

УДК 546.65 : 542.81

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Г. М. Колесов и Л. Н. Панкратова

В работе рассматриваются вопросы механизма восстановления редкоземельных элементов на стационарном ртутном катоде, приводятся и обсуждаются условия электрохимического выделения и разделения редкоземельных элементов, условия их экстракции амальгамами щелочных металлов. Приводятся примеры разделения почти всех редкоземельных элементов на ртутном катоде. Библиография — 103 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1642
II. Применение ртутного катода	1642
III. Механизм восстановления РЗЭ	1646
IV. Разделение РЗЭ	1650
1. Условия электрохимического разделения	1650
2. Примеры разделения некоторых РЗЭ	1654

I. ВВЕДЕНИЕ

Из известных в настоящее время методов разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) наибольшее распространение получили методы фракционирования, основанные на постепенном изменении растворимости или основности соединений РЗЭ, методы ионообменной и распределительной хроматографии, экстракционные методы и метод электролиза с ртутным катодом. Последний позволяет, в частности, сравнительно просто отделять большие количества одних РЗЭ от весьма малых количеств других соседних элементов и может быть применен в тех случаях, когда разделение больших количеств РЗЭ ионообменным или фракционным методами связано с большими трудностями.

К настоящему времени накоплен большой материал по выделению РЗЭ на стационарном ртутном катоде. Однако обобщающих работ по применению электролиза с ртутным катодом для разделения РЗЭ в литературе, к сожалению, нет. Некоторые указания можно найти лишь в обзоре Рябчикова и Терентьевой¹.

II. ПРИМЕНЕНИЕ РТУТНОГО КАТОДА

Метод электролитического восстановления РЗЭ сложился в результате работ, проведенных в нескольких направлениях.

В 1906 г. Матиньон² выделил сульфат двухвалентного самария, а в 1911 г. Урбен и Бурион³ впервые выделили соединение двухвалентного европия. В 1929 г. Клемм⁴ на основании спектроскопических исследований Хунда⁵ и представлений о строении атомов РЗЭ дал теоретическое объяснение «аномальных» валентностей РЗЭ и доказал существование

двухвалентного иттербия. В настоящее время «аномальные» свойства РЗЭ достаточно широко освещены в ряде монографий⁶⁻⁸.

Основой для создания метода электролитического восстановления РЗЭ послужили работы по электролизу водных растворов их солей. Крюсс⁹ показал, что при электролизе водных растворов хлоридов РЗЭ с платиновыми электродами происходит разложение соляной кислоты с выделением на аноде газообразного хлора, а на катоде — водорода и гидроокисей РЗЭ. Наблюдающееся при этом понижение кислотности раствора в дальнейшем использовалось¹⁰⁻¹⁵ для разделения смесей РЗЭ путем дробного осаждения их гидроокисей или основных солей.

Интема¹⁶ заменил платиновый катод ртутным и благодаря высокому перенапряжению водорода на ртути осуществил восстановление европия и самария до двухвалентного состояния в растворе смеси хлоридов этих элементов и гадолиния. Двухвалентное состояние европия стабилизировалось осаждением его в виде труднорастворимого сульфата небольшим количеством серной кислоты. Аналогичным способом было проведено выделение иттербия¹⁷. Прандтл предложил проводить электролиз непосредственно из растворов сульфатов РЗЭ¹⁸, однако метод фиксации двухвалентных ионов во всех работах этого периода¹⁹⁻²¹ оставался тем же самым. Метод электролитического восстановления РЗЭ в присутствии SO_4^{2-} -иона дает сравнительно невысокий выход восстанавливаемого элемента и не позволяет получать чистые препараты самария, а тем более других РЗЭ, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния.

Начало новому направлению было положено работой Билца и Майера²¹, обнаруживших, что металлический церий растворяется в ртути с образованием амальгамы. Это обстоятельство навело на мысль о возможности получения других РЗЭ методом электролиза с ртутным катодом как из водных, так и из спиртовых растворов²²⁻²⁵.

Однако электролитическому получению амальгам РЗЭ препятствует их выделение в виде осадков гидроокисей (или основных солей) при электролизе нейтральных или слабощелочных растворов. Это затруднение преодолел Мак-Кой^{26, 27}, предложивший проводить электролиз в слабощелочных растворах органических (лимонной и винной) кислот, из которых гидроокиси трехвалентных РЗЭ не осаждаются. В этих условиях РЗЭ образуют с кислотами комплексные соединения, которые хорошо изучены и широко используются в аналитической практике²⁸⁻³³.

Применение метода электролитического получения амальгам РЗЭ в отличие от их электролитического восстановления в присутствии сульфат-иона исключает возможность захвата раствора электролита (окклюзию, сорбцию на поверхности) и позволяет получать чистые препараты в одну операцию. Кроме того, можно подобрать такие условия проведения электролиза, при которых станет возможным выделение почти всех РЗЭ на ртутном катоде. Используя опыты Марша³⁴, Рябчиков, Строганова, Складенко³⁵ подробно изучили влияние различных факторов на выделение Yb и повысили полноту его выделения до 93—98% по сравнению с 23%, полученными Мак-Коем²⁶. Электролиз проводили при 5°, pH ≈ 6, катодной плотности тока 25 мА/см², концентрация Yb составляла 0,5—1,0%, молярное отношение $\text{Yb}^{3+} : \text{Cit}^{3-} = 1 : 2$.

Онстотт^{36, 37} добился количественного выделения Yb (99,98%) из растворов тяжелых РЗЭ путем увеличения времени электролиза до 8 час. и замены амальгамы калия на литиевую амальгаму.

Примерно при таких же условиях проводили выделение Eu³⁸⁻⁴³. В работах⁴¹⁻⁴³ особое внимание уделено влиянию адденда, щелочного металла, присутствующего в электролите, и pH раствора на полноту выделения Eu. Установлено, что скорость выделения увеличивается в после-

довательности: трилон Б > лимонная > винная > янтарная кислоты при рН раствора, равном 7,0; 6,8; 9,0; 9,5 соответственно. Выход Eu увеличивается также при повышении плотности тока, температуры (до 30—40°), рН раствора (от 4,2 до 9,0 для цитратных растворов) и замене щелочного металла в последовательности $\text{Na} < \text{Cs} < \text{K} < \text{Li}$.

Большое число работ посвящено электролитическому выделению Sm^{26, 44—50}.

Электролиз Sm обычно проводили⁴⁸ в сосуде типа делительной воронки (рис. 1),

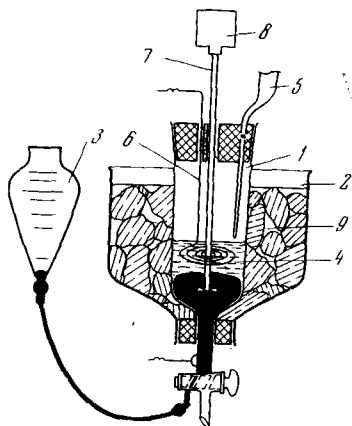


Рис. 1. Прибор для электролиза с ртутным катодом⁴⁸: 1 — электролитическая ячейка; 2 — рубашка для охлаждения; 3 — уравнительная склянка со ртутью, служащей катодом; 4 — исходный раствор; 5 — трубка для ввода раствора; 6 — платиновый анод; 7 — мешалка; 8 — мотор; 9 — смесь сухого льда и воды

снабженном рубашкой для охлаждения, двухходовым краном и уравнительной склянкой для удобства смены ртути; объем раствора составлял 10 мл, $\text{pH} \approx 6$, напряжение 8—12 В, начальная плотность тока 50—100 mA/cm^2 . Электролит и ртуть перемешивались.

Установлено, например, что выделение Sm повышается при увеличении плотности тока, площади катода, количества ртути (и ее смен), продолжительности электролиза при замене ионов калия на литий и уменьшается при повышении концентрации Sm (до определенных пределов) и его содержания в амальгаме^{47—49}.

Интересно отметить, что степень перехода самария в ртуть при постоянной концентрации комплексообразующих аддендов ($\text{Sm}^{3+} : \text{CH}_3\text{COO}^- : \text{Cit}^{3-} = 1 : 1 : 2$) практически не изменяется в интервале кон-

ТАБЛИЦА 1

Оптимальные условия электролитического восстановления Yb, Sm и Eu на ртутном катоде

РЗЭ	Катодная плотность тока, mA/cm^2	pH среды	Тип амальгамы	Температура, °C	Молярное отношение $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Cit}^{3-}$	Концентрация, % Ln_2O_3	Время электролиза, мин	Выход, %	Ссылка на литературу
Yb	50	6,0	K	+5	1:2	1,5—2	60	93,2	35
Sm	100	5,8—6,0	K, Li	0—2	1:2,3	1,8	60	97,2	49
								99,7	47
Eu + Sm	12,6	8,4	Li	+20; +25	1:1,5	2,3	240	99,8	39
Eu	4,2	7,0	Li	+18	1:14	0,12	25	98,1	41
Eu	50	6,6	K	0—2	1:2	3,7—4,2	60	97,1	44

центрации Sm^{3+} $6 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ М и составляет $\sim 95\%$. В области малых концентраций (10^{-4} — 10^{-6} М) степень его выделения также высока и постоянна даже при увеличении отношения $\text{Sm}^{3+} : \text{Cit}^{3-}$ в 5000 раз.

Условия выделения Sm, Eu и Yb в виде амальгам при электролизе из растворов, содержащих комплексообразующие адденнты (табл. 1), были использованы и для изучения поведения других РЗЭ на ртутном катоде.

ТАБЛИЦА 2

Выделение РЗЭ (не имеющих устойчивого двухвалентного состояния) электролизом на ртутном катоде (объем электролита 10–25 мл; $c_{\text{Ln}^{3+}}$ от 10^{-7} до 10^{-8} M)

РЗЭ	Оптимальные условия выделения						Ссылка на литературу
	катодная плотность тока, mA/cm^2	pH раствора	в присутствии щелочного металла	температура, $^{\circ}\text{C}$	время электролиза, мин	выход, %	
La	3,98	7	Li	30	60	99,5	43
Ce	3,98	7	Li	30	60	93,0	43
Nd	3,98	7	Li	30	60	79,2	43
Pm	3,98	7	Li	30	60	84,3	43
Pm	3,98	7	K	30	60	12,7	43
Pm ^a	100	6	K	0–2	90	83,5	47
Pm ^b	100	6	Li	0–2	60	96,7	47
Er	3,98	7	Li	30	60	18,5	43
Lu	3,98	7	Li	30	60	8,8	43

^a Индикаторные количества.

^b В присутствии самария (8,8 мг/мл).

ТАБЛИЦА 3

Влияние амальгамы щелочных металлов на выделение некоторых РЗЭ⁴²

Амальгама	Выход, %								
	¹⁴⁰ La	¹⁴⁴ Ce	¹⁴⁷ Nd	¹⁴⁷ Pm	^{152, 154} Eu	⁹¹ Y	¹⁶⁹ Er	¹⁷⁵ Yb	¹⁷⁷ Lu
Литиевая	99,5	93,0	89,2	84,3	99,0	90,5	18,5	86,7	8,8
Калиевая	—	18,0	37,0	12,7	98,7	19,8	11,0	76,1	7,5
Цезиевая	70,0	14,6	35,0	8,0	96,0	7,8	8,5	53,6	6,2

Впервые на выделение Pm было указано в работе⁴⁵, более детально условия его выделения и других РЗЭ исследованы в работах^{42, 47–53}. Оптимальные условия выделения некоторых РЗЭ приведены в табл. 2.

Установлено, что основное влияние на выход РЗЭ оказывает тип амальгамы щелочного металла (табл. 3). Из табл. 2 и 3 видно, что амальгама лития способствует более полному выделению РЗЭ; причем элементы цериевой группы выделяются лучше по сравнению с элементами иттриевой группы (см. также рис. 2). Наименьший выход получен для Er и Lu. Влияние избытка комплексообразующего адденда и концентрации РЗЭ, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния, на полноту их выделения проявляется меньше, чем в случае выделения Eu, Yb и Sm. Подобные различия используются для обогащения и разделения РЗЭ, которые по относительной возможности электролитического выделения на стационарном ртутном катоде можно условно разделить на три группы: 1) элементы цериевой группы; 2) элементы, проявляющие при соответствующих условиях электролиза устойчивое двухвалентное состояние (Eu, Yb, Sm); 3) элементы иттриевой группы.

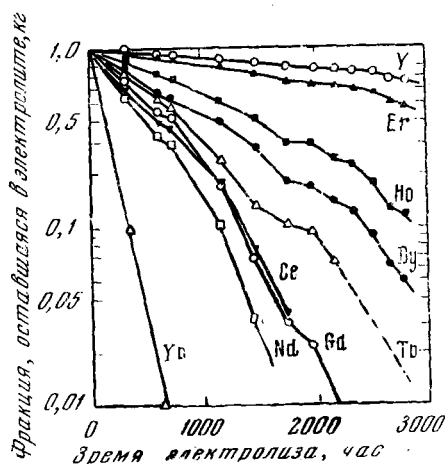


Рис. 2. Зависимость выделения некоторых РЗЭ на ртутном катоде от продолжительности электролиза^{46, 63}

III. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЗЭ

Исследование механизма восстановления РЗЭ на ртутном катоде проводили преимущественно двумя путями — при экстракции РЗЭ амальгамами щелочных металлов и полярографическим методом.

ТАБЛИЦА 4

Потенциалы полуволны РЗЭ⁶⁴

Реакция	$E_{1/2}$, V	Состав электролита
$\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^0$	-1,92	В присутствии 0,01 M LiCl
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^0$	-1,97	То же
$\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^0$	-1,75	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,01% желатини; $2,5 \cdot 10^{-3}$ M Pr^{3+}
$\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^0$	-1,82	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,01% желатини; $8,9 \cdot 10^{-3}$ M Pr^{3+}
$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^0$	-1,81	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,01% желатини; $4,1 \cdot 10^{-3}$ M Nd^{3+}
$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^0$	-1,77	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,01% желатини; $1,6 \cdot 10^{-3}$ M Nd^{3+}
$\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$	-1,77	В присутствии 0,01 M LiCl; 0,01% желатини; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M Sm^{3+}
$\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^0$	-1,96	То же
$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	-0,78	В присутствии 0,01 M LiCl
$\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^0$	-2,14	То же
$\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^0$	-1,74	В присутствии 0,1 M LiCl; $8 \cdot 10^{-4}$ M Gd^{3+}
$\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^0$	-1,85	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,005% желатини
$\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^0$	-1,85	—
$\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^0$	-1,85	—
$\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^0$	-1,85	—
$\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^0$	-1,85	—
$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$	-1,17	В присутствии 0,1 M LiCl; 0,005% желатини
$\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^0$	-2,05	$5 \cdot 10^{-4}$ M Yb^{3+}
$\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^0$	-1,8	—

Уже в первых работах по изучению условий выделения Yb на ртутном катоде^{34, 35} было показано, что Yb восстанавливается сначала до двухвалентного состояния, а затем до металла, образуя со ртутью амальгаму.

ТАБЛИЦА 5

Стандартные потенциалы и потенциалы полуволны щелочных металлов на ртутном электроде (по отношению к насыщенному каломельному электроду)⁷⁵

Металл	E^0 , V	$E_{1/2}$, V	$E_{1/2} - E^0$, V
Li	-3,25	-2,26	+0,99
K	-3,16	-2,12	+1,04
Na	-2,99	-2,04	+0,95

до металла с образованием амальгамы.

В работах⁶³⁻⁷⁴ получены более сложные зависимости, свидетельствующие об ином ходе катодного процесса.

В исследованиях^{41, 47, 50} показано, что переход Sm, Ce и Pm в ртутный катод обусловлен электролитическим восстановлением. Однако при электролизе ацетатно-цитратных растворов происходят более сложные

механизм был предложен и для восстановления Eu и Sm^{38, 41, 47}. Достоверность двухступенчатого восстановления Eu, Sm и Yb, а также некоторых других РЗЭ доказываются многими фактами и главным образом наличием двух волн на полярограммах, полученных на капельном ртутном катоде⁵⁴⁻⁶², соответствующих процессу последовательного восстановления трехзарядных ионов до двухзарядных, а затем

химические процессы, чем предполагалось ранее³⁵. Присутствующие в растворе анионы Ac^- , H_2Cit^- , HCit^{2-} , Cit^{3-} образуют с катионами РЗЭ комплексные ионы различного состава. Их относительное содержание зависит от pH раствора, константы нестойкости и соотношения концентраций РЗЭ и комплексообразующих аддендов.

Определение оптимальных условий проведения электролиза находится, таким образом, в непосредственной зависимости от правильного выбора адденда^{32, 33, 43}.

Кроме РЗЭ, на ртутном катоде восстанавливаются катионы щелочных металлов и водорода; последовательность их восстановления зависит от соотношения потенциалов и pH раствора. В присутствии комплексообразующих аддендов потенциалы восстановления РЗЭ, о которых мы можем судить по потенциалу полуволны (табл. 4) сдвигаются в более отрицательную сторону и приближаются в условиях проведения опытов к потенциалу восстановления щелочных металлов (табл. 5). Следовательно, эффективность выделения РЗЭ связана с разностью потенциалов щелочного металла и выделяемого элемента. Таким образом, в присутствии лития, имеющего по сравнению с калием, цезием и натрием более отрицательный потенциал восстановления, скорость и полнота выделения РЗЭ будет выше.

В работах^{42, 43} отдается предпочтение амальгамным катодам. Однако следует отметить, что выделение РЗЭ на ртутном катоде нельзя объяснить простым замещением ионов щелочных элементов в амальгаме; это подтверждается данными Шведова и Фу И-бея⁴¹ о постоянстве концентрации цезия в растворе в процессе электролиза Eu. Вероятнее всего следует полагать, что эффективность выделения РЗЭ на амальгамном катоде связана, как отмечалось выше, с разностью потенциалов щелочного металла и выделяемого элемента, а входящий в состав амальгамы щелочной металл является добавочным восстановителем.

Были проведены полярографические и электрохимические исследования большого числа амальгам РЗЭ, полученных при электролизе с ртутным катодом и экстракционным способом. Например, в^{63, 64} экстракция РЗЭ проводилась ~0,1% амальгамами щелочных металлов из ацетатных сред при pH 4 до начала выпадения осадков гидроокисей. Экстрагировались La, Ce, Pr, Nd и Sm, Eu, Yb. Полученные данные приведены в табл. 6.

Из рассмотрения табл. 6 видно, что степень экстракции элементов группы La—Nd уменьшается в последовательности $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$, а элементов группы Eu, Sm, Yb — в другом порядке: $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$, причем с уменьшением концентрации щелочного металла степень экстракции также уменьшается (рис. 3). Измеренные величины потенциалов большинства амальгам РЗЭ оказались ниже таковых по сравнению с соответствующими амальгамами щелочных металлов. Этим, очевидно, и объясняется тот факт, что в работах^{63, 64} наблюдались лишь единичные волны восстановления с потенциалами 1,84—2,04 В.

Sm, Eu и Yb экстрагируются лучше, чем элементы группы La—Nd; причем степень экстракции уменьшается с увеличением атомного номера

ТАБЛИЦА 6

Экстракция РЗЭ (в %) амальгамами
K, Na и Li⁶³ ($c_{\text{Ln}} = 0,5 \text{ M}$)

РЗЭ	Амальгама *		
	Li	Na	K
La	38	21	17
Ce	—	13	8
Pr	31	13	14
Nd	23	7	5
Sm	45	66	50
Eu	41	50	50
Yb	25	47	37

* Использовалась 0,04 молярная амальгама.

элемента и не соответствует устойчивости двухвалентных ионов в растворе. Это может быть связано с тем, что РЗЭ образуют с ацетат-ионами комплексы неопределенного состава небольшой прочности, которая не зависит от атомного номера элемента⁷⁶, а также связано с явлениями гидролиза. Известно, что размер гидратированных катионов РЗЭ увеличивается с увеличением их атомных номеров⁷⁷, и этим объясняется возрастающая склонность РЗЭ к гидролизу от лантана к лютецию⁷⁸⁻⁸⁰. Бидерман⁸¹ показал, что в растворе с $\text{pH} \geq 6,5$ лантан гидролизован и образует ионы типа $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{La}_2(\text{OH})^{5+}$.

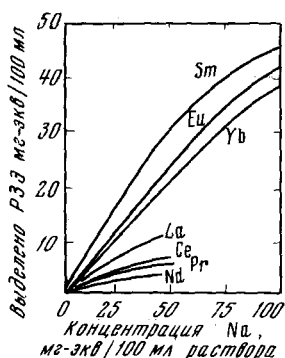
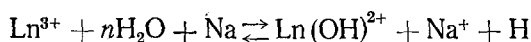


Рис. 3. Зависимость извлечения РЗЭ от концентрации натриевой амальгамы⁸⁶

В связи с этим логично ожидать образования гидролизованых форм РЗЭ при меньшем pH с увеличением атомного номера. Таким образом, процесс гидролиза, включающий и образование невосстанавливаемых полиядерных ионов, объясняет наблюдаемую тенденцию к уменьшению коэффициента экстракции с увеличением атомного номера. Этим также можно объяснить и поведение неэкстрагируемых РЗЭ:



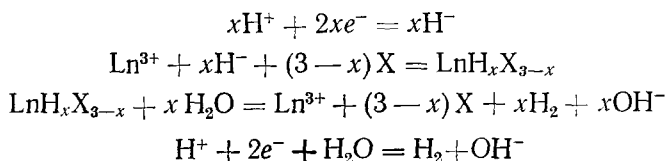
Однако непосредственного доказательства образования промежуточных ионов РЗЭ при экстракции группы элементов $\text{La} - \text{Nd}$ нет^{82, 83}.

Данные Баррета, Суизи и Топпа⁶⁴ дополняют приведенную выше классификацию этих элементов. Элементы первой группы $\text{La} - \text{Nd}$ при экстракции амальгамами щелочных металлов⁶⁴ восстанавливаются в одну ступень. Поскольку экстракция является суммой электрохимического и гидролитического процессов, а склонность к гидролизу увеличивается с увеличением атомного номера, то трехэлектронное восстановление становится невозможным для $\text{Sm} - \text{Eu} - \text{Yb}$ (вторая группа); они восстанавливаются в две ступени. Третья группа $\text{Gd} - \text{Lu}$ не имеет двухвалентного состояния, а трехэлектронного восстановления можно добиться при возрастающей склонности этих элементов к гидролизу только при очень жестких условиях, поэтому они практически не восстанавливаются амальгамами щелочных металлов.

Восстановление Sm , Eu , Yb идет ступенчато, причем сначала образуются двухвалентные катионы РЗЭ, которые показывают известную аналогию со щелочноземельными элементами. Гидролиз в этом случае проходит слабо, поскольку, например, гидроокись двухвалентного Eu заметно растворима в щелочном растворе. Кроме того, двухвалентные катионы редких земель, в отличие от трехвалентных, гидролизуются при более высоких pH , что важно для процесса последующего их восстановления до металла в условиях повышенной концентрации гидроксил-ионов в прикатодном слое по сравнению с раствором. Этим и объясняется, что негидролизованные катионы РЗЭ способны к ступенчатому восстановлению амальгамами щелочных металлов в обратном порядке, т. е. $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$.

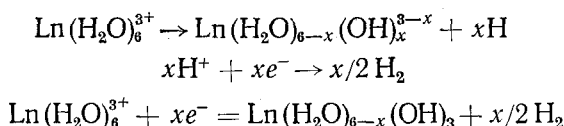
Трейндл⁸⁴ провел полярографическое и осциллографическое исследование некоторых РЗЭ. На основании данных о сильной восстановительной способности полученных продуктов восстановления, присутствии гидроксил-ионов при потенциале перенапряжения⁸⁵, зависимости глубины зубцов от деформируемости анонов и их концентрации, зависи-

мости граничного тока от концентрации деформируемых анионов и т. п. Трейнл высказал предположение, что продуктом восстановления являются гидриды и галогенгидриды соответствующих РЗЭ:

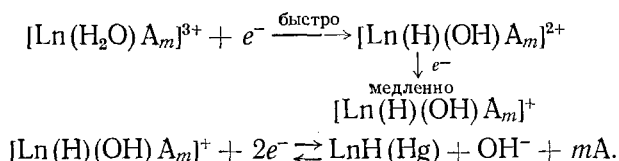


где $x=1, 2, 3$, а X — галогенид-ион. Количественное соотношение гидридов зависит от электродного потенциала.

Установлено^{86, 87}, что на фоне 0,1 М LiCl при $\text{pH} > 4$ все РЗЭ дают двухступенчатую волну восстановления, причем их восстановление на ртутном капельном электроде проходит необратимо, а наблюдаемые в работах^{65–74} диффузионно-ограниченные волны могут быть обусловлены восстановлением водорода из аквакомплексов этих элементов:

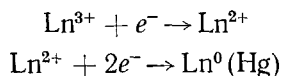


В работе⁸⁸ на основании данных электрохимического разделения РЗЭ на ртутном катоде в присутствии ионов лития и различных комплексообразующих аддендов (ацетат-, перхлорат-, тартрат, цитрат-ионов) процесс восстановления РЗЭ (не имеющих устойчивого двухвалентного состояния) объясняется образованием гидридов по следующей схеме:

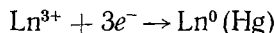


Следует отметить, что процесс электролитического восстановления РЗЭ на ртутном катоде еще недостаточно ясен. На основании данных приведенных выше исследований, можно выделить следующие основные варианты протекания катодного процесса.

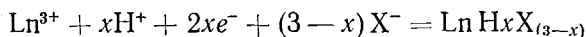
Последовательное восстановление до металла с образованием амальгамы:



Прямое восстановление трехзарядных ионов РЗЭ в амальгаму:



Восстановление с образованием гидридов и галогенгидридов:



Восстановление водорода из аквакомплексов или гидратных оболочек ионов РЗЭ:



Причем для РЗЭ, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния, наиболее предпочтительны два последних варианта, при которых катодный процесс представляется как каталитическое восстановление ионов водорода; механизм катализа состоит в образовании и разложении гидридов⁸⁷.

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ

1. Условия электрохимического разделения

Разделение элементов методом электролиза с ртутным катодом зависит от относительного распределения РЗЭ между ртутью и электролитом. Иными словами, любой параметр, который влияет на свойства РЗЭ в каждой фазе, будет влиять на их относительное распределение между двумя фазами⁷⁰. Например, образование комплексных соединений РЗЭ в водной фазе осложняет проведение электролиза. Это осложнение тем больше, чем выше устойчивость комплексных соединений.

Равновесное распределение любого трехвалентного элемента между ртутной фазой и электролитом при 25° может быть записано^{46*} в соответствии с уравнением Нернста в следующем виде:

$$E = E^a - 0,02 \log (c^a/c^e) \quad (1)$$

где E — катодный потенциал; E^a — стандартный амальгамный потенциал; c^a — концентрация РЗЭ в амальгаме; c^e — концентрация РЗЭ в электролите.

Катодный потенциал E имеет общее значение для электродных процессов каких-либо двух РЗЭ (1 и 2), поэтому распределение описывается уравнением:

$$\Delta E = E_1^a - E_2^a = 0,02 \log (c_1^a \cdot c_2^e/c_1^e \cdot c_2^a) \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что коэффициент разделения является величиной постоянной, зависящей лишь от различия в амальгамных потенциалах (ΔE) каких-либо двух РЗЭ. Таким образом, уже, например, $\Delta E = 20$ mV соответствует коэффициент разделения 10.

Для описания разделения смеси трехвалентных РЗЭ можно привлечь также данные о стандартных электродных потенциалах, особенно в том случае, если величины амальгамных потенциалов определены недостаточно точно. Амальгамные потенциалы РЗЭ различаются примерно так же, как их стандартные электродные потенциалы, и, следовательно, различия в значениях потенциалов соседних РЗЭ примерно на 20 mV, как упоминалось, позволяет достичь хорошего разделения.

Для практического разделения двух соседних РЗЭ необходимо учитывать чистоту и выход каждого элемента. Для этого по известным E_1^a или E_2^a необходимо установить катодный потенциал, который можно рассчитать по уравнению (2).

Можно также предсказать возможность отделения двухвалентных РЗЭ от трехвалентных. Для описания восстановления двухвалентных РЗЭ уравнение (1) примет вид:

$$E_{II} = E_{II}^a - 0,03 \log (c_{II}^a/c_{II}^e) \quad (3)$$

* В расчетах не учтена необратимость катодно-анодного поведения РЗЭ. Тем не менее они могут быть использованы в практической работе.

Из уравнений (1) и (3) получаем:

$$3E - 2E = 3[E^a - 0,02 \log(c^a/c^e)] - 2[E_{II}^a - 0,03 \log(c_{II}^a/c_{II}^e)]$$

и, следовательно,

$$E = 3E^a - 2E_{II}^a - 0,06 \log \alpha \quad (4)$$

где α — коэффициент разделения, зависящий от катодного потенциала.

Если равновесное распределение заканчивается одновременно для обоих электродных процессов, то E должен быть представлен прямой линией. Значения E^a и E_{II}^a определяют, когда катодный потенциал устанавливается по достижении оптимального равновесия. При наличии комплексообразующего агента в соответствии с законом действующих масс уравнение (2) принимает вид:

$$E_1^a - E_2^a = 0,02 \log \alpha + 0,02 \log \frac{K_{d_2}}{K_{d_1}} \quad (5)$$

где K_d — константа нестойкости. Если лиганд является очень сильным комплексообразующим агентом, например ЭДТА, то разделение может быть затруднено из-за высокого потенциала, необходимого для разрушения комплекса.

Комплексообразование может изменить условия выделения РЗЭ и оказать положительное влияние на их разделение при правильном выборе комплексообразующего агента^{33, 43}.

Непосредственное выделение РЗЭ на ртутном катоде, как было отмечено, зависит от распределения их ионов между ртутью и электролитом^{46, 89} и обусловлено скоростью перехода ионов РЗЭ через границу электрод — электролит, которая определяется уравнением вида:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{DA}{V\delta}(c - c^e), \quad (6)$$

где c — концентрация диффундирующего иона в электролите; c^e — концентрация иона на поверхности электрода; t — время электролиза; D — коэффициент диффузии; A — площадь электрода; V — объем электролита; δ — толщина диффузионного слоя.

При $c^e = 0$ и интегрировании уравнения (6) получаем:

$$\ln \frac{c}{c^0} = -\frac{DA}{V\delta} t \quad (7)$$

где c^0 — начальная концентрация иона в растворе.

График $\ln c = f(t)$ представляет собой прямую линию с наклоном, равным величине $DA/V\delta$, которую можно рассматривать как константу скорости (k).

РЗЭ, присутствующие в электролите в малых концентрациях, электролизуются со скоростью, определяемой главным образом диффузией в приэлектродном слое⁹⁰⁻⁹². Скорость диффузии зависит, в свою очередь, от плотности ионов электролизуемых элементов на поверхности ртути. При $k = DA/V\delta$ уравнение (7) принимает вид:

$$dN/dt = k \cdot c^s \quad (8)$$

где N — число ионов на единицу площади, перешедших за время t с поверхности электрода, концентрация ионов на которой равна c^s ⁹³.

Скорость повторного заполнения c^s определяется величиной $D(dc/dl)$, где D — объемный коэффициент диффузии ионов, а l — расстояние от

электрода. В перемешиваемом растворе объемная концентрация c^b существенно не меняется от величины δ так, что

$$dN/dt = D(c^b - c^s)/\delta = k \cdot c^s \quad (9)$$

Поскольку величина c^b зависит от времени, получаем:

$$-\frac{dc^b}{dt} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{A}{V} = \frac{\frac{A}{V} \cdot D \cdot k \cdot c^s}{D + \delta k} \quad (10)$$

При крайних значениях параметров δ , D и k , например, при $\delta k \gg D$, уравнение (10) принимает вид уравнения (6), которое является отражением первого закона Фика в применении к электродным реакциям⁵⁷. При $\delta k \ll D$ получаем $-dc^b/dt = (A/V)kc^b$. В этом случае $c^s \simeq c^b$, а скорость практически не зависит от D и δ .

Уравнение (10) можно использовать для описания процессов разделения РЗЭ и соответственно записать:

$$-\frac{dc^b}{dt} = \frac{A}{V} \beta \cdot c^b \quad (11)$$

где $\beta = Dk/(D + \delta k)$.

Отношение концентраций двух РЗЭ в электролите по истечении времени t можно представить зависимостью:

$$\frac{c_2^b}{c_1^b} = \frac{c_2^0}{c_1^0} e^{\frac{A}{V}(\beta_1 - \beta_2)t} \quad (12)$$

где c_1^0 и c_2^0 — начальные концентрации РЗЭ. Это отношение становится высоким для больших значений t в случае, если $\beta_1 \gg \beta_2$.

Поскольку концентрация любого из РЗЭ в амальгаме определяется как $c_i^a = (c_i^0 - c_i^b) V_e/V_a$, где V_e/V_a — отношение объемов электролита и амальгамы, то отношение РЗЭ, перешедших в амальгаму, описывается уравнением:

$$\frac{c_1^a}{c_2^a} = \frac{c_1^0 \left(1 - e^{-\frac{A}{V} \beta_1 t}\right)}{c_2^0 \left(1 - e^{-\frac{A}{V} \beta_2 t}\right)} \quad (13)$$

Для малых значений t отношение $c_1^a/c_2^a \approx (c_1^0/c_2^0)(\beta_1/\beta_2)$; для больших значений t , когда электролиз обоих РЗЭ происходит почти полностью, $c_1^a/c_2^a \approx c_1^0/c_2^0$.

Зная скорость выделения каких-либо двух РЗЭ на ртутном катоде и коэффициенты их распределения между двумя фазами, можно предсказать эффективность разделения этих РЗЭ.

Коэффициент разделения двух РЗЭ (1 и 2), одновременно выделяющихся на ртутном катоде, зависит от соотношения их концентраций в электролите (c^e) и амальгаме (c^a), т. е.⁸⁸:

$$\alpha = \frac{c_1^a \cdot c_2^e}{c_2^a \cdot c_1^e} \quad (14)$$

При подстановке величин c_1^a , c_2^a и c_1^e , c_2^e из уравнений (12, 13) в уравнение (14) получаем:

$$\alpha = \frac{[1 - e^{-\frac{A}{V} \beta_1 t}]}{[1 - e^{-\frac{A}{V} \beta_2 t}]} \cdot e^{\frac{A}{V}(\beta_1 - \beta_2)t} \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что при $\beta_1 = \beta_2$, $\alpha = 1$, и никакого разделения не происходит. При малом значении t $\alpha \simeq \beta_1/\beta_2$; при $t \rightarrow \infty$

$$\log \alpha = \frac{A \cdot t}{V \cdot 2,303} (\beta_1 - \beta_2) \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что когда переход обоих РЗЭ в ртуть является почти количественным, отношение остающихся в электролите РЗЭ становится очень большим.

В этом случае α может иметь очень высокое значение по сравнению с величиной, полученной в условиях равновесного разделения, при котором α постоянно. На рис. 4 представлены значения α , рассчитанные для принятых значений β_1/β_2 и перехода РЗЭ 1 (Ln).

При разделении Sm и Eu⁸⁸ полученные данные не отвечают требованиям равновесного разделения, но они могут быть использованы для получения общих представлений о скорости прямой реакции. Так, установлено, что 90% Eu извлекаются в течение 55 мин. электролиза, 20,4% Sm после 230 мин., при этом отношение β_1/β_2 равно 42. Из уравнения (15) следует, что при 99- и 99,9%-ном извлечении Eu α составляет 856 и 5570 соответственно. Эти величины достаточно хорошо совпадают с измеренными значениями α , равными соответственно 974 для 99,2% и 2810 для 99,9% извлечения Eu⁸⁸.

Более полные данные получены в опытах по разделению Eu и Sm, в которых катодный потенциал был высоким и извлечение Eu было почти количественным⁴⁶; они приведены в табл. 7, из которой видно, что значение α резко возрастает при высоком извлечении Eu.

ТАБЛИЦА 7
Электролиз цитратных комплексов Eu и Sm на литиевом амальгамном катоде в щелочном растворе (катодный потенциал 2,3—3,0 В, $t=30-39^\circ$)⁸⁸

Извлечение, %		α
Eu	Sm	
99,73	18,7	1600
99,83	17,6	2700
99,84	14,6	3700
99,95	26,2	5600
99,96	15,9	13 200

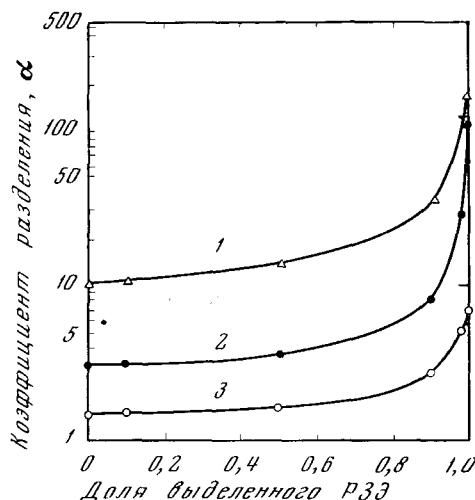


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения α от значений величины отношения β_1/β_2 ⁸⁸: 1 — $\beta_1/\beta_2=10$; 2 — $\beta_1/\beta_2=3$; 3 — $\beta_1/\beta_2=1,5$

Уравнение скорости реакции можно использовать и для определения времени выделения РЗЭ (Eu) с заданной концентрацией⁴⁶. Следует заметить, что лучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных наблюдается для разбавленных растворов (рис. 5 кривая 2).

Также можно рассчитать значения α и β для РЗЭ, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния. В работе⁸⁸, на основании экспериментальных данных по электролизу трехвалентных РЗЭ, приведенных на рис. 2, получены величины отношений β_1/β_2 (табл. 8). Сравнение найденных величин с расчетными для смеси другой концентрации РЗЭ пока-

ТАБЛИЦА 8

Величина отношения β_1/β_2 для метанольного электролита, содержащего РЗЭ

РЗЭ	Отношение β_1/β_2		РЗЭ	Отношение β_1/β_2	
	1 (исходная смесь)	2 (обогащенная смесь)		1 (исходная смесь)	2 (обогащенная смесь)
Nd—Gd	1,4	1,9	Dy—Ho	1,5	2,0
Gd—Tb	1,3	1,3	Ho—Er	2,5	2,0
Tb—Dy	1,3	1,5	Er—Y	1,6	1,2

зывает, что величины β_1/β_2 примерно одинаковы и не зависят от концентрационных отношений РЗЭ в смеси. Полученная зависимость величины β_1/β_2 от коэффициента разделения α представлена на рис. 4.

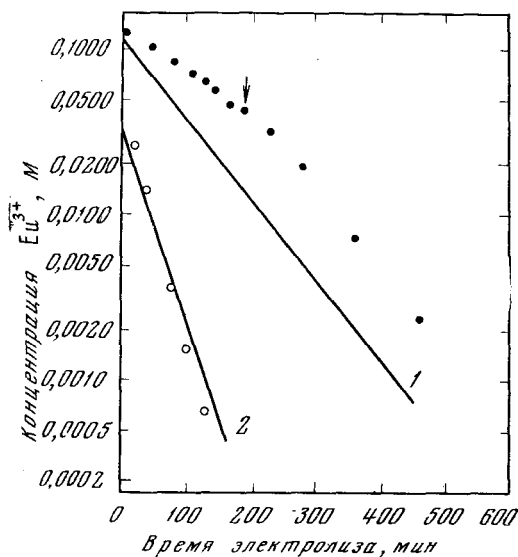


Рис. 5. Электролиз растворов европия⁴⁶: 1 — объем электролита 498 мл, $c_{Eu^{3+}} = 0,12$ М, $c_{Sm^{3+}} = 0,37$ М; 2 — объем электролита 285 мл, $c_{Eu^{3+}} = 0,039$ М; $c_{Sm^{3+}} = 0,32$ М. (Плотность тока ≈ 14 мА/см², количество ртути — 150 мл. Точки — экспериментальные, прямые линии — расчетные данные. Стрелка указывает на замену ртути)

от других РЗЭ (выделение которых на ртутном катоде требует более жестких условий), а также и друг от друга, если они присутствуют в различных концентрациях. Так, например, при первоначальном отношении Eu и Sm, равном 1:62 (0,447 М Sm и $7,2 \cdot 10^{-3}$ М Eu) примесь Eu в Sm можно снизить в 1000 раз путем проведения электролиза.

Шведов и Антонов⁵² изучали условия отделения Sm от Nd и Pr при их различной концентрации (от 0,1 до 1,34 М) в присутствии тартрата лития при плотности тока 15,5 мА/см². Отношения Sm, Nd и Pr были эквимолекулярными, т. е. 1:1:1. Установлено, что увеличение концентрации тартрата лития не сказывается на выделении Sm, а Nd и Pr при c_{tart} 0,4 и 0,7 М, соответственно, не образуют амальгамы и не выделяются на ртутном катоде. Nd и Pr можно разделить⁵² при плотности тока

2. Примеры разделения некоторых РЗЭ

В работах Рябчикова, Складенко, Строгановой^{35, 40, 44} на основании разработанных ими условий выделения Eu, Yb и Sm были намечены возможные пути разделения этих элементов. Eu может быть отделен от Yb электролизом их ацетатно-цитратных растворов при более высоком pH, от Sm — при более высоком, чем 1:2, молярном отношении $Ln^{3+} : Cit^{3-}$. Найдены также условия выделения Yb из смеси элементов иттриевой группы^{94, 95}. Онстотт показал³⁷, что лучшей амальгамой для выделения Eu является амальгама лития; выход Sm при замене цитрата калия на цитрат лития изменяется незначительно³⁹. Он отмечает, что Sm, Eu, Yb можно отделить

7,7 мА/см², $c_{\text{tart}} = 0,34$ М. Так, при продолжительности электролиза 60 мин. из раствора объемом 20 мл на катоде из 200 г ртути выделялось 47% Pr и 1,5% Nd; коэффициент разделения составлял 58.

Клаузиус и Рамирец⁹⁶ использовали для разделения Nd и Pr незначительные различия в подвижности их ионов. Онстотт⁹⁷ изучал возможность разделения этих элементов электролизом их хлоридов в присутствии цитрата лития. Максимальный коэффициент разделения при этом был равен 3.

Лаврухина, Колесов, Тан Сяо-ен подробно изучили условия выделения Sm на ртутном катоде⁴⁷⁻⁵⁰ и, используя различия в поведении Pm, Ce и других РЗЭ, предложили метод их разделения. В частности, при периодическом добавлении цитрата калия в процессе электролиза (уменьшается отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{Cit}^{3-}$) или при смене ртути (потенциал электрода сохраняется постоянным и недостаточным для выделения Pm и Ce) РЗЭ, не имеющие устойчивого двухвалентного состояния, остаются в растворе. Этот метод использован для отделения продуктов ядерных реакций — радиоизотопов La, Ce, Pr, Nd и Pm от основной массы Sm и Eu, облученной протонами с энергиями 220 и 660 MeV^{48, 49, 98, 99, 100}. Радиоактивные изотопы элементов иттриевой группы отделяли электролизом их ацетатно-цитратных растворов от Yb, облученного протонами высоких энергий¹⁰¹.

Шведов и Антонов предложили схему разделения Y, Yb, Er, Lu, а также Eu и La^{42, 43}. Они изучили⁵³ условия амальгамообразования Gd, Tb, Dy и Ho при электролизе с ртутным катодом ацетатно-цитратных растворов в присутствии ионов лития. Установлено, что большое влияние на выход этих элементов оказывает концентрация ионов лития и молярное отношение $\text{Ln}^{3+} : \text{Cit}^{3-}$, а также концентрация РЗЭ.

Оптимальные молярные отношения $\text{Ln}^{3+} : \text{Cit}^{3-}$ для Gd, Tb, Ho и Dy различны и соответственно равны 12—15, 13, 26, 17. Коэффициенты разделения бинарных смесей РЗЭ найдены⁵³ равными: для Gd—Tb 6—8, Gd—Ho 10—40, Tb—Dy 5—10, Tb—Ho 10—30, Tb—Er 20—40, Tb—Lu 30—60. С увеличением концентрации РЗЭ их выход, как правило, уменьшается. Например, гольмий при концентрации более чем 0,01 М не выделяется на ртутном катоде; переход Dy и Tb в амальгаму при их концентрации в электролите более $2,5 \cdot 10^{-2}$ М и $4,0 \cdot 10^{-2}$ М становится незначительным. Это связано с уменьшением диссоциации комплексных соединений этих РЗЭ при увеличении их концентрации.

* * *

В настоящее время в связи с развитием ряда новых производств и широким применением полупроводниковых материалов с особой необходимостью возникает задача получения сверхчистых веществ и определения примесей многих элементов в очень малых количествах (до $10^{-10}\%$)^{102, 103}. В этом отношении электролиз с ртутным катодом является одним из перспективных методов концентрирования элементов с последующим их определением различными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Усп. химии, **24**, 260 (1955); **29**, 1285 (1960).
2. I. Matignon, C. r., **142**, 83 (1906).
3. C. Urbain, E. Burion, C. r., **153**, 1155 (1911).
4. W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem., **184**, 345 (1929).
5. F. Hund, Ztschr. Phys., **33**, 855 (1925).

6. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., Гостехиздат, 1953.
7. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, М., 1949.
8. R. C. Vickery, в сб. Chemistry of the lanthanons, N. Y.—London, 1953; Analytical chemistry of the Rare-earth, O. L., N.—Y., P. Perg. Press, 1961.
9. G. Krüss, Ztschr. anorg. Chem., **3**, 60 (1893).
10. T. P. Cutcheon, J. Am. Chem. Soc., **29**, 1445 (1907).
11. L. M. Dennis, B. I. Lemon, Там же, **37**, 131 (1915).
12. L. M. Dennis, A. B. Ray, Там же, **40**, 174 (1918).
13. J. Neckers, H. Kremers, J. Phys. Chem., **50**, 950 (1928).
14. H. C. Kremers, L. Guili, Trans. Electrochem. Soc., **55**, 199 (1929).
15. T. Moeller, H. Kremers, J. Phys. Chem., **48**, 395 (1944); Chem. Rev., **37**, 97 (1945).
16. L. F. Jntema, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2782 (1930).
17. R. W. Ball, L. F. Jntema, Там же, **52**, 4264 (1930).
18. W. Prandtl, Ztschr. anorg. Chem., **209**, 13 (1932).
19. A. Brukl, Angew. Chem., **49**, 159 (1936); **50**, 25 (1937); **52**, 151 (1939).
20. L. Holleck, W. Noddack, Angew. Chem., **50**, 362 (1937).
21. W. Biltz, F. Mayer, Ztschr. anorg. Chem., **175**, 23 (1928).
22. B. S. Hopkins, L. F. Andrieth, Trans. Electrochem. Soc., **66**, 8 (1934); **89**, 6 (1946).
23. L. F. Andrieth, E. Jukkola, R. Meints, B. Hopkins, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1805 (1931).
24. E. Jukkola, L. Andrieth, B. Hopkins, Там же, **56**, 303 (1934).
25. С. И. Скляренок, И. В. Смирнов, Ж. прикл. химии, **8**, 44 (1935).
26. H. N. McCoy, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1622, 3432 (1941); **64**, 1009 (1942).
27. H. N. McCoy, Inorganic Synthesis, vol. N. Y.—L., 1946, стр. 65.
28. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 44; в сб. Редкоземельные элементы, «Наука», М., 1963, стр. 134.
29. G. Beck, Helv. chim. acta, **29**, 357 (1946).
30. C. Crouthamel, J. Am. Chem. Soc., **72**, 382 (1950).
31. C. Crouthamel, D. Martin, Там же, **73**, 569 (1951).
32. K. Vicery, J. Chem. Soc., **1950**, 2058.
33. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, ДАН, **58**, 1373 (1947).
34. J. K. Marsh, J. Chem. Soc., **1942**, 523; **1943**, 531; **1946**, 20, **1951**, 1337.
35. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Скляренок, Н. С. Строганова, Ж. неорг. химии, **1**, 1954 (1956).
36. Е. Онстотт, в сб. Редкоземельные металлы, ИЛ, М., 1957, стр. 291.
37. E. I. Onstott, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6297 (1960).
38. P. Barrett, D. A. Shirley, Phys. Rev., **131**, 123 (1963).
39. E. I. Onstott, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2129 (1955).
40. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Скляренок, Н. С. Строганова, Ж. неорг. химии, **4**, 1985 (1959).
41. В. П. Шведов, Фу И-бей, Радиохимия, **2**, 57 (1960).
42. В. П. Шведов, Фу И-бей, Там же, **2**, 231, 234, 714 (1960).
43. Фу И-бей, Автореферат канд. диссерт., ЛГУ, 1960.
44. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Скляренок, Н. С. Строганова, Ж. неорг. химии, **4**, 2682 (1959).
45. D. Nauman, W. Heune, J. prakt. Chem., **8**, 28 (1958).
46. E. I. Onstott, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2070 (1956).
47. А. К. Лаврухина, Г. М. Колесов, Тан Сао-ен, ДАН, **134**, 1406 (1960).
48. А. К. Лаврухина, Г. М. Колесов, см.²⁸, стр. 369.
49. А. К. Лаврухина, Г. М. Колесов, Тянь Сяо-ен, Радиохимия, **3**, 724 (1960).
50. А. К. Lavrukhina, G. M. Kolesov, Tan Siao-en. В сб. Radioisotopes in the physical science and industry, Intern. Atomic energy Agency, Vienna, 1962.
51. В. П. Шведов, П. Г. Антонов, Радиохимия, **5**, 616 (1963).
52. В. П. Шведов, П. Г. Антонов, Там же, **5**, 342 (1963).
53. В. П. Шведов, П. Г. Антонов, Там же, **6**, 581 (1964); **9**, 264, 478 (1967).
54. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959, стр. 273, 660—719.
55. W. Noddack, A. Brukl, Angew. Chem., **50**, 362 (1937).
56. H. A. Laitinen, E. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2260 (1949).
57. L. Holleck, Ztschr. Electrochem., **45**, 243 (1939).
58. A. Timnick, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1347 (1948).
59. В. А. Заринский, ЖФХ, **24**, 662 (1950).
60. С. И. Якубсон, Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии, **2**, 349 (1957).
61. A. Purushottam, B. S. V. Raghava Rao, Anal. Chim. acta, **12**, 589 (1955).
62. L. Holleck, Ztschr. Electrochem., **45**, 249 (1939).

63. M. F. Barrett, P. Sweasey, N. E. Topp, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 571 (1962).
64. M. F. Barrett, P. Sweasey, N. E. Topp, Там же, **25**, 1273 (1963).
65. S. W. Rabideau, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1342 (1948).
66. C. R. Estee, G. Glockler, Там же, **70**, 1344 (1948).
67. A. W. Swensen, G. Glockler, Там же, **71**, 1641 (1949).
68. R. H. Leach, H. Terrey, Trans. Faraday Soc., **33**, 480 (1937).
69. I. Heyrovsky, Polarographie, Springer, Vienna, 1941, стр. 329.
70. K. Schwable, G. Anders, Naturwiss., **47**, 201 (1960).
71. I. M. Kolthoff, I. I. Lingane, Polarography, vol. II, N. Y., 1932, стр. 440.
72. L. Holleck, Naturforsch., **26**, 81 (1947).
73. H. A. Laitinen, W. A. Taebel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**, 825 (1941).
74. A. A. Vlček, Chem. Listy, **49**, 565 (1955); **49**, 478 (1955).
75. М. Г. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1956, стр. 32.
76. A. Sonesson, Acta chem. scand., **12**, 165, 1937 (1958).
77. F. H. Spedding, G. Atkinson, The Structure of Electrolytes, Ed. W. J. Hamer, N. Y., 1959, стр. 319.
78. H. T. S. Britton, J. Chem. Soc., **127**, 2142 (1925).
79. T. Moeller, H. E. Kremers, J. Phys. Chem., **48**, 395 (1944).
80. T. Moeller, N. Fogel, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4481 (1951).
81. G. Biedermann, L. Giavatta, Acta chem. scand., **15**, 347 (1961).
82. J. D. Corbett, L. E. Druding, C. B. Lindall, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 176 (1961).
83. L. F. Druding, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5512 (1959); **83**, 2462 (1961).
84. L. Treindl, Collection, **24**, 3389 (1959).
85. E. L. Colichman, Anal. Chem., **27**, 1559 (1955).
86. М. З. Хасан, Автореферат кандид. диссерт., М., 1966.
87. Н. Н. Севрюков, М. З. Хасан, Ж. анал. химии, **22**, 1487 (1967).
88. E. I. Onstott, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4451 (1959).
89. L. B. Rogers, J. Electrochem. Soc., **99**, 267 (1952).
90. В. В. Скорчелетти, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, Л., 1959, стр. 386, 458, 476.
91. W. H. Watis, J. Am. Chem. Soc., **73**, 693 (1951).
92. N. L. Paddock, Nature, **167**, 1070 (1951).
93. P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1430 (1953).
94. С. И. Скляренко, И. Э. Краузе, В. А. Морозова, Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 748.
95. Н. С. Строганова, Ю. С. Скляренко, см.²⁸, стр. 376.
96. K. Clusius, E. K. Ramirez, Helv. chim. acta, **36**, 5, 1160 (1953).
97. E. I. Onstott, Anal. Chem., **33**, 1470 (1961).
98. А. К. Лаврухина, Г. М. Колесов, Тан Сяо-ен, Материалы III совещ. по нейрондефицитным изотопам, Изд. ОИЯИ, Дубна, 1960, т. 3, стр. 133.
99. Г. М. Колесов, Т. В. Малышева, Л. Н. Никитюк, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 1267 (1963).
100. Л. Н. Панкратова, Радиохимия, **10**, 122 (1968).
101. А. А. Поздняков, Ж. анал. химии, **2**, 566 (1956).
102. Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, М., «Наука», 1966, стр. 145—147, 171—175.
103. А. К. Лаврухина, А. А. Поздняков, Аналитическая химия технеция, прометия, аstatина и франция, М., «Наука», 1966, стр. 171—176.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва
Московский гос. университет
Институт ядерной физики