
Co (OH) ₂	6,56	Gd (OH) ₃	5,04	HgO (OH) ₂	1,50
Ni (OH) ₂	6,56	Lu (OH) ₃	5,00	Fe (OH) ₃	1,50
Fe (OH) ₂	6,49	Be ₂ O (OH) ₂	4,73	Sn (OH) ₂	1,34
AgOH	6,27	Sc (OH) ₃	4,10	Be (OH) ₂	1,10
Pb (OH) ₂	6,05	Cu (OH) ₂	4,06	Zr (OH) ₄	0,99
Nd (OH) ₃	6,03	Bi (OH) ₃	3,88	Ti (OH) ₄	0,46
Y (OH) ₃	5,84	Th (OH) ₄	3,67	Sb (OH) ₃	0,20
Sm (OH) ₃	5,37	Cr (OH) ₃	3,54		

12. Изменения изобарных потенциалов процесса диссоциации гидроокисей. Для составления ряда основностей гидроокисей необходимо сравнивать ΔZ° для металлов равной валентности, или брать только ту долю ΔZ° , которая соответствует процессу отрыва первого гидроксильного иона. По перечисленным свойствам элементов и их соединений составлены ряды основностей РЗЭ, приведенные в табл. 6.

1 ряд составлен на основании теоретических соображений 116, 146–155. Следует указать, что были некоторые отклонения от этого ряда. Атомные объемы европия и иттербия чрезмерно велики. Это, возможно, объясняется тем, что указанные элементы кристаллизуются в кубиче-

ТАБЛИЦА 6

Ряды основностей редкоземельных элементов

ской системе, в то время как все остальные РЗЭ — в гексагональной.

Остальные ряды составлены на основании экспериментальных данных:

2 ряд — по осаждению аммиаком^{161–163}.

3 ряд — по рН начала осаждения в процессе титрования^{6, 40, 90–94}.

4 ряд — по растворимости и производственным растворимостям^{90, рН₀}
93, 105, 158, 159;

5—9 ряды — по гидролизу соответственно сульфатов^{164–166}, нитратов^{5, 167} и азидов¹³⁴;

10—12 ряды — по рН растворов солей соответственно хлоридов¹⁶⁸ и нитратов¹⁶⁹;

13 ряд — по потенциалам электровосстановления¹⁷⁰;

14 ряд — по теплотам растворения^{125–129};

15 ряд — по термическому разрушению нитратов¹⁷¹;

16 ряд — по значениям рН₀¹⁶⁰.

Для выяснения причин отклонения практических рядов основностей от теоретических рассмотрим рис. 4, представляющий зависимость рН₀ основных хлоридов и гидроокисей элементов подгруппы скандия и лантаноидов от порядкового номера элемента. Из этих кривых следует, что для элементов подгруппы скандия наблюдается почти линейный рост рН₀ от скандия к лантану как для гидроокисей, так и для основных хлоридов. Для группы лантаноидов, в основном, характерно падение рН₀ от лантана к лютации. Однако между самарием и диспрозием обнаруживается изгиб на кривых. Этот изгиб более выражен для гидроокисей и уменьшается при переходе от гидроокисей к основным солям M(OH)_{2,5}Cl_{0,5} и M(OH)₂Cl.

Этим можно объяснить различие поведения элементов, находящихся между самарием и диспрозием, о котором так много говорится в обзорных статьях^{5,6}. При помощи рис. 4 можно объяснить, почему иттрий у разных авторов находится в различных местах в рядах основности. Если в ряду гидроокисей иттрий находится между неодимом и самарием, а в ряду основных солей состава M(OH)₂Cl — между европием и тербием, то в ряду основных солей M(OH)_{2,5}Cl_{0,5} он уже находится между европием и голмием.

Так как состав основных солей зависит от условий осаждения, естественно, что положение иттрия и других элементов средней части группы в ряду основностей будет зависеть от этих условий. Следовательно, если составлять ряд по экспериментальным данным, то, в за-

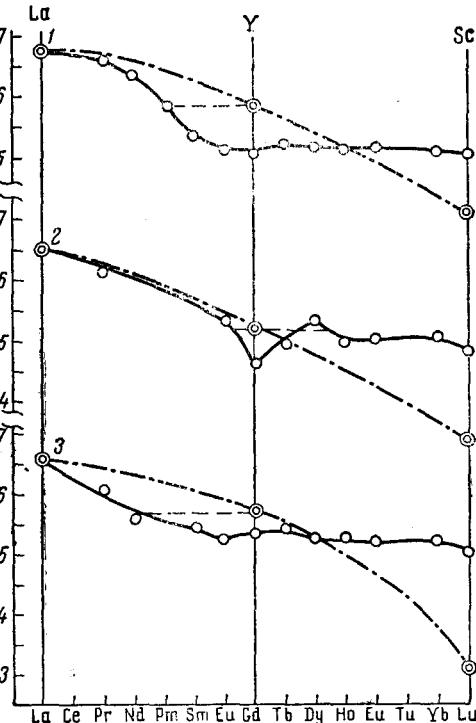


Рис. 4. Зависимость рН₀ гидроокисей и основных солей элементов подгруппы скандия (пунктир) и лантаноидов от порядкового номера элемента. 1, 2 и 3 — зависимость рН₀ от порядкового номера соответственно для M(OH)₃, M(OH)_{5,5}Cl_{0,5}, M(OH)₂Cl.

висимости от принятого метода, могут осаждаться основные соли различного состава или гидроокиси, а отсюда получается различное положение этих элементов в рядах. Если пользоваться для этой цели даже одним методом, например, потенциометрическим титрованием, то, в зависимости от концентрации исходных растворов солей и щелочи, скорости титрования, температуры и т. п., иттрий и некоторые элементы его группы будут занимать различные места в ряду основностей, в соответствии с образующимися при этих условиях соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Ж. неорг. химии, 3, 269 (1958).
2. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Там же, 4, 989 (1959).
3. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Там же, 3, 1748 (1958).
4. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Там же, 5, 327 (1960).
5. G. S. Sherwood, B. S. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc., 55, 3117 (1933).
6. T. Moeller, H. F. Klemets, Chem. Revs., 37, 97 (1945).
7. В. А. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., Изд. АН СССР, 1947, стр. 678.
8. И. В. Тананаев, М. А. Нахамкина, Изв. сектора ФХА, 20, 227 (1950).
9. В. И. Парамонова, М. Д. Морачевская, Б. П. Никольский, Ж. неорг. химии, 3, 2067 (1958).
10. H. Aspelingd, Acta Acad. Abboesins Math. phys., 7, 1 (1933); цит. по С. А., 28, 6077 (1934).
11. И. В. Тананаев, Изв. сектора ФХА, 20, 277 (1950).
12. И. В. Тананаев, Н. В. Мзаришвили, Ж. неорг. химии, 1, 1826 (1956).
13. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Химия редких элементов, Изд. АН СССР, 1957, стр. 73.
14. R. C. Vickery, J. Chem. Soc., 1955, 251.
15. И. В. Тананаев, Н. В. Баусова, Химия редких элементов, Изд. АН СССР, 1955, стр. 12.
16. I. Besson, H. Berger, Bull. Soc. chim. France, 1955, 123.
17. B. C. Halder, J. Indian Chem. Soc., 23, 147 (1946).
18. B. C. Halder, Там же, 23, 153 (1946).
19. B. C. Halder, Там же, 23, 183 (1946).
20. С. Д. Громаков, Р. С. Сулайманова, Ж. неорг. химии, 3, 1048 (1958).
21. F. A. Schreinemakers, Ztschr. phys. chem., 59, вып. 41 (1907).
22. Б. А. Рязанов, ЖОХ, 24, 1477 (1954).
23. A. Athurig, Ann. chemie, 10, 968 (1955).
24. П. Г. Данильченко, Г. Б. Фридман, Коллоид. ж., 10, 7 (1948).
25. В. Ф. Бойко, ЖОХ, 25, 1250 (1955).
26. J. L. Payley, M. K. Testerman, J. Am. Chem. Soc., 76, 4220 (1954).
27. S. N. Tewari, S. Ghosh, Kolloid-Ztschr., 133, 87 (1954).
28. А. Л. Ротинян, В. А. Хейфер, Е. С. Козич, Е. Н. Калнина, ЖОХ, 24, 1294 (1954).
29. A. Berthon, Bull. Soc. chim. France, 1947, 239.
30. B. Chargeton, Там же, 1956, 323.
31. F. Hayek, Ztschr. anorg. allg. Chem., 207, 41 (1932).
32. W. Ratje, Ber., 77, 343 (1941).
33. W. Ratje, Naturwiss., 29, 221 (1941).
34. W. Ratje, Ber., 74, 357 (1941).
35. W. J. Singley, J. T. Carriel, J. Am. Chem. Soc., 75, 778 (1953).
36. W. J. Singley, J. T. Carriel, Там же, 76, 3839 (1954).
37. B. Chargeton, С. г., 233, 812 (1954).
38. O. Glemser, E. Schwarzmapp, Ztschr. anorg. allg. chem., 278, 249 (1955).
39. Г. М. Овчинников, Э. Ш. Иоффе, А. Л. Ротинян, ДАН, 100, 469 (1955).
40. H. T. S. Britton, J. Chem. Soc., 127, 2142 (1925).
41. Л. К. Лепинь, А. Я. Вайвада, ЖФХ, 27, 217 (1953).
42. Е. Н. Виноградова, Труды комиссии по аналитической химии, III(VI), 127 (1951).
43. T. Moeller, H. F. Klemets, J. phys. Chem., 48, 395 (1944).
44. И. М. Коренман, ЖОХ, 25, 1859 (1955).
45. П. Н. Коваленко, Укр. хим. ж., 20, 549 (1954).
46. Н. В. Аксельруд, Я. А. Фиалков, Там же, 16, 283 (1950).
47. И. М. Коренман, Ф. С. Фрум, Т. А. Цыганокова, ЖОХ, 26, 1558 (1956).
48. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta, 16, 427 (1933).

49. W. Feitknecht, W. Gerber, Там же, **20**, 1344 (1937).
50. W. Feitknecht, H. Widmann, Там же, **26**, 1560 (1943).
51. W. Feitknecht, H. Widmann, Там же, **26**, 1564 (1943).
52. Г. П. Доброхотов, Ж. прикл. химии, **27**, 1056 (1954).
53. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротиняян, ЖХХ, **24**, 930 (1954).
54. А. Л. Ротиняян, В. Л. Хейфец, Е. С. Козин, Е. Н. Калнина, ЖХХ, **24**, 1924 (1954).
55. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Ж. неорг. химии, **2**, 2709 (1957).
56. M. Quintin, J. Chim. phys., **44**, 284 (1947).
57. M. Quintin, C. r., **226**, 494 (1948).
58. M. Quintin, C. r., **226**, 910 (1948).
59. M. Quintin, C. r., **226**, 916 (1948).
60. П. Н. Коваленко, ЖПХ, **26**, 814 (1953).
61. П. Н. Коваленко, Укр. хім. журн., **22**, 801 (1956).
62. W. Feitknecht, W. Gerber, Helv. chim. Acta, **28**, 1454 (1945).
63. W. Feitknecht, H. Widmann, Там же, **26**, 1911 (1944).
64. W. Feitknecht, Там же, **28**, 1444 (1945).
65. W. O. Milligan, J. phys. colloid. chem., **55**, 497 (1951).
66. R. Fricke, W. Dürgewächter, Ztschr. anorg. chem., **259**, 305 (1949).
67. S. N. Tewari, Kolloid-Ztschr., **130**, 123 (1953).
68. O. Bagno, C. r., **236**, 1275 (1953).
69. W. Feitknecht, Z. Hugi-Carmes, Helv. chim. Acta, **37**, 2093 (1954).
70. S. Bretsznayden, W. Kawecki, Roczn. chem., **29**, 287 (1955).
71. A. Weiss, G. Wagarsen, A. Weiss, Naturforsch., **10**, 537 (1955).
72. A. Krause, A. Borkowska, Roczn. chem., **29**, 999 (1955).
73. A. Arthig, Ann. chem., **10**, 963 (1955).
74. J. Besson, H. Berger, Bull. soc. chim. France, **1955**, 1236.
75. P. Larguelle, C. r., **241**, 802 (1955).
76. В. П. Чалый, С. П. Роженко, Ж. неорг. химии, **2**, 2007 (1957).
77. В. П. Чалый, С. П. Роженко, Там же, **2**, 456 (1957).
78. G. Werner, Ztschr. anorg. allg. chem., **273**, 201 (1953).
79. A. Merlin, S. Teichner, C. r., **236**, 1892 (1953).
80. E. F. Carlson, J. Ber. Nat.-Bur. Standarts, **53**, 371 (1954).
81. E. Hayck, E. Schnelle, Monatsch. chem., **85**, 472 (1954).
82. R. Fricke, A. Seitz, Ztschr. anorg. chem., **254**, 107 (1907).
83. M. Nortz, H. Rabate, Peintures pigments vervis, **27**, 681 (1951); цит. по С. А., **46**, 8389 (1952).
84. С. Н. Соболь, ЖХХ, **23**, 901 (1953).
85. W. Feitknecht, H. Studer, Kolloid-Ztschr., **115**, 13 (1949).
86. L. D. Frederickson, Analyst chem., **26**, 999 (1955).
87. A. Krause, E. Borzeszkowski, Roczn. chem., **28**, 367 (1954).
88. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **35**, 847 (1913).
89. X. T. C. Бриттон, Водородные ионы, Л., ОНТИ, Химтеоретиздат., 1936 г.
90. E. Sadolin, Ztschr. anorg. allg. chem., **160**, 133 (1927).
91. J. S. Sterba-Böhm, M. Melichar, Collectio czechoslow. chem. Commun., **7**, 131 (1935).
92. J. A. C. Bowles, H. M. Partridgen, Ind. Eng. chem. Anal. Ed., **9**, 124 (1937).
93. J. Okada, J. Chem. Soc. Japan, **61**, 311 (1940).
94. Б. Н. Иванов-Эмин, Э. А. Остроумов, ЖХХ, **14**, 742 (1944).
95. В. И. Ермоленко, Доповіді АН УРСР, **1959**, 1126.
96. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Ж. неорг. химии, **4**, 56 (1956).
97. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, ЖФХ, **32**, 2333 (1958).
98. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Ж. неорг. химии, **5**, 340 (1960).
99. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Там же, **5**, 348 (1960).
100. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Там же, **5**, 548 (1960).
101. Н. В. Аксельруд, Там же, **5**, 1910 (1960).
102. И. В. Тананаев, М. И. Левина, Там же, **2**, 1601 (1957).
103. Н. В. Аксельруд, В. Г. Паценко, Укр. хім. журн., **17**, 845 (1951).
104. Н. В. Аксельруд, Ж. неорг. химии, **6**, 239 (1961).
105. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
106. J. M. Kolthoff, B. J. Elmquist, J. Am. Chem. Soc., **53**, 127 (1931).
107. J. Okada, J. Chem. Soc. Japan, **59**, 971 (1938).
108. В. И. Ермоленко, Диссертация, Киев, 1960.
109. И. М. Миронов, А. И. Односевцов, Ж. неорг. химии, **2**, 2202 (1957).
110. T. Moeller, W. Fogel, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4481 (1951).
111. Z. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. Acta, **2**, 155 (1952).
112. E. J. Whulwright, F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4196 (1953).

113. С. А. Щукарев, И. В. Васильева, М. К. Морозова, Т. И. Лахтин, Хуан-цизи Тао, Кан хо-ын, Рефераты докладов VIII Менделеевского съезда, секция неорг. химии и технологии, Москва, 1959, стр. 173.
114. Д. И. Менделеев, Основы химии
115. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ГХЧ, М.—Л., 1948, стр. 268.
116. G. Hevesy, Die Seltenen Erden von Standpunkts des Atombauer, Berlin, 1927, стр. 51.
117. C. Marignac, Ann. chim. phys., **38**, 148 (1853).
118. J. J. Berzelius, Poggens Ann., **46**, 648 (1839).
119. J. J. Berzelius, Там же, **47**, 207 (1839).
120. B. Brauner, Monatsh., **3**, 486 (1882).
121. W. Prandtl, J. Rauchenberger, Ber., **53**, 843 (1920).
122. M. Delafontaine, J. prakt. chem., **94**, 297 (1865).
123. G. Jantsch, H. Gawalowsiki, Ztschr. anal. chem., **107**, 389 (1936).
124. A. Ф. Капустинский, ЖХХ, **12**, 193 (1942).
125. C. Matignow, Ann. chim. phys., **8**, 243 (1906).
126. C. Matignow, Там же, **8**, 386 (1906).
127. C. Matignow, Там же, **8**, 402 (1906).
128. C. Matignow, Там же, **8**, 426 (1906).
129. C. Matignow, Там же, **10**, 204 (1907).
130. H. H. Willard, R. D. Fowler, J. Am. Chem. Soc., **54**, 496 (1932).
131. L. Wöhler, K. Flick, Ber., **67**, 1679 (1934).
132. L. Wöhler, M. Grünzweig, Ber., **46**, 1726 (1913).
133. H. F. V. Littl, A Textbook of inorganic chemistry, vol. IV, London, 1917, стр. 254.
134. J. Ant-Wuorinen, Teknillinen Aikakauslehti, **21**, 365 (1931).
135. T. Curtius, A. Darapsky, J. prakt. chem., **61**, 408 (1900).
136. G. Komppa, J. Woerinen, Acta chem. Fennica, **2**, 60 (1929).
137. H. C. Holden, C. James, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1418 (1914).
138. G. Hughes, B. S. Hopkins, Там же, **55**, 3121 (1933).
139. G. T. Morgan, E. Canen, J. Chem. Soc., **91**, 475 (1907).
140. C. Baskerville, G. F. Catlett, J. Am. Chem. Soc., **26**, 75 (1901).
141. F. Zambonini, G. Carobbio, Gazz. chim. Ital., **54**, 46 (1924).
142. W. Wunder, A. Schapiro, Ann. chim. anal., **17**, 323 (1912).
143. L. G. Beck, Angew. chem., **52**, 536 (1939).
144. E. Lintl, W. Morowitz, Ztschr. anorg. allg. chem., **245**, 26 (1940).
145. I. G. Farbenindustrie, Ам. пат., 395657 (1938).
146. H. G. Grimm, Ztschr. phys. chem., **101**, 403 (1922).
147. G. Hevesy, Ztschr. anorg. allg. chem., **147**, 217 (1925).
148. G. Hevesy, Там же, **150**, 68 (1925).
149. M. Stakelberg, Ztschr. phys. chem., **118**, 342 (1925).
150. W. Klemm, Angew. chem., **151**, 577 (1938).
151. G. H. Cartledge, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2855 (1928).
152. G. H. Cartledge, Там же, **50**, 2863 (1928).
153. Ю. В. Ходаков, Элементы электрохимии, Гостехиздат, ОНТИ, 1934.
154. C. E. Sun, J. Chinese Chem. Soc., **5**, 148 (1937).
155. C. F. Sun, S. L. Li, Там же, **7**, 69 (1940).
156. R. Abegg, G. Bodlender, Ztschr. anorg. Chem., **20**, 458 (1899).
157. J. Неугровский, Proc. Roy. Soc., **102**, 628 (1923).
158. Н. А. Танаев, Аналитическая химия, ОНТИ, 1934.
159. Н. А. Танаев, Усп. химии, **10**, 621 (1941).
160. Н. В. Аксельруд, Я. А. Фиалков, Укр. хим. журн., **16**, 296 (1950).
161. A. Gühtner, A. Katowski, H. Landl, Ztschr. anorg. allg. chem., **200**, 287 (1931).
162. S. J. Levy, The Rare Earths, London, 1915, стр. 117.
163. R. Mare, Ber., **35**, 2382 (1902).
164. S. H. Katz, C. James, J. Am. Chem. Soc., **50**, 959 (1928).
165. B. Brauner, E. Švagr, Collec. Zechosl. chem. Commun., **4**, 49 (1932).
166. B. Brauner, E. Švagr, Там же, **4**, 239 (1932).
167. G. Hughes, B. S. Hopkins, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3121 (1933).
168. J. H. Kleinheksel, H. G. Kramer, Там же, **50**, 959 (1928).
169. A. C. Weish, J. W. Burnside, Can. chem. Met., **5**, 69 (1921).
170. E. W. Noddak, A. Bruylants, Ang. chem., **50**, 362 (1937).
171. J. F. Spenser, The Metals of the Rare Earths, 1919, стр. 34.
172. Н. В. Аксельруд, В. И. Ермоленко, Ж. неорг. химии, **6**, 777 (1961).