

С 58
ХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

СОЕДИНЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

СУЛЬФАТЫ
СЕЛЕНАТЫ
ТЕЛЛУРАТЫ
ХРОМАТЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

010
С-58

ХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

СУЛЬФАТЫ
СЕЛЕНАТЫ
ТЕЛЛУРАТЫ
ХРОМАТЫ

Ответственный редактор
доктор химических наук
Л.Н. КОМИССАРОВА



МОСКВА "НАУКА"

1986

Л.Н. КОМИССАРОВА, Г.Я. ПУШКИНА, В.М. ШАЦКИЙ, А.С. ЗНАМЕНСКАЯ,
В.А. ДОЛГИХ, Ю.Л. СУПОНИЦКИЙ, И.В. ШАХНО, А.Н. ПОКРОВСКИЙ,
С.М. ЧИЖОВ, Т.И. БАЛЬКИНА, И.Д. БЕЛОВА, В.В. БЕЛОВ,
Т.И. КУЗЬМИНА, М.В. САВЕЛЬЕВА

Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы/
Л.Н. Комиссарова, Г.Я. Пушкина, В.М. Шацкий и др. — М.: Наука, 1986. — 366 с.
(Химия редких элементов).

Монография посвящена кислородным соединениям РЗЭ и элементов VI группы периодической системы в различных степенях окисления. Изложены сведения по фазовым диаграммам двойных и более сложных систем, методам синтеза соединений, их структуре и физико-химическим свойствам. Описаны возможные области применения в народном хозяйстве.

Для специалистов по неорганической и физической химии, кристаллохимии и некоторым областям материаловедения.

Табл. 185. Ил. 104. Библиогр. 964 назв.

Редакционная коллегия

Академики *И.В. Тананаев* (главный редактор),

Ю.А. Буслаев,

доктор технических наук *П.А. Арсеньев*,

доктора химических наук *Б.Ф. Джурицкий, Л.М. Ковба*,

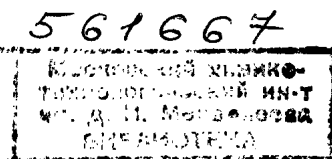
Л.Н. Комиссарова, Т.Н. Кузнецов, В.Б. Лазарев,

В.П. Орловский, Н.Н. Чудинова,

кандидат технических наук *А.В. Потемкин* (ответственный секретарь)

Рецензенты

Б.Д. Степин, К.Н. Семенов



Настоящая монография продолжает серию "Химия редких элементов". В ней обобщены результаты многочисленных экспериментальных работ по изучению условий синтеза, строения, химических и физических свойств соединений оксокислот элементов VIA подгруппы периодической системы и хрома с редкоземельными элементами. Этот материал весьма обширен и касается большого числа разнообразных по составу и свойствам соединений. При его изложении авторы, как правило, пользовались традиционными названиями соединений и только в случае оксокислот хрома, отличающихся большим разнообразием степеней окисления хрома, были привлечены систематические названия в соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК, но адаптированными к традициям русского языка.

С лигандами состава HO_4^{2-} и HO_3^{2-} , содержание которых характерно для основных групп представляемых соединений РЗЭ, известны производные различного типа: средние, основные, кислые и более сложного состава. Наибольшая аналогия проявляется в свойствах соединений серной, селеновой и хромовой, а также сернистой и селенистой кислот. Для них характерны многообразные превращения в водных растворах, а для термически устойчивых соединений и в твердой фазе. Значительно отличаются от них теллулаты, теллуриты и хромиты. Наблюдаемые закономерности в изменении состава, строения и свойств этих групп соединений РЗЭ определяются размером аниона, его кислотной функцией и устойчивостью. Определенную роль играет радиус РЗЭ. При рассмотрении закономерностей в ряду однотипных соединений РЗЭ надо иметь в виду, что скандий, отнесенный к этой группе элементов, в действительности не является ее типичным представителем. Начиная ряд *d*-элементов и обладая существенно меньшим радиусом, повышенной склонностью к комплексообразованию и формированию устойчивой октаэдрической координационной сферы, он во многих случаях проявляет большую аналогию с галлием, железом, цирконием и ториумом.

Следует отметить, что имеющиеся сведения по характеристикам обсуждаемых соединений далеко не равноценны. Это связано с тем, что направление и объем исследований определялись различными целями, например необходимостью получить сведения о малоизученных соединениях РЗЭ, создать новые материалы на их основе, разработать физико-химические основы технологического процесса переработки редкоземельного сырья и др. Наиболее полно представлены кислородные соединения серы, которые широко изучаются в последние десятилетия как в нашей стране, так и за рубежом. Возможности использования хромитов РЗЭ в различных областях техники определило повышенное внимание исследователей

СУЛЬФАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

к этой группе соединений. Весьма фрагментарны сведения о кислородных соединениях селена и теллура с редкоземельными элементами. Что же касается тиосульфатов РЗЭ, то анализ литературных сведений по этой группе соединений показывает, что они не были выделены в чистом состоянии, хотя им уделялось внимание исследователей в связи с использованием их в технологии очистки препаратов РЗЭ. Имеющиеся характеристики свойств твердых тиосульфатов РЗЭ в действительности относятся к смесям, состав которых, видимо, отличается от истинного. Помимо тиосульфатных анионов, в препаратах присутствует сульфитная группа, их соотношение определяется, по всей вероятности, условиями образования. Тиосульфат же скандия вовсе не получен.

Обобщение экспериментального материала по рассмотренным группам соединений РЗЭ, которое из-за его неравноценности провести весьма трудно, основывается на результатах изучения фазовых диаграмм. При описании каждой группы соединений принята общая схема изложения, оправдавшая себя в ранних монографиях этой серии: вначале рассматриваются методы синтеза и фазовые диаграммы, затем строение, физико-химические свойства и в конце главы представлено применение соединений с указанием специальной литературы для детального знакомства по этим вопросам. Каждая глава книги освещает отдельную группу соединений, например сульфаты, селенаты, хроматы и т.д. Исключение составляют теллулаты и теллуриды, которые в связи с малым объемом материала рассматриваются в одной главе. Дополнительно здесь же охарактеризованы оксотеллуриды РЗЭ, образующиеся при термическом разложении этих соединений и ранее не представленные в этой серии монографий. В одну главу объединен материал по взаимодействию соединений РЗЭ с тиосульфатными анионами и другими кислородными соединениями серы.

Анализ и обобщение большого фактического материала по рассмотренным в монографии соединениям РЗЭ (в особенности это относится к сульфатам, селенитам и хроматам) базируется на опыте научной деятельности авторов, которая была связана с исследованиями в области химии этих групп соединений. При написании монографии участие авторов распределилось следующим образом: Л.Н. Комиссарова (главы 1–5); В.М. Шацкий, А.Н. Покровский, С.М. Чижов, Т.И. Балькина (глава 1), И.Д. Белова (глава 2), В.В. Белов (глава 3), Г.Я. Пушкина (главы 4, 5), А.С. Знаменская (глава 5), В.А. Долгих (глава 6), И.В. Шахно, Т.И. Кушнир, М.В. Савельева (глава 7), Ю.Л. Супоничкий (глава 8 и разделы по термодинамике в главах 1, 4, 5).

Редколлегии и авторы с глубокой признательностью обращаются к памяти А.В. Потемкина, труд которого в качестве ученого секретаря редколлегии был значительным при подготовке монографий серии "Химия редкоземельных элементов".

Л.Н. КОМИССАРОВА

Первые сведения о сульфатах РЗЭ относятся к началу XIX в. (1804 г.), когда Берцелиус и Хизингер [1] получили индивидуальные препараты различных сульфатов церия (III, IV). Основное внимание до последних десятилетий уделялось исследованию сернокислых растворов этих соединений, условиям кристаллизации многочисленных гидратов основных, средних и двойных сульфатов РЗЭ. Возможности использования сульфатов РЗЭ сложного состава в качестве материалов новой техники послужили стимулом для физико-химических исследований твердофазных взаимодействий в сульфатных системах и синтеза двойных и тройных сульфатов РЗЭ, смешанных по аниону сульфатов и производных с органическими основаниями. Однако сведения о последних двух группах соединений скорее относятся к типу поисковых исследований и являются предметом дальнейших разработок.

1.1. Гидраты средних сульфатов РЗЭ

Получение и растворимость

Обычно сульфаты РЗЭ получают действием серной кислоты на оксиды, гидроксиды или соли летучих кислот РЗЭ [1–3]. Избыток серной кислоты удаляют нагреванием реакционной смеси. При этом образуются безводные сульфаты. Температура прокаливания не должна превышать 600–650°С, а в случае сульфата скандия 400°С во избежание образования основных солей [4, с. 281–325]. Растворением в воде и последующей кристаллизацией получают кристаллогидраты с различным содержанием воды $Ln_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; гидратное число (n) колеблется от 2 до 20 [4] и зависит от катиона и условий кристаллизации: температуры, скорости достижения пересыщения, наличия зародышей определенного кристаллогидрата, присутствия посторонних веществ в растворе и их концентрации, давления водяного пара над кристаллогидратом и других факторов.

В табл. 1.1 представлены известные гидраты, а в табл. 1.2 – условия получения различных гидратов сульфатов РЗЭ. Следует отметить, что высшие гидраты ($n > 9$), характерные для сульфатов легких РЗЭ, образуются при низких температурах, в обычных же условиях они неустойчивы и превращаются в октагидраты. $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ спонтанно переходит в тетрагидрат, а $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ – в пентагидрат. Переход пентагидрат → тетрагидрат вообще не наблюдается, он протекает очень медленно, особенно при высоких температурах, хотя $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ абсолютно стабилен выше 41°С [5]. Поэтому многие авторы получают из раствора лабильный $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Таблица 1.1

Известные гидраты сульфатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ln	n	Литература
Sc	1; 2; 4; 5; 6; 7	[4, 6–11]
La	3; 5; 6; 8; 9; 16	[3, 4, 12, 13, 15, 16, с. 116–118]
Ce	1, 2; 4; 4, 5; 5; 6; 7; 7, 5; 8; 9; 12	[4, 5, 12, 14, 17–20]
Pr	5; 6; 8; 12; 15	[4, 17, 19, 20]
Nd	5; 8; 15	[4, 21, 22]
Y, Sm, Eu, Ho–Lu	8	[4, 12, 15, 23]
Gd	6; 8	[4, 24]
Dy	8; 10	[4, 24]
Yb	8; 11	[23, 25, 26]

Примечание. Типичное для Ln значение n подчеркнуто.

Таблица 1.2

Получение гидратов сульфатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Гидратное число (n)	Ln	Условия получения гидрата	Литература
1	2	3	4
1	Ce	Обезвоживание гидрата (n = 8) при нагревании	[14]
2	Sc	Из гидрата (n = 5÷7) при нагревании	[6, 9, 11]
	Ce	Обезвоживание гидрата (n = 8) над 90–97%-ной H_2SO_4	[17, 18]
3	La	Обезвоживание гидрата (n = 9) над 90–97%-ной H_2SO_4	[4, 12]
4	Sc	Кристаллизация из горячих кислых р-ров	[7, 8]
	Ce	Кристаллизация из водных р-ров, $t > 40^\circ\text{C}$	[5]
		Обезвоживание гидратов (n > 4) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,035$ мм рт. ст.	[18]
4,5	Ce	Обезвоживание гидратов (n > 4) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,083$ мм рт. ст.	[18]
5	Sc	Кристаллизация при 25°C из р-ров, 0–14 мас.% H_2SO_4	[9]
	La, Nd	Кристаллизация из водных р-ров при 100°C	[13, 21]
	Ce	Кристаллизация из водных р-ров при $70–100^\circ\text{C}$	[4, 5, 12, 17, 19]
		Обезвоживание гидрата (n = 8) над 50%-ной H_2SO_4	[12]
	Pr	Кристаллизация из водных р-ров при $55–80^\circ\text{C}$	[19, 20]
6	Sc	Медленная кристаллизация из насыщенных водных р-ров при 25°C	[4, 6, 8]
	La, Pr	Кристаллизация из конц. растворов H_2SO_4	[4]
	La	Обезвоживание гидрата (n = 9) над 80%-ной H_2SO_4	[12]

Таблица 1.2 (окончание)

1	2	3	4
6	Gd	Кристаллизация из раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (0–36,13 мас.%) при 30°C	[24]
	Ce	Кристаллизация при 100°C из р-ра, насыщенного на холоду	[18]
7	Sc	Кристаллизация из водного р-ра при 25°C	[7, 10]
	Ce	Оводнение гидрата (n = 6) при $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 15,5$ мм рт. ст.	[18]
7,5	Ce	Оводнение гидрата (n = 6) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 16,25 \div 16,80$ мм рт. ст.	[18]
8	Ce	Кристаллизация из водного р-ра при $t < 33^\circ\text{C}$	[5]
	La–Sm, Tb, Dy, Tm	Осаждение из водного р-ра спиртом	[15, 23]
	Ce	Оводнение гидрата (n = 6) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17,20$ мм рт. ст.	[18]
	Pr, Nd, Er	Медленное испарение р-ра при $20–40^\circ\text{C}$	[4, 12]
	Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu	Кристаллизация из водного р-ра при $25–100^\circ\text{C}$	[4, 24]
9	La	Медленное нагревание насыщ. р-ра от 0 до 30°C	[12, 16, 19]
	Ce	Кристаллизация из водного р-ра при $33–41^\circ\text{C}$	[5, 17]
10	Dy	Кристаллизация из р-ра $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (0–34,11 мас.%)	[24]
11	Yb	Осаждение из водного р-ра спиртом	[25, 26]
12	Ce, Pr	Кристаллизация из водного р-ра при 0°C	[17, 20]
15	Nd, Pr	Встряхивание гидрата (n = 8) с р-ром H_2SO_4 при $-3 \div 0^\circ\text{C}$	[4, 19, 20, 22]
16	La	Кристаллизация из водного р-ра при $\sim 0^\circ\text{C}$	[4]

Оценивая литературные сведения по растворимости, следует иметь в виду характерное свойство сульфатов РЗЭ легко образовывать пересыщенные растворы. Возникающие при этом метастабильные состояния весьма устойчивы, и переход в равновесное состояние часто не происходит в течение многих месяцев. Это не позволяет однозначно оценить надежность приводимых величин, а также степень достижения равновесных условий. Для изучения растворимости рекомендуется брать в качестве исходного тот гидрат сульфата РЗЭ, который является стабильной фазой для выбранной температуры, а достижение этой температуры осуществлять в более низких температур, поскольку гидраты сульфатов РЗЭ характеризуются отрицательным температурным коэффициентом растворимости [5].

При постепенном повышении температуры достигается точка перехода одного гидрата в более бедный по воде гидрат и равновесная кривая растворимости претерпевает разрыв. Однако практические кривые раство-

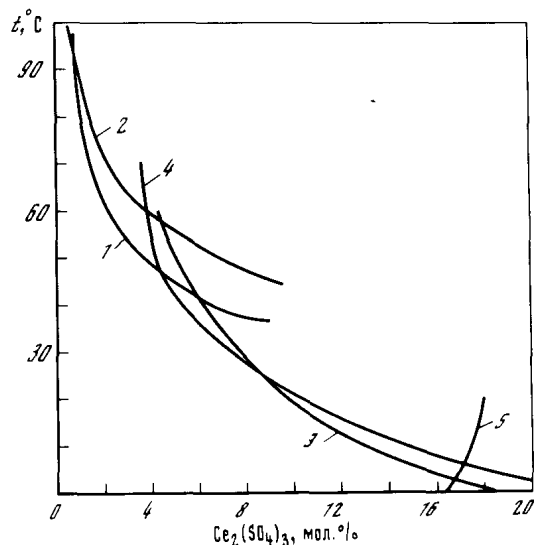


Рис. 1.1. Растворимость кристаллогидратов сульфата церия
 1 - $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$; 2 - $Ce_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$; 3 - $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 8H_2O$; 4 - $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; 5 - $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$

римости представлены набором отдельных кривых растворимости для каждого индивидуального гидрата. В качестве яркого примера на рис. 1.1 представлены кривые растворимости различных кристаллогидратов сульфата церия(III) [23]. Отдельные кривые растворимости имеют не только сульфаты РЗЭ с различным гидратным числом, но также и различные модификации одного гидрата. Например, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в обычных условиях существует в α -форме, которая переходит выше $80^\circ C$ в β -форму [22]. В табл. 1.3 приведена растворимость этого гидрата в воде и растворах серной кислоты.

Изменение растворимости сульфатов в воде по ряду РЗЭ зависит от гидратного числа. В случае $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ она увеличивается при переходе от соединения La к Ce. Для устойчивых $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в ряду Pt ÷ Lu эта зависимость имеет минимум, который отмечен у соединения европия (табл. 1.4).

Данные по растворимости сульфатов РЗЭ в воде в зависимости от температуры сведены в табл. 1.5. Для удобства сравнения сделан пересчет величин растворимости в мас. %. Большой разброс величин для одной и той же температуры свидетельствует о больших отклонениях от равновесных значений, поэтому оставлена одна значащая цифра после запятой.

Водные растворы сульфатов устойчивы при повышенных температурах, например до $260^\circ C$ ($La_2(SO_4)_3$) и до $320^\circ C$ ($Y_2(SO_4)_3$) [29]. Отрицательный температурный коэффициент растворимости сульфатов РЗЭ и склонность к пересыщению сохраняется и при высоких температурах не только при растворении в воде, но и в растворах уранилсульфата (табл. 1.6). Увеличение растворимости $Ln_2(SO_4)_3$ в растворах UO_2SO_4 по сравнению с чистой водой свидетельствует о сильном комплексообразовании сульфатных ионов с ионами РЗЭ

Таблица 1.3

Растворимость (S) гидратов сульфата неодима в воде и серной кислоте [22]

Растворитель	t, °C	S, мас.% $Nd_2(SO_4)_3$	Донная фаза
H_2O	0,4	11,38	$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$
	13,8	7,88	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	19,8	6,58	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	79,6	2,12	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	87,2	1,28	$\beta-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	97,2	1,23	$\beta-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
$N/3 H_2SO_4$	0	10,4	$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$
	30,4	5,71	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	89,6	2,15	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
$1N H_2SO_4$	0,2	9,89	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	96,8	2,69	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
$4N H_2SO_4$	0,2	4,56	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	81,0	3,64	$\alpha-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
$8N H_2SO_4$	11,0	1,62	$\beta-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	46,4	2,19	$\beta-Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Таблица 1.4

Растворимость и энтальпия растворения сульфатов РЗЭ в воде

Сульфат РЗЭ	$Ln_2(SO_4)_3$, г/100 мл р-ра [27]	$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, г/100 г H_2O [28]		- $\Delta H_{раств}$, ккал/моль
	20° C	20° C	40° C	
$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	54,61			
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	2,60			
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	9,85			
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	11,30	12,74	7,64	4,69
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	6,55	7,00	4,51	4,03
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2,60	2,67	1,99	2,69
$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2,50	2,56	1,93	2,50
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2,81	2,89	2,19	2,52
$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,44	3,56	2,51	3,21
$Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	4,83	5,07	3,34	3,83
$Ho_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	7,56	8,18	4,52	5,44
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	8,90	9,76	4,90	6,32
$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	13,79	16,00	6,53	8,22
$Tm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	19,8* ¹			
$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	25,81	34,78	22,90	3,82
$Lu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	32,10	47,27	16,93	9,42
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [11]		9,53* ²	4,79* ³	

*¹ Получено интерполяцией. *² При $20,5^\circ C$. *³ При $50^\circ C$.

Температурная зависимость растворимости сульфатов РЗЭ в воде

Донная фаза	$t, ^\circ\text{C}$	$S, \text{ мас. \% Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	Литература
1	2	3	4
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	6,8	[28]
	25	8,8; 5,4; 5,2; 5,0	[30–33]
	40	3,6	[28]
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0	2,9	[20]
	25	1,9; 2,0; 2,1	[34–36]
	50	1,3; 1,5	[20, 34]
	75	1,0	[34, 36]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	100	0,7	[20]
	0	13,9; 14,2	[5, 37]
	19,2	15,0	[5]
	25	14,0	[38]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0	17,3	[5]
	21	8,7	[5]
	45	5,0	[5]
	65	3,5	[5]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	14,1; 15,8; 16,0	[5, 37–40]
	25	4,8; 5,7; 7,8	[33, 37, 39, 41]
	50	4,5; 4,6	[5, 37, 39]
	60	3,9	[5]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40	7,6	[38]
	60	3,1; 3,3	[5, 38]
	80	1,2; 1,7	[5, 38]
	100,5	0,5; 0,8	[5, 38]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35	7,8	[5]
	50	3,3	[5, 37]
	75	1,09	[37, 39]
	100,5	0,4	[5, 39]
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	16,5	[20]
	18	12,3	[20]
	20	9,0	[28]
	25	9,8; 8,0	[33, 35]
	40	5,7	[28]
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75	4,0	[20]
	85	1,5	[20]
	95	1,0	[20]
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	0,4	11,4	[22]
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	8,7	[20]
	16	6,6	[20]
	19,8	6,6; 5,2	[22, 28]
	25	4,7; 5,3	[33, 35]
	50	3,4	[22]
$\alpha\text{-Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	79,6	2,1	[22]
$\beta\text{-Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	87,2	1,3	[22]
	97,2	1,2	[22]
	20	2,1	[28]
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25	1,5; 2,4	[33, 33a]
	40	1,6	[28]

1	2	3	4
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	2,0	[28]
	40	1,5	[28]
	0	3,1	[19]
	14	2,2	[19]
	20	2,3	[28]
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25	2,1; 2,3; 2,4; 3,2; 2,2	[4, 33, 42–44]
	50	1,5; 1,9	[19, 43]
	100	0,8	[43]
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	2,8	[28]
	40	2,0	[28]
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	3,9	[28]
	25	3,1	[31, 32]
	40	2,6	[28]
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	6,1	[28]
	25	4,9; 6,3	[33, 45]
	40	3,5	[28]
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	11,2	[28]
	25	7,7; 8,7; 13,2	[4, 30–33]
	40	5,0	[28]
$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	25,0	[19]
	20	21,0	[28]
	25	26,5	[33]
	55	8,4	[19]
$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20	26,2	[28]
	40	11,8	[28]

Зависимость растворимости $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ от концентрации H_2SO_4 имеет сложный характер (табл. 1.7). При невысоком содержании H_2SO_4 растворимость сульфатов РЗЭ увеличивается, затем она заметно понижается и только в достаточно концентрированных растворах H_2SO_4 ($> 15\text{N}$) образование кислых сульфатов приводит вновь к увеличению растворимости [46]. Наиболее ярко такая зависимость проявляется у $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В случае же октагидратов сульфатов увеличение растворимости наблюдается в более разбавленных растворах H_2SO_4 , при этом характер изменения растворимости зависит от природы РЗЭ. Для сульфатов тяжелых РЗЭ характерна повышенная растворимость в воде и слабых растворах H_2SO_4 по сравнению с растворимостью сульфатов легких РЗЭ. В достаточно концентрированных растворах наблюдается обратная зависимость. Минимальная растворимость отмечается у $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1.7). В растворах $\leq 15\text{NH}_2\text{SO}_4$ исследованные гидраты сохраняют свой состав.

В более концентрированных растворах H_2SO_4 наблюдается рост растворимости за счет образования кислых сульфатов, при этом происходит полная дегидратация и образование в твердой фазе кислых комплексов состава $\text{H}_3[\text{Ln}(\text{SO}_4)_3]$ [4]. В качестве характерного примера изменения растворимости и природы твердой фазы в зависимости от концентрации

Таблица 1.6

Растворимость сульфатов лантана и иттрия в воде
и растворах уранилсульфата при высоких температурах [29]

Растворитель	La ₂ (SO ₄) ₃		Y ₂ (SO ₄) ₃	
	t, °C	S, мас. %	t, °C	S, мас. %
H ₂ O	108	0,61	108	4,76
	117	0,31	195	0,12
0,1272 M UO ₂ SO ₄	97	2,04	153	4,47
	145	0,29	189	0,81
	215	0,042	229	0,22
1,348 M UO ₂ SO ₄	78	4,39	212	4,31
	91 и 149	3,97	221	3,62
	222	0,88	237	2,74

Таблица 1.7

Растворимость Ln₂(SO₄)₃ (мас. %) в серной кислоте при 25°С [46]

H ₂ SO ₄ , N	La*	Ce	Sm	Gd	Er
H ₂ O	2,483	7,60	3,426	2,981	11,94
0,1		7,618	3,441	3,291	12,02
0,505	2,934		3,335	3,931	10,164
1,1	3,118	6,00	3,075	3,807	8,549
2,16	3,156	5,018	2,416	2,974	6,473
4,321	1,927	3,301			
6,175			0,7025	0,8777	1,521
6,685	0,9217	1,505			
12,6	0,3709		0,1107	0,0867	0,1386
15,15	0,3073	0,239			

*В донной фазе везде La₂(SO₄)₃ · 9H₂O.

Таблица 1.8

Температурная зависимость растворимости Sc₂(SO₄)₃ · 5H₂O в воде
и в растворах H₂SO₄ при 25°С

t, °C	S, мас. % [11] (в воде)	H ₂ SO ₄ , мас. %	S, мас. % [9]
0	12,86	0,28	11,20
20	12,17	1,99	8,03
40	11,06	5,69	2,92
60	10,02	9,82	0,47
80	8,82	12,52	0,16
100	8,00	14,06	0,09

Таблица 1.9

Изменение растворимости Ln₂(SO₄)₃ · nH₂O в растворах M₂SO₄(S)
по сравнению с растворимостью в чистой воде (S₀) при 25°С

M	M ₂ SO ₄ , мас. %	Ln	$\frac{S-S_0}{S_0} \cdot 100, \%$	Литература
Li	9,40	Sc	-8,4	[47]
	2,62	Sc	+2,5	[11]
Na	0,03	La	-9	[36]
	0,07	Nd	-50	[48]
NH ₄	0,07	Nd	-50	[48]
	3,51	Dy	+72	[32]
	7,31	Er	+39	[32]
	0,18	Sc	+1,5	[49]
	0,5	Pr	-56	[50]
	1,0	Nd	-88	[50]
	0,46	Gd	-17	[41]
	0,09	Sc	+1,9	[51]
	6,01	Y	+35	[35]
	0,13	Pr	+4	[52]
K	1,78	Gd	+4	[53]
	3,66	Er	+35	[35]

H₂SO₄ может служить система Sc₂O₃-H₂SO₄-H₂O (рис. 1.2). Следует отметить, что только в случае Ln₂(SO₄)₃ · 9H₂O (Ln = La и Ce) установлена ступенчатая дегидратация соединений и образование Ln₂(SO₄)₃ · 6H₂O в 15,5N растворах H₂SO₄. Этот фазовый переход протекает весьма медленно (более месяца).

Из всех гидратов сульфата скандия соединение Sc₂(SO₄)₃ · 5H₂O отличается повышенной устойчивостью и растворимостью. В водных растворах безводный сульфат скандия и все известные его гидраты превращаются в стабильный Sc₂(SO₄)₃ · 5H₂O. Его растворимость в воде понижается с повышением температуры и при увеличении концентрации серной кислоты в растворах (табл. 1.8). Изменение растворимости Sc₂(SO₄)₃ · 5H₂O в воде от температуры подчиняется линейной зависимости, которая выражается приближенно уравнением S_t^o (мас. % Sc₂O₃) ≈ 13,02 - 0,05t^oС.

Данные по растворимости Ln₂(SO₄)₃ в растворах M₂SO₄ существуют лишь для Sc и PЗЭ начала ряда. Их анализ показывает, что характер изменения растворимости определяется природой щелочного и редкоземельного элементов. В табл. 1.9 приведены типичные примеры, позволяющие проследить влияние природы M⁺ на растворимость сульфатов PЗЭ в растворах M₂SO₄. При этом обсуждается та область концентрации M₂SO₄, которая соответствует кристаллизации гидратов средних сульфатов PЗЭ.

Введение в раствор уже небольших количеств (NH₄)₂SO₄ вызывает резкое понижение растворимости сульфатов PЗЭ, особенно сильный эффект наблюдается для элементов начала ряда (Pr, Nd). Сульфат калия увеличивает растворимость: в меньшей степени для элементов начала ряда и значительно в случае тяжелых PЗЭ (Er). Наконец, сульфат натрия

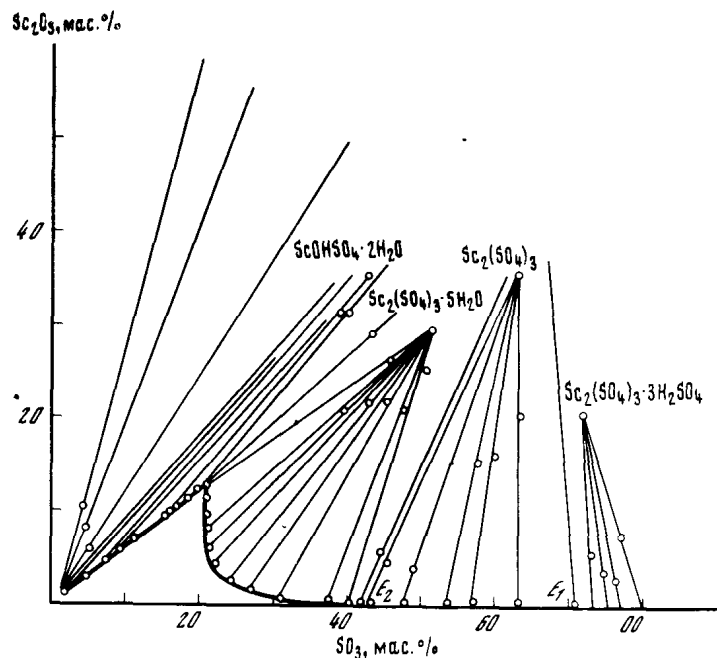


Рис. 1.2. Изотерма растворимости системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

влияет на растворимость сульфатов РЗЭ различным образом: уменьшает растворимость соединений легких РЗЭ и повышает ее в случае тяжелых РЗЭ.

Изменение растворимости сульфата скандия в растворах M_2SO_4 по сравнению с другими РЗЭ значительно меньше: примерно +2% для $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и -8% для $\text{M} = \text{Li}$.

Существенное увеличение растворимости $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ наблюдается в растворах карбамида, особенно для тяжелых РЗЭ. Так, растворимость $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в H_2O ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm} \div \text{Yb}$) при 30°C повышается от 2–16 до 33–39 мас.% $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворах с концентрацией карбамида 25–37 мас.%. Для сульфатов легких РЗЭ (Pr, Nd) эта величина изменяется от ~9 до 12–17 мас.% $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, причем концентрация мочевины в растворах составляет 5–6 мас.%. Такое различие в растворимости РЗЭ конца и начала ряда связано с тем, что в случае легких РЗЭ в более концентрированных растворах карбамида уже образуются аддукты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [24,54–67].

Строение

Основные сведения о структурах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ касаются соединений с гидратными числами 5, 8, 9. По структурным характеристикам гидраты сульфатов РЗЭ относятся по меньшей мере к трем [68] или четырем [69, 70] различным типам. Тип решетки определяет гидратное число [71, 72].

Из гидратов сульфатов РЗЭ, содержащих повышенное количество воды,

лишь для $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, выделенного из насыщенного раствора при низких температурах, было установлено, что он образует кристаллы, относящиеся к моноклинной сингонии с соотношением осей $a:b:c = 0,9296:1:0,3719$, $\beta = 82^\circ 16'$, наблюдаемая форма {110}, {010}, {011} [4].

Нонагидраты сульфатов лантана и церия изоструктурны, кристаллизуются в гексагональной сингонии, их кристаллохимические характеристики приведены в табл. 1.10. Структуры этих соединений изучены весьма детально, и установлено, что они представляют собой новый структурный тип [71, 74]. В элементарной ячейке различаются два типа атомов Ln. Два атома Ln_1 находятся в положении {000} и { $00\frac{1}{2}$ } и окружены 12 атомами O сульфатных групп на расстоянии 2,60 и 2,74Å (La), 2,50 и 2,52Å (Ce); при этом образуются две тригональные бипирамиды из атомов кислорода. Другие два атома Ln_2 (положения $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$) расположены в кислородном девятивершиннике, построенном из шести H_2O и трех различных сульфатных групп. Девятивершинник представляет собой гранецентрированную призму с шестью молекулами H_2O в вершинах, в центре граней находятся три атома O сульфатных групп. Расстояния Ln–O: 2,70 и 2,74Å (La), 2,59 и 2,82Å (Ce). Такое построение кислородного полиэдра характерно для многих других структурных типов. Координация каждой сульфатной группы осуществляется лантаном и церием таким образом, что она имеет один общий атом O с девятивершинником и три общих атома O с 12-вершинником. Из 18 молекул H_2O в элементарной ячейке $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 12 H_2O координированы вокруг атомов Ln и входят в состав только девятивершинника, а 6 H_2O расположены в пустотах структуры. Величины расстояний Ln–O в координационных полиэдрах позволяют судить о неплотной упаковке атомов в кристаллической структуре $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и слабой связи между катионами и SO_4 -группами [83]. Отсутствие онагидратов у сульфатов РЗЭ, стоящих в ряду после церия, объясняется невозможностью для атомов этих элементов иметь координационное число 12 в подобном типе соединений [68].

Интерпретация ИК-спектров $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1.11) хорошо согласуется со структурой этих соединений [69, 80, 91, 92]. Расщепление $\nu_3(F_2)$ фактически на две компоненты, активность $\nu_1(A_1)$ в ИК-спектре и наличие нерасщепленных ν_2 и ν_4 обусловлены понижением симметрии сульфатогрупп до C_{3v} . Таким образом, характер спектра SO_4 -групп в рассматриваемом соединении определяется в первую очередь функцией этих групп как лигандов. Влияние кристаллического поля [80], очевидно, в данном случае является эффектом второго порядка; возможно, что асимметрия контура полосы 1180 см^{-1} как раз обусловлена этой причиной. Присутствие $\rho(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{H}_2\text{O})$ и двух полос $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектре хорошо объясняется наличием в структуре двух типов молекул координированной воды, которые все включены в водородные связи умеренной прочности: $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в интервале $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ [69].

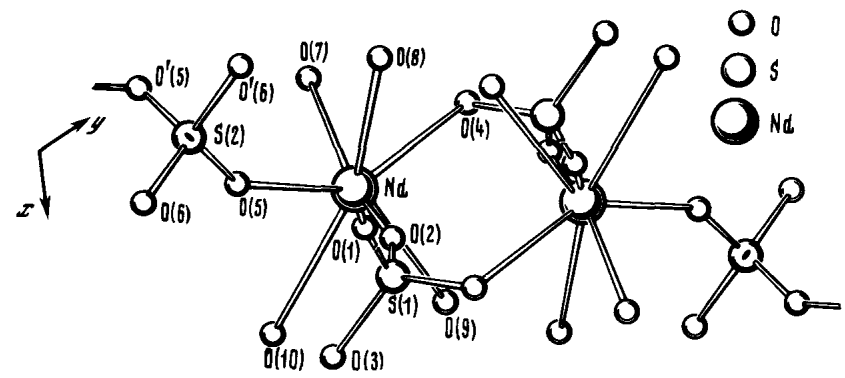
На основании рентгенографического исследования $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}, \text{Y}$) [78, 80, 81, 83, 85] четко показано, что, за исключением La и Ce, октагидраты сульфатов Y и всех остальных РЗЭ ($\text{Pr} \div \text{Lu}$) образуют одну группу изоструктурных соединений, которые кристаллизуются

Таблица 1.10

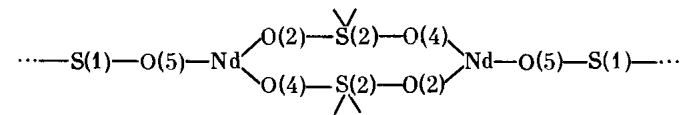
Кристаллохимические характеристики гидратов сульфатов РЗЭ

Соединение	Сингония	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β	Z	$d_{изм}$, г/см ³	Литература
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Гексагональная	$C6_3/m$	11,017	8,096			2		[71]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	$C6_3/m$	10,98	8,13			2	2,85	[73]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	$C6_3/m$	10,997(4)	8,003(3)			2	2,83	[74]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	$C6_3/m$	11,081	8,084			2		[75]
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	P_c	6,898(4)	17,366(3)	9,554(2)	133°48'	2		[76]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	$Cmca$	9,926	9,513	17,329		2		[75, 77]
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Моноклиная	$A2/a$	18,453	6,83	13,690	102°52'	4	2,77	[78, 71]
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,426	6,80	13,656	102°38'	4	2,82(5)	[78, 71]
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$B2/b$	13,65	18,42	6,80	102°06'	4		[79]
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^*$	"	$A2/a$	18,390	6,79	13,620	102°29'	4	2,86	[78]
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,351	6,77	13,590	102°20'	4	2,90(2)	[78, 80-82]
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,317	6,75	13,564	102°15'	4	2,95	[78, 83, 84]
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,303	6,74	13,539	102°10'	4	2,99	[78, 85]
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,255	6,73	13,509	102°08'	4	3,05(2)	[78, 80]
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,231	6,72	13,491	102°04'	4	3,07	[78]
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,197	6,70	13,464	102°00'	4	3,11	[78, 85]
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,164	6,68	13,443	101°58'	4	3,16(2)	[78]
$\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,124	6,67	13,428	101°57'	4	3,19	[78]
$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,103	6,65	13,412	101°56'	4	3,27	[78, 85]
$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,088	6,64	13,400'	101°54'	4	3,23(3)	[78]
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	18,200	6,70	13,471	101°59'	4	2,50(2)	[78]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	Cc	15,765	9,633	10,372	119°52'	4	3,207	[86, 87]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	$B2/b$	15,732	10,361	9,612	119°45'	4		[88]
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	$A2/a$	10,321	9,519	15,631	120°00'	4		[71]
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	$C2/c$	15,702	9,586	10,262	120°03'	4	3,30	[89, 90]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	"	$P2_1/c$	13,390	7,247	18,328	134°12'	4	3,27	[88a]

*Интерполяция по графикам.

Рис.1.3. Фрагмент структуры $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в проекции на плоскость (001)

в моноклиной сингонии (пр. гр. $B2/b$, $Z = 4$). Принадлежность $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ к моноклинно-призматическому классу была выявлена и при изучении кристаллооптических свойств на примере соединения Eu и Dy [93]. Параметры ячеек моноклинных $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученные авторами [78] для всех РЗЭ, образующих этот тип структуры, представлен в табл. 1.10. Расшифровка структуры выполнена на соединениях Pr, Nd, Sm [71, 72, 79] и Yb [85]. Ниже рассматривается структура $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $B2/b$), которая была решена методом тяжелого атома [79]. Координационный полиэдр атома Nd можно представить как промежуточный вариант между додекаэдром и тетрагональной антипризмой, больше напоминающей антипризму. Атом Nd связан с четырьмя атомами O сульфатных групп и четырьмя атомами O молекул воды. Расстояние Nd—O колеблется в пределах 2,34–2,57 Å. Таким образом, вся вода входит во внутреннюю сферу атома металла. Сульфатогруппы выполняют в структуре разные функции. Группа $(\text{SO}_4)_{II}$, лежащая на оси второго порядка, является бидентатно-мостиковой и связывает два атома Nd при помощи атомов O(5) и O'(5) (рис. 1.3). Два другие атома O этой группы (O(6) и O'(6)) с атомом неодима не связаны. Сульфатогруппа, находящаяся в общем положении (S(1)), имеет только один атом O, не связанный с атомом Nd (O(3)). Три других атома O входят по одному во внутренние сферы трех атомов Nd. Эта сульфатогруппа (S(1)) является тридентатно-мостиковой. Ионы Nd^{3+} и SO_4^{2-} -группы образуют слои, параллельные плоскости (110). В слоях можно выделить цепи с двудерными фрагментами:



Цепи вытянуты вдоль плоскости (110) и соединены между собой в направлении оси с мостиками Nd—O(1)—S(2)—O(2)—Nd. Слои связаны системой водородных связей O(3)—O(7). Водородные связи имеются также внутри слоя. Например, атом O(6) связан с атомами O(7) (2,87 Å) и O(8) (2,81 Å) из соседней цепи.

Соединение	SO ₄ -группа			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
La ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	990	430	1050 1180	635
La ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1020	450	1100, 1130, 1170	665
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1000	480	1140, 1185 (пл.)	645, 665
Gd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1015	440, 480	1100, 1150, 1185 (пл.)	650, 670
Tb ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1010	440, 480	1100, 1160, 1190 (пл.)	620, 650, 670 (пл.)
Er ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1010	440, 480	1100, 1160, 1200 (пл.)	655, 680
Lu ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	1010	437, 475	1100, 1160, 1200 (пл.)	610, 655
La ₂ (SO ₄) ₃ · 5H ₂ O	990, 1012, 1030	450	1080, 1104, 1140, 1160, 1200, 1240, 1280	607, 631, 640, 665
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 5H ₂ O	980, 999, 1036	440, 475	1085, 1105, 1138, 1160, 1220, 1248, 1300	595, 630, 640, 664
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 5H ₂ O*	989, 1006, 1031	445, 478	1083, 1092, 1115, 1132, 1154 1186, 1215, 1260	602, 640, 671
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 7,5H ₂ O	985, 1010		1110, 1140	605–623, 672
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 6H ₂ O	985, 1010		1110, 1140	600–620, 670

*Спектр КР.

Структура La₂(SO₄)₃ · 8H₂O относится также к моноклинной сингонии, пр. гр. *Pc*, параметры ячейки $a = 6,898 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $b = 17,366 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 9,554 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\beta = 133,8^\circ$; $Z = 2$ [76]. Основа структуры – трехмерный каркас из атомов La и сульфатогрупп, в котором можно выделить два гофрированных слоя, параллельных плоскости (010). Слои состоят из ионов лантана и тридентатных групп SO₄. Они связаны между собой тетрадентатными SO₄²⁻-ионами. Тридентатные сульфатогруппы связаны с тремя разными ионами лантана. Тетрадентатные сульфатогруппы образуют два четырехчленных металлоцикла, в которые входят по одному атому La из соседних слоев. Они занимают две общие позиции, и каждый из них окружен атомами O по вершинам трехшпичной тригональной призмы (к.ч. La = 9). Четыре из девяти координационных мест у каждого атома

$\nu(\text{OH})$	H ₂ O			Литература
	$\delta(\text{HOH})$	ρ	ω	
3200–3600	1630 1670	600	730 830	[69]
3200–3600	1630 1670		730	[69]
3200–3600	1645	600	730, 810	[69]
3200–3600	1650	600	725, 820	[69]
3200–3600	1650	600	730, 820	[69]
3200–3600	1650	600	730, 830	[69]
3200–3600	1650	600	730, 830	[69]
3400, 3500, 3560	1620, 1660			[91]
3430, 3490, 3550	1620, 1660	535		[91]
				[91]
3200–3600	1645, 1670	705, 740–755	860	[18]
3200–3600	1640, 1660	710–730 740–750	860	[18]

La заняты молекулами воды, т.е. все молекулы воды находятся во внутренней сфере комплексов. Средние расстояния La–O равны: La(1)–O(SO₄) = 2,56 Å; La(2)–O(SO₄) = 2,58 Å; La(1)–O(H₂O) = 2,63 Å; La(2)–O(H₂O) = 2,56 Å.

Методом ИК-спектроскопии подтверждается изоструктурность соединений Ln₂(SO₄)₃ · 8H₂O (Ln = Y, Pr ÷ Lu). В ИК-спектрах всех Ln₂(SO₄)₃ · 8H₂O [69] проявляются наборы частот, типичные для координированных SO₄-групп и молекул воды (см. табл. 1.11). За исключением соединения La₂(SO₄)₃ · 8H₂O, спектры сульфатов Nd ÷ Lu, Y характеризуются наличием узкой интенсивной полосы при 1010 см⁻¹ и группой из трех полос 1140–1200 см⁻¹, которые можно интерпретировать как $\nu_1(A_1)$ и как компоненты расщепления $\nu_3(F_2)$ соответственно. Час-

тогы деформационных колебаний SO_4 -групп (ν_2 и ν_4) также расщеплены: лишь в случае соединений $Dy \div Tm$ расщепление ν_4 не выявляется. Наличие полос, обусловленных ножничными и либрационными колебаниями воды, характерными для жестко связанных, координированных молекул воды, хорошо согласуется со структурными данными о формировании кислородных полиэдров с участием всех молекул воды.

ИК-спектр соединения лантана отличается очень слабым поглощением при 1010 см^{-1} , меньшим расщеплением ν_3 (F_2) и выявлением двух полос в области δ (H_2O). Это свидетельствует о меньшей асимметризации SO_4 -групп и отличающейся связи H_2O в структуре $La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ по сравнению со всеми другими аналогичными сульфатами РЗЭ. Видимо, строение этого соединения имеет некоторое сходство с $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, в структуре которых существуют два сорта H_2O , хотя по структурным данным [76] вся вода в октагидрате находится во внутренней сфере.

Каких-либо закономерных изменений в ИК-спектрах октагидратов сульфатов РЗЭ (в первую очередь в величине расщепления ν_3 и интенсивности полосы ν_1) с увеличением эффективного заряда Ln по мере уменьшения их ионных радиусов проследить не удастся. Это объясняется неплотностью кристаллической упаковки и слабой связью между катионами и ионами SO_4^{2-} [69]. В то же время по характеру ИК-спектров $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, свидетельствующих об изменении правил отбора в колебательных спектрах тетраэдров SO_4 , можно судить о существенном влиянии на внутренние колебания ионов SO_4^{2-} кристаллической структуры, а также о характере координационных и водородных связей между группами SO_4 , катионами РЗЭ и молекулами H_2O . Образующаяся сложная система таких связей приводит к тому, что SO_4 -группы по их искажению и выполняемой роли полидентатных лигандов примерно равноценны. Этому способствует и система водородных мостиков.

Сведения о строении $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ относятся к соединениям Ce, Pr, Nd и Sc. Сульфаты РЗЭ с большим ионным радиусом кристаллизуются в моноклинной сингонии, все они изоструктурны (см. табл. 1.10). Рассмотрим их структуру на примере $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Атомы Ce и тетрадентатная SO_4 -группа формируют трехмерный каркас связей, которые дополнительно укреплены связями, образованными гексадентатной SO_4 -группой, лежащей на оси второго порядка. В этой группе два кислородных атома выполняют роль мостиков между парами атомов церия $O-Ce-O$ с расстояниями $Ce-O$, равными 2,45 и 2,82 Å. В ближайшее окружение Ce входят семь атомов O сульфатогрупп и два атома O молекул H_2O . Координационный многогранник атома Ce — трехшапочная тригональная призма, причем расстояния $Ce-O$ до атомов O(1), лежащих под центрами прямоугольных граней тригональной призмы (2,57; 2,59; 2,82 Å), больше, чем до атомов O(2), расположенных в вершинах призмы (2,39–2,55 Å). Два из трех атомов O, лежащих в вершинах "шапочек", принадлежат молекулам H_2O , и, судя по длине связей $Ce-O$, вода связана с Ce слабее, чем атомы O сульфатогрупп. Третья молекула H_2O находится на оси второго порядка и образует водородные связи с атомами кислорода сульфатогрупп.

Анализ ИК-спектров $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln = La \div Nd$) подтверждает

изоструктурность этой группы соединений, их спектры аналогичны и соответствуют координированным SO_4 -группам с пониженной симметрией (см. табл. 1.11). Учитывая значения частот и высокую интенсивность трех резких полос в ИК-спектре и соответствующих им трех интенсивных линий в спектре КР ($980-1040\text{ см}^{-1}$), наиболее вероятно их можно интерпретировать как частоты ν_1 (A_1), соответствующие колебаниям ионов SO_4^{2-} , находящихся в трех различных системах точек локальной симметрии C_1 . При этом в области ν_3 (F_2) должно проявляться не менее девяти частот. Однако, по-видимому, часть полос не разрешена, и их число не превышает 7 или 8. Поглощение в области частот валентных и деформационных колебаний воды свидетельствуют о наличии в структуре различных типов водородной связи и двух сортов воды [68].

В $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ к.ч. Ce равно 9, кислородный полиэдр — трехшапочная тригональная призма. Молекулы H_2O образуют водородные связи [88 а].

ИК-спектроскопическое исследование серии соединений $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ с различным гидратным числом (8; 7,5; 6; 4,5; 4; 2 и 1), полученных в качестве равновесных фаз в системе $Ce_2(SO_4)_3-H_2O$ при различных величинах p_{H_2O} (0,001–17,50 мм рт.ст.) и постоянной температуре (20°C), позволило выявить некоторые особенности координации SO_4 -групп и молекул воды [14, 18]. Набор характеристических для SO_4 -групп частот, за исключением спектра $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, однотипен (см. табл. 1.11). Он отвечает связи SO_4 -групп с Ce по типу монодентатного лиганда. Спектр тетрагидрата, содержащий дополнительные полосы в области ν_3 и ν_4 , свидетельствует о большем искажении SO_4 -групп предположительно вследствие упрочнения координационной связи воды. По характеру спектров в области валентных колебаний OH-групп (максимум полосы $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ практически не смещается по мере дегидратации $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) сделан вывод, что водородные связи в структуре кристаллогидратов образуются между H_2O и SO_4 -группами: $(OH_2 \dots [SO_4^{2-}] \dots H_2O)$. Предполагается, что $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ относятся к классу аквогидроксиокомплексных соединений, откуда повторяющееся образование "дробных" кристаллогидратов [18].

Пентагидрат сульфата скандия кристаллизуется в триклинной сингонии¹ с углами, близкими к 90° ; параметры ячейки: $a = 10,950\text{ Å}$; $b = 11,520\text{ Å}$; $c = 5,643\text{ Å}$; $\alpha = 90,44^\circ$, $\beta = 99,49^\circ$, $\gamma = 89,62^\circ$; $Z = 2$; пр. гр. $P1$ или $P\bar{1}$; $d_{изм} = 2,19\text{ г/см}^3$ [92]. Псевдоромбические параметры, уточненные по дифрактометрическим данным, имеют следующие значения: $a = 10,72\text{ Å}$; $b = 11,44\text{ Å}$; $c = 5,79\text{ Å}$; $V = 716\text{ Å}^3$, $Z = 2$; $d_{выч} = 2,17\text{ г/см}^3$ [93]. По данным [10], $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ изоструктурен пентагидрату. Структуры дигидрата и пентагидрата сульфатов различаются [94].

Вода в сульфатах скандия $Sc_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2$ и 5) имеет гидратную природу и связана достаточно прочно. Характер связи при нагревании соединений до 100°C существенно не изменяется [11]. По данным ИК-спектроскопии вода участвует в формировании кристаллической решетки. В $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ молекулы воды связаны неравноценно. Это

¹ Отнесение $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ к тетрагональной сингонии ($a = 20,02$ и $c = 13,43\text{ Å}$) в ранней работе [10] было, видимо, ошибочным.

четко выявляется сложным спектром поглощения в области деформационных и валентных колебаний воды (см^{-1}): 1600 и 1647, 3140, 3200, 3300 и 3430. В случае $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ число полос поглощения в этой области уменьшается (см^{-1}): 1640, 1655 и 3210, 3350. Вхождение воды в состав сульфата скандия весьма существенно проявляется в характере колебания SO_4 -групп: появляется тонкая структура полос ν_4 и особенно ν_3 . В спектрах обоих гидратов отчетливо различаются 4–5 полос, отстоящих друг от друга на 15–30 см^{-1} в области 1100–1200 см^{-1} (ν_3) и 580–760 см^{-1} (ν_4). Все это свидетельствует о неравноценных положениях SO_4 -групп в структуре соединений. Такое же явление обнаружено в случае пентагидратов сульфатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$) [80].

Дигидраты сульфатов европия, гадолиния и тербия, полученные путем нагревания октагидратов до температуры 200°C, согласно [83], имеют кубическую структуру с $a = 6,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Термическая устойчивость (дегидратация)

По мнению большинства исследователей, процесс дегидратации $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ протекает ступенчато. Во всех исследованиях, за исключением [95], четко установлено образование дигидратов. Температуры их образования колеблются в широких пределах (120–185°C) и зависят от условий проведения процесса термоллиза, но практически все они получены в области 185–200°C. На кривых ДТА выявляется несколько эндотермических эффектов в интервале 40–340°C [15, 25, 26, 96, 97]. Их число и температуры зависят от РЗЭ.

По данным [15], при дегидратации $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$) на первой стадии образуется тетрагидрат, температура удаления первых четырех молекул H_2O закономерно увеличивается (120–154°C) по ряду $\text{La} \div \text{Sm}$. При дальнейшем обезвоживании эта зависимость нарушается у соединения церия. Температура удаления еще двух молекул воды из соединения церия составляет 165°C, в случае же остальных РЗЭ она также увеличивается в пределах 148–185°C ($\text{La} \div \text{Sm}$). Полное обезвоживание $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в этом температурном режиме достигается в одну стадию при 230°C ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), 270°C (Ce) и 285°C (Sm) [15]. По другим данным [98], образование $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ происходит выше 350°C.

Иная интерпретация эндотермических эффектов на кривых ДТА предлагается авторами [26]: на первой стадии дегидратации $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) предполагается образование пентагидратов, которые затем переходят в дигидраты. При нагревании октагидратов сульфатов РЗЭ от Eu до Lu образуется лишь один промежуточный гидрат $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно исследованиям [83, 96], при нагревании $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на первой стадии в широком температурном интервале (120–200°C) удаляются 6 молекул H_2O , что сопровождается радикальной перестройкой структуры. Образующиеся $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в кубической сингонии. Кубические соединения $\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ имеют близкие параметры: для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $a_0 = 6,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [83].

Таблица 1.12

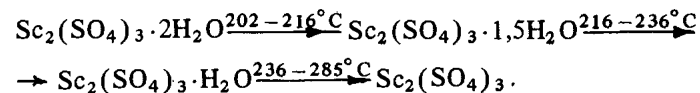
Теплоты дегидратации $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26]

Ln	n	ΔH , ккал/моль	Ln	n	ΔH , ккал/моль
La	9	34 ± 3	Dy	8	32 ± 3
Ce	5	16 ± 2	Ho	8	44 ± 4
Pr	8	26 ± 3	Er	8	35 ± 3
Nd	8	7 ± 1	Tm	8	42 ± 4
Sm	8	19 ± 2	Yb	11	37 ± 4
Eu	8	29 ± 3	Lu	8	35 ± 3
Gd	8	20 ± 2	Y	8	28 ± 3
Tb	8	28 ± 3			

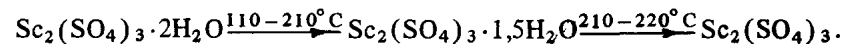
Лишь авторам [78, 98] не удалось установить образование каких-либо промежуточных гидратов при нагревании $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Eu}, \text{Er}, \text{Yb}$). Существование дигидрата подтверждено только для La .

Полученные в результате полного обезвоживания $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сульфаты РЗЭ, по данным [78, 99], склонны поглощать влагу. Продукты дегидратации имеют структуру октагидратов. Особенно заметно это проявляется для Y и тяжелых РЗЭ начиная с Ho . Отмечается, что гидраты, полученные в результате поглощения влаги безводным сульфатом церия, отличаются по термическим свойствам от гидратов, выделенных из раствора [100].

Для процесса дегидратации $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также характерно образование дигидрата, протекающее в интервале температур 110–164°C. Схема дальнейшего обезвоживания зависит от скорости нагревания [11]. При быстром повышении температуры (5–10 град/мин) дегидратация протекает по следующим стадиям:



В случае медленного нагревания (0,5 град/мин) вода удаляется в две стадии:



Качественно сопоставление прочности связи молекул воды в гидратах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно сделать по величинам теплоты дегидратации, рассчитанным путем интегрирования пика ДТА (табл. 1.12). Следует отметить хорошее совпадение величины $\Delta H_{\text{дегидр}}$, рассчитанной таким образом для соединения лантана, со значением $\Delta H_{\text{дегидр}}$, полученным калориметрическим методом ($32,5 \pm 2,5$ ккал/моль) [26].

Выявленное значительное различие в характеристиках процессов дегидратации $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в какой-то мере объясняется образованием гермодинамически неустойчивых гидратов, которые в условиях термоллиза могут сохраняться длительное время неизменными. Как это было показано при исследовании системы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (пар) при 20°C [18],

гексагидрат, помещенный над 84%-ной H_2SO_4 ($p_{H_2O} = 0,035$ мм рт.ст.), оставался неизменным в течение месяца и мог быть принят за равновесную фазу. Дегидратация его протекала крайне медленно (2–3 мес.) и приводила к образованию $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4,5H_2O$. После некоторой кинетической задержки этот последний гидрат терял еще 0,5 молекулы H_2O и переходил в тетрагидрат, состав которого не изменялся в течение последующих измерений.

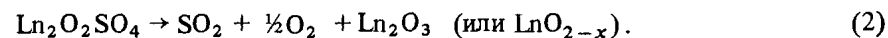
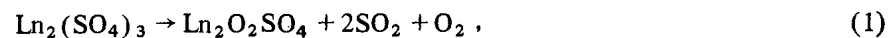
Дегидратация $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ до $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ над конц. H_2SO_4 сопровождалась образованием двух промежуточных фаз, содержащих 4,5 и 2,5 молекулы воды; каждая из них существовала длительное время (3–4 нед.). Удаление шести молекул H_2O , координированных церием в структуре $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, обуславливает наиболее сложные фазовые превращения в системе $Ce_2(SO_4)_3 - H_2O$, требующие для своего достижения весьма длительного времени (7–9 мес. при $20^\circ C$). Повышение температуры с 20 до $200^\circ C$, безусловно, в сильной степени ускоряет этот процесс перестройки структуры, однако, по-видимому, не настолько, чтобы эта перестройка закончилась. Практически этот процесс затормаживается в самом начале, в результате экспериментаторы получают препарат со структурой исходного гидрата. Вполне возможно, что в некоторых случаях в эксперименте создаются условия, в которых процесс перестройки каталитически ускоряется и образуется препарат, в котором эта перестройка закончилась.

1.2. Безводные средние сульфаты РЗЭ

Соединения $Ln_2(SO_4)_3$

Сульфаты РЗЭ(III), как правило, получают из оксидов, гидроксидов или карбонатов. Последние растворяют в серной кислоте, затем из растворов выделяют кристаллогидраты, которые прокалывают при $600-650^\circ C$ (в случае скандия не выше $400^\circ C$) для удаления кристаллизационной воды [4]. $Ln_2(SO_4)_3$ ($Ln = Y$ и Sc) были получены также обезвоживанием $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ под вакуумом при $180^\circ C$ [101]. Монокристаллы $Ln_2(SO_4)_3$ были получены лишь в последнее десятилетие по методике раствор–расплав [102–104].

Безводные сульфаты хорошо растворяются в воде, образуя гидраты [4]. Они характеризуются достаточно высокой термической устойчивостью; разлагаются выше $800^\circ C$. За исключением соединений церия и скандия, разложение $Ln_2(SO_4)_3$ протекает в две стадии [25, 105–111] с образованием оксосульфатов, а затем оксидов:



Состав LnO_{2-x} характерен для празеодима и тербия. Сульфаты скандия и церия разлагаются до оксидов без образования промежуточных оксосульфатов. При этом конечными продуктами разложения являются Sc_2O_3 и CeO_2 .

Термическая устойчивость сульфатов зависит от влияния многих факторов, таких, как давление, размеры образца, условия нагревания [25,

Таблица 1.13

Температурные интервалы устойчивости сульфатов и оксосульфатов РЗЭ [105]

Ln	ТГ		ДТА	
	диапазон температур, $^\circ C$		температуры образования, $^\circ C$	
	реакция (1)	реакция (2)	оксосульфатов	оксидов
Ce	800–1050			1010
Pr	890–1080	1270–1480	1060	1460
Nd	950–1130	1320–1480	1090	1470
Sm	870–1140	1220–1440	1060	1390
Eu	840–1090	1200–1410	1020	1370
Gd	880–1160	1180–1390	1080	1340
Tb	860–1090	1130–1310	1040	1270
Dy	910–1140	1140–1320	1090	1300
Ho	930–1170	1170–1310	1120	1300
Er	940–1140	1140–1270	1120	1240
Tm	940–1270		1130	1220
Yb	900–1250		1100	1190
Lu	940–1260		1160	1200
Y	910–1150	1150–1300	1100	1240
Sc	860–1150			

105–112]. В табл. 1.13 приведены данные термографического и дифференциально-термического анализов, полученные при изучении реакций (1) и (2) на воздухе с откачкой газов [105].

Термическая устойчивость сульфатов начиная с $Tb_2(SO_4)_3$ закономерно повышается с увеличением порядкового номера элемента (исключение составляет сульфат иттербия), в то время как для элементов от Pr до Gd происходит скачкообразное изменение температуры начала реакции разложения. Температурная область устойчивости оксосульфатов РЗЭ заметно уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, и в случае Tm, Yb и Lu образующийся оксосульфат сразу же превращается в соответствующий оксид.

Кинетика разложения сульфатов РЗЭ изучалась рядом исследователей [106, 109–111]. По данным [106], кинетика разложения $Ln_2(SO_4)_3$ в оксосульфат и оксосульфата в оксид в динамическом режиме записи кривых дифференциально-термического анализа на дериватографе описывается уравнением

$$d \ln (\Phi/T_m^2) / d (1/T_m) = -E_a'/R,$$

или в интегральном виде

$$A = (E_a' \Phi / RT_m^2) \cdot \exp (-E_a' / RT_m),$$

где $\Phi = dT/dt$ – скорость нагревания; T_m – пик максимума температуры; E_a' – энергия активации. Исходя из этого были рассчитаны следующие характеристики:

Ln	Ln ₂ (SO ₄) ₃		Ln ₂ O ₂ SO ₄	
	A	E, ккал/моль	A	E, ккал/моль
La	1,2 · 10 ¹⁰	62,2 ± 6,5	2,3 · 10 ²⁴	185 ± 33
Eu	7,1 · 10 ⁹	58 ± 26	2,8 · 10 ⁸	65 ± 12
Tb	4,4 · 10 ⁶	46 ± 4	3,6 · 10 ¹⁰	64 ± 19

В случае изотермического режима [109] кинетика разложения Ln₂(SO₄)₃ (Ln = La, Pr ÷ Gd, Yb, Y) достаточно хорошо описывается уравнением Рогинского

$$dx/dt = k(1 - \alpha)^{2/3},$$

или в интегральном виде

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3},$$

где α — доля прореагировавшего вещества; k — константа скорости реакции.

Кинетика разложения оксосульфатов лучше всего подчиняется зависимости

$$\alpha = kt^n,$$

где n — постоянная, которая колеблется в пределах от 1,0 для лантана до 0,77 для европия. По данным [110, 111], процесс разложения в изотермических условиях при $\alpha \leq 0,5$ подчиняется линейному закону. При $\alpha > 0,5$ разложение сульфата до оксосульфата может быть описано как гранично-фазовый процесс (рис. 1.4).

Энергия активации реакции (1) сильно зависит от массы образца и практически не зависит от степени превращения (табл. 1.14).

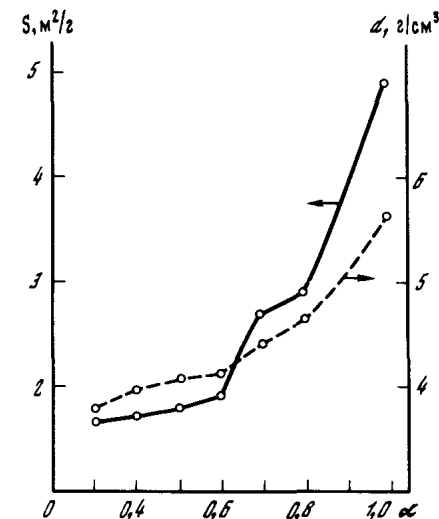
При повышенных температурах сульфаты РЗЭ реагируют с оксидом углерода [113] и водородом [114], образуя оксосульфиды при 600–650 и 700–1000°С соответственно. Для сульфатов церия, самария и европия характерен двухстадийный процесс, что обусловлено образованием соединений Sm(II), Eu(II) и Ce(IV) [113].

Таблица 1.14

Энергия активации разложения сульфата празеодима [111]

Метод расчета	α	E_a , ккал/моль	
		10 мг	100 мг
По Вандейману	0,2	81,7 ± 3,2	62,6 ± 3,9
	0,3	81,5 ± 5,8	69,1 ± 3,5
	0,5	78,3 ± 5,2	73,8 ± 2,8
	0,6	77,9 ± 2,7	69,5 ± 6,4
	0,7	79,5 ± 4,2	70,7 ± 6,6
	0,8	80,6 ± 5,0	71,9 ± 1,8
По Аррениусу		82,3 ± 3,7	68,9 ± 2,2

Рис. 1.4. Зависимость площади поверхности и плотности образца Pr₂(SO₄)₃ от степени превращения



Кристаллохимические характеристики Ln₂(SO₄)₃ были определены на монокристаллах для всего ряда РЗЭ. Эти соединения кристаллизуются в трех структурных типах: I — La₂(SO₄)₃; II — β -Ce₂(SO₄)₃; III — β -Tb₂(SO₄)₃ — Tm₂(SO₄)₃ (табл. 1.15). В рядах изоструктурных соединений происходит закономерное уменьшение объемов элементарных ячеек. В то же время у сульфатов тербия и диспрозия изменение параметров происходит несколько иначе, чем у остальных сульфатов этой группы. Это видно из соотношения a/c , которое равно 0,85–0,86 для β -Tb₂(SO₄)₃ и Dy₂(SO₄)₃ и 0,91–0,92 для сульфатов Y, Ho, Er, Tm.

Безводные сульфаты Y и Sc, полученные обезвоживанием кристаллогидратов под вакуумом, изоструктурны сульфатам трехвалентных катионов с малыми радиусами (Fe, Cr, Ga, Al, In) и кристаллизуются в тригональной сингонии, пр. гр. R3. Параметры элементарных ячеек [101]:

Соединение	a , Å	α , град	$d_{изм}$, г/см ³	$d_{выч}$, г/см ³
Y ₂ (SO ₄) ₃	9,04	57,3	2,57	2,56
Sc ₂ (SO ₄) ₃	9,29	59,3	2,75	2,78

Кристаллические структуры Nd₂(SO₄)₃ [115] и Er₂(SO₄)₃ [116], относящиеся к структурным типам II и III, представляют собой каркасные постройки.

Структура Nd₂(SO₄)₃ (рис. 1.5) формируется из полиэдров NdO₉, имеющих общие треугольные грани и образующих цепочки, параллельные плоскости (010). Расстояние Nd–Nd по цепочке равно 3,98Å, среднее

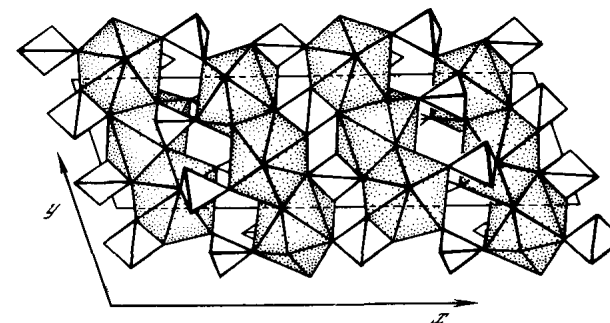


Рис. 1.5. Проекция структуры Nd₂(SO₄)₃ на плоскость ху0

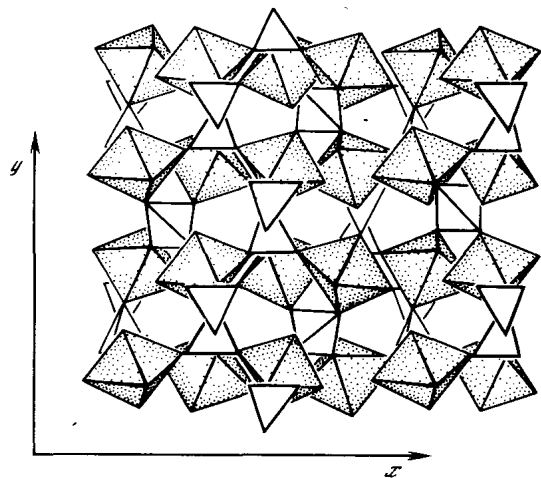


Рис. 1.6. Проекция структуры $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ на плоскость xy

расстояние Nd—O равно 2,49Å. Полиэдр NdO₉ представляет собой искаженную трехшпичную тригональную призму. Цепочки полиэдров неодима связаны в трехмерный каркас двумя видами кристаллографически неэквивалентных тетраэдров SO₄.

Трехмерный каркас структуры $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 1.6) построен из изолированных октаэдров ErO₆ (среднее расстояние Er—O равно 2,35 Å) и монодентатно связанных с ними двух типов тетраэдров SO₄.

Спектроскопическое изучение безводных сульфатов РЗЭ [70, 97, 117–119] подтверждает данные рентгенографического исследования о существо-

Т а б л и ц а 1.15

Кристаллохимические характеристики $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ [4,102–104]

Ln	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	γ, град	Z	$d_{\text{изм.}}^*$ г/см ³ *
La	B2b; Bb	18,897(5)	8,948(3)	12,399(4)	115,43(3)	8	3,829
β-Ce	B2b	21,92(3)	7,033(5)	6,765(5)	109,52(4)	4	3,912
Pr	B2b	21,71(2)	6,941(4)	6,722(3)	109,03(3)	4	3,977
Nd	B2b	21,72(3)	6,904(5)	6,673(4)	109,78(3)	4	3,961
Sm	B2b	21,63(3)	6,903(5)	6,679(4)	109,38(4)	4	4,059
β-Eu	B2b	21,72(2)	6,842(4)	6,621(4)	109,63(3)	4	3,997
β-Gd	B2b	21,31(3)	6,798(5)	6,608(4)	109,30(4)	4	3,239
β-Tb	Pbcn	12,68(4)	8,72(4)	10,25(4)		4	4,104
Dy	Pbcn	12,68(4)	8,75(4)	10,20(4)		4	3,801
Ho	Pbcn	12,55(1)	9,07(1)	9,94(2)		4	3,830
Y	Pbcn	12,48(2)	9,04(2)	9,84(2)		4	2,949
Er	Pbcn	12,44(1)	9,00(1)	9,84(1)		4	3,651
Tm	Pbcn	12,38(1)	8,95(1)	9,79(2)		4	3,964

* По данным [4].

Т а б л и ц а 1.16

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ [70]

Ln	$\nu_4(F_2)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_2(F)$	$\nu_1(A)$
La	667, 651, 621, 603, 587	1150, 1100, 1050	469, 444, 420	1010
Ce	668, 650, 618, 598, 583	1295, 1288, 1215	468, 418	1016, 1003, 980
Pr	671, 658, 625, 606, 598	1162, 1125, 1056	475, 427, 422	1008, 980, 950
Nd	670, 658, 621, 602, 584	1240, 1175, 1128, 1055	471, 424, 419	1019, 1008
Sm	668, 658, 624, 601, 583	1295, 1190, 1157	475, 455, 425, 420	1008
Eu	670, 657, 637, 624, 606, 597	1123, 1065	473, 445, 442, 429	997, 970
Gd	658, 627, 611	1170, 1130, 1060	452, 440, 435	975
Tb	649, 620, 611	1260, 1210, 1165, 1120,	442, 437, 412	Не наблюдается
Dy	653, 622, 612	1065, 1020	437, 433, 402	То же
Ho	657, 622, 612, 568	1131, 1140, 1090, 1030	432	»
Er	661, 627, 615	1225, 1120	435	»
Tm	658, 618, 607	1250, 1130, 1080	431	»
Yb	666, 627, 615	1300, 1240, 1120	435	»
Lu	Не наблюдается	1265, 1200, 1160, 1055, 1050	Не наблюдается	»

* Приведены характеристические колебания SO₄-групп.

вании трех структурных типов и низкую локальную симметрию тетраэдров SO_4 (табл. 1.16).

Под влиянием давления (60–90 кбар) и температуры (500°C) соединения переходят в новые *p*-модификации, образуя два изоструктурных ряда: I – от лантана до гадолиния и II – от тербия до лютеция, включая иттрий [120].

Соединения LnSO_4

Сульфаты РЗЭ (II) получают восстановлением сульфатов трехвалентных элементов электролитически на катоде или действием амальгамы щелочных или щелочноземельных металлов и других M^{2+} . EuSO_4 полностью осаждается за 24 ч на ртутном катоде при электролизе растворов хлорида европия, содержащего 2 мл конц. H_2SO_4 в 125 мл раствора при плотности тока 0,01 А/см² (65 В) [121]. Восстановительный потенциал $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ в сульфатном растворе $\approx 0,43$ В [122]. Сульфат иттербия (II) чистотой 98–99% получается электролизом на ртутном катоде раствора хлорида РЗЭ, содержащего 1 мл конц. H_2SO_4 в 100 мл раствора. Плотность тока 0,2–0,4 А/см², напряжение 30–40 В, температура 40–60°C [123, 124]. За две операции чистота препарата повышается до 99,9% [125]. Для получения больших количеств LnSO_4 электролитическим методом предложено применять свинцовые катоды [126, 127]. Первым способом получены сульфаты европия, иттербия и самария, вторым – всех остальных РЗЭ [4].

Результаты исследований восстановительных потенциалов Ln^{3+} показали, что все они могут переходить в состояние Ln^{2+} [128]. Потенциалы восстановления Ln^{3+} до Ln^{2+} ($E_{3 \rightarrow 2}$) составляют для Sc –1,498 В, для Y –1,717 В, для La –1,895 В, в то время как для Sr (1%-ный раствор) ОН равен –2,9 В. Следовательно, с использованием амальгамы стронция можно восстанавливать все РЗЭ до двухвалентного состояния [54]. Процесс восстановления осуществляют встряхиванием со слегка подкисленной серной кислотой амальгамой стронция при низких температурах ($\sim 0^\circ\text{C}$). Появление суспензии SrSO_4 указывает на начало восстановления $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$. Ввиду малой растворимости сульфатов двухвалентных РЗЭ небольшая часть LnSO_4 остается в растворе, остальное количество выпадает в осадок. Образующийся в ходе реакции восстановления сульфат стронция способствует изоморфному внедрению LnSO_4 в кристаллическую решетку, предохраняя таким образом Ln^{2+} от немедленного окисления. За ходом восстановления можно следить по изменению окраски. Желтый раствор Sm^{3+} переходит в красный, зеленый раствор Pr^{3+} – в бесцветный, розовый раствор Nd^{3+} также обесцвечивается. Осадок SrSO_4 окрашивается за счет соосаждения сульфата LnSO_4 в случае Eu в слабый желто-зеленый цвет, Yb – в желтый. Остальные LnSO_4 – белые, но их в осадке SrSO_4 очень мало. Содержание LnSO_4 в растворе после восстановления Sr (Hg) оценивается следующими цифрами:

Ln	Yb	Eu	Sc	Sm	Nd	Pr	Gd
LnSO_4 , г/л	0,70	0,19	0,12	0,075	0,057	0,047	0,033

В каждом грамме осадка SrSO_4 , образовавшегося в результате реакции восстановления, содержатся следующие количества Ln (г, в расчете на

10_2O_3): Yb $\sim 1,2$, Ce, Pr, Nd – по $\sim 0,2$, Sm и Eu – по $\sim 0,1$, Gd $\sim 0,045$, Sc $\sim 0,02$ [54]. Из этих количеств в двухвалентном состоянии присутствуют:

Ln	Eu	Yb	Sm	Sc	Gd	Pr	Nd	Ce
Доля Ln^{2+} , %	90	80	70	30	15	5,4	4,6	4

EuSO_4 образуется при восстановлении EuCl_3 в редукторе Джонса амальгамой Zn [129]. Сульфаты двухвалентных Eu, Sm и Yb также выделяются в качестве промежуточных продуктов при восстановлении соответствующих $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ оксидом углерода [113, 130–133].

EuSO_4 – мелкокристаллическое вещество белого цвета, устойчивое при нагревании на воздухе до 65°C, нерастворимое в воде и труднорастворимое в разбавленных кислотах. При нагревании в вакууме разлагается в интервале 750–800°C с образованием $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, в атмосфере водорода при 700°C переходит в оксосульфид состава $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ [114]. Препаративные количества чистого европия выделяли, пропуская слегка подкисленный уксусной кислотой раствор хлорида РЗЭ через колонку, заполненную амальгамированным цинком. Фильтрат собирали в атмосфере CO_2 в раствор сульфата магния. При этом осаждался EuSO_4 высокой чистоты [134].

Сульфат Eu (II) изоморфен с SrSO_4 [135], что подтверждается образованием твердых растворов $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ [136]. Он кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, $a = 8,36$ Å; $b = 5,32$ Å; $c = 6,83$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{изм}} = 5,42$ г/см³ [137, 138]. При переходе от трехвалентного к двухвалентному состоянию в сульфате европия уменьшается прочность связи Ln–O, что сказывается на сдвиге частот колебаний SO_4 -групп в длинноволновую область в спектре EuSO_4 по сравнению с $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ [131].

SmSO_4 представляет собой оранжево-коричневое кристаллическое вещество, изоструктурное EuSO_4 . Параметры элементарной ячейки: $a = 8,45$ Å; $b = 5,38$ Å; $c = 6,91$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{изм}} = 5,21$ г/см³ [137].

YbSO_4 – кристаллический порошок слабо-зеленого цвета. Он нерастворим в воде, растворяется в разбавленных кислотах с разложением и выделением водорода, окисляется азотной кислотой [124]. Средняя продолжительность жизни сульфата иттербия (II) в нейтральном растворе составляет 15 мин при 20°C: она увеличивается до 1 ч в 1N H_2SO_4 [4]. Помимо эффекта стабилизации, увеличение концентрации H_2SO_4 повышает растворимость YbSO_4 [125].

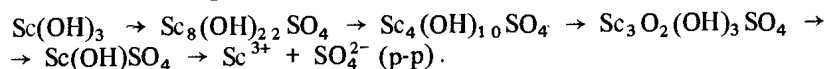
Это соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_222$; $a = 7,03$ Å; $c = 6,91$ Å [137].

1.3. Основные сульфаты РЗЭ

Первые сведения об основных сульфатах РЗЭ относятся к 1870-м годам, когда были получены соединения лантана, церия и неодима. В настоящее время сульфаты РЗЭ типа $\text{Ln}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ известны для Sc, Y, La, Ce, Pr и Nd. Содержание H_2O и OH-групп может существенно изменяться и зависит от условий образования этих соединений. Безводные оксосульфаты выделены для всего ряда РЗЭ. Комплексные основные сульфаты мунитного типа характерны только для скандия.

Основные сульфаты РЗЭ образуются при нейтрализации водных растворов средних сульфатов РЗЭ растворами аммиака или щелочи [139]. В ранней работе [140] их состав по данным химического анализа представлен формулами $5\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot a\text{q}$ и $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot a\text{q}$. При изучении реакций образования гидроксидов элементов цериевой подгруппы из сернокислых растворов при действии щелочи методами потенциометрического, кондуктометрического титрования [141, 142], измерения кажущегося объема осадка [143] было установлено, что их выделению предшествует осаждение целого ряда основных соединений с различным соотношением $\text{OH}^- : \text{Ln}^{3+} : \text{La}(\text{OH})\text{SO}_4 : 3\text{La}(\text{OH})_3, 2\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4 : 8\text{Ce}(\text{OH})_3$ [143, 144], $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ [7, 145–153] и др.

Состав основных соединений зависит от концентрации сульфатов РЗЭ, аммиака или щелочи и соотношения $\text{OH}^- : \text{Ln}$. В основном образуются рентгеноаморфные объемистые осадки, по окраске соответствующие гидроксидам. Состав основных сульфатов по данным химического анализа представлен лишь в случае соединений Sc, Y, Ce и La, некоторые из них удалось получить в кристаллическом виде (табл. 1.17 и 1.18). При исследовании систем $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Ln}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}$ (M — щелочной металл) при температурах 20 и 25°C установлено образование основных сульфатов состава: $\text{NdOH}\text{SO}_4, \text{Nd}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ [153], $\text{Sc}(\text{OH})_{2,32}(\text{SO}_4)_{0,34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [154], $\text{Sm}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,5}$ [155], $\text{Eu}(\text{OH})_{2,6}(\text{SO}_4)_{0,2}$ [156]. В процессе введения раствора серной кислоты в водную суспензию гидроксида скандия наблюдается последовательное замещение гидроксильных групп на SO_4 по следующей схеме [146]:



Титрование растворов сульфатов скандия растворами щелочей сопровождается выделением $\text{Sc}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [146]; оно образуется и в системе $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации SO_3 до ~20 мас. % (25°C) (см. рис. 1.2). Основные сульфаты скандия устойчивы в узком интервале pH: $3,3 \leq \text{pH} \leq 6,40$. При $\text{pH} > 6,40$ уже образуется гидроксид скандия.

Существование смешанных основных сульфатов лантана и церия типа $(p\text{La} + q\text{Ce})(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ было установлено при исследовании системы $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (25°C) в атмосфере азота [152]. Отмечено, что по сравнению с тройной системой $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) при совместном осаждении основных сульфатов двух РЗЭ требуется несколько меньшее количество щелочи. Большое сходство лантана и церия в строении атома, небольшая разница в заряде и размерах их ионов позволяют предположить наличие изоморфизма, возможность формирования смешанных кристаллов образующихся основных сульфатов. Вероятно, в интервале $0,5 \leq n \leq 2$ образуется растворимое основное соединение $(p\text{La} + q\text{Ce})(\text{OH})\text{SO}_4$, при $2 \leq n \leq 2,5$ существует смесь $(p\text{La} + q\text{Ce})(\text{OH})\text{SO}_4$ и $(p\text{La} + q\text{Ce})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3$, при $n = 2,75 \div 3,5$ осаждается аморфная фаза $(p\text{La} + q\text{Ce})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3$, в интервале $3,75 \leq n \leq 4,25$ состав соединения соответствует формуле $(p\text{La} + q\text{Ce})_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$, которое затем при дальнейшем увеличении

Таблица 1.17

Состав гидрокосульфатов РЗЭ $\text{Ln}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_{(3x-y)/2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$

OH : Ln (y : x)	Состав соединения	Ln
0,5	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Ln}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ce [144]
1	$\text{Ln}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Sc [145–148], La [7, 142–144], Ce [7, 141–144]
1,5	$\text{Ln}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	La [7, 144, 149], Ce [7, 141, 142]
1,75	$\text{Ln}_4(\text{OH})_7(\text{SO}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ce [143]
1,8	$\text{Ln}_5(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_{3,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ce [141]
2	$\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Y [150, 151], La [7, 142–144, 149] Ce [141–144]
2,32	$\text{Ln}_{2,32}(\text{OH})_{6,32}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Sc [151]
2,5	$\text{Ln}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Sc [145], La [7, 142–144], Ce [7, 142, 144]
3	$\text{Ln}_2(\text{OH})_6$	Ce [143]

Таблица 1.18

Состав и условия синтеза кристаллических основных сульфатов РЗЭ

Соединение	n = =OH : Ln	Состав исходного раствора	n = =OH : Ln (в растворах)	Литература
$\text{Sc}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Sc}(\text{OH})_3$ Система $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,50–1,00* ¹ см. * ²	[145–147]
$\text{Sc}_3\text{O}_2(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	1 : 2,3	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{LiOH}$	2,00–2,25* ³	[145, 146]
$\text{Y}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$	2,00	[150, 151, 157]
$\text{LaOH}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1 : 1	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	1,5	[7]
$\text{La}_2(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 : 1,5	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$	0,50–1,00	[7, 151]
$\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$	1,25–2,50	[151]
$\text{La}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 2,5	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	2,0	[7]
$\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	2,5	[7]
$\text{Ce}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1 : 1,5	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	1,5	[7]
$\text{Ce}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	2,0	[7]
$\text{Ce}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 2,5	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}(\text{NH}_3)$	2,5	[7]

*¹ pH 3,30–4,00. *² См. рис. 1.2. *³ pH 4,60–5,00.

концентрации OH-групп превращается в твердой фазе в соответствующий гидроксид [152].

Дегидратацией кристаллогидратов гидроксосульфатов неодима при 80 и 100°С в виде индивидуальных веществ были получены Nd(OH)SO₄, Nd₂(OH)₄SO₄ [158]. Гидротермальным синтезом по реакции Pr(OH)₃ + Pr₂(SO₄)₃ · xH₂O → Pr(OH)SO₄ + xH₂O при 450–500°С и давлении 1200 атм были выращены монокристаллы гидроксосульфата празеодима Pr(OH)SO₄ [159].

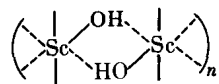
Сведения о составе и свойствах основных сульфатов РЗЭ весьма неполны, а иногда и мало надежны. Количество OH-групп и молекул H₂O, входящих в соединение, определялось только по химическому анализу на содержание Ln и SO₄ или по перегибам на кривых потенциометрического и кондуктометрического титрования; лишь для основных сульфатов скандия число гидроксильных групп и молекул воды определялось методом ПМР [145].

Сведения о кристаллохимических характеристиках относятся только к Pr(OH)SO₄. Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. P2₁/c, с параметрами ячейки: a = 4,488 Å; b = 12,495 Å; c = 7,091 Å; β = 111,08°; Z = 4 [159]. Индивидуальность кристаллических форм основных сульфатов Sc установлена методом рентгенофазового анализа [145]. Свежеосажденные основные сульфаты La и Ce(III) имеют слабо выраженный кристаллический характер, а при старении (15 мес.) кристалличность соединений увеличивается [148].

Наличие молекул воды, гидроксильных групп и существование водородных связей в основных сульфатах скандия подтверждаются методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры основных сульфатов Sc₄(OH)₁₀SO₄ · 2H₂O и Sc₈(OH)₂₂SO₄ · 2H₂O сходны между собой. В них присутствует набор частот, характерный для слабоискаженной тетраэдрической конфигурации SO₄-групп. В случае ScOH₂SO₄ · 2H₂O он отвечает несколько большему искажению сульфатного тетраэдра, а в структуре соединения Sc₃O₂(OH)₃SO₄ · 4,5H₂O симметрия сульфатогруппы понижена до C_{3v} или C_{2v}, причем она является бидентатным лигандом, который может выполнять роль мостиковой группы [145].

По условиям образования, их составу и свойствам основные сульфаты скандия сходны с аналогичными соединениями алюминия, галлия, железа, хрома. Для сульфатов Sc₄(OH)₁₀SO₄ и Sc₈(OH)₂₂SO₄, как и в случае алюминия и железа, весьма вероятно образование полимерной цепи за счет мостиковых OH-, O- и SO₄-групп [145]



Основные сульфаты РЗЭ характеризуются незначительной растворимостью. Так, для соединений скандия растворимость понижается с увеличением числа гидроксильных групп, например: содержание Sc₂O₃ в насыщенном растворе (мас. %) в случае Sc(OH)SO₄ · 2H₂O составляет 2 · 10⁻², для Sc₈(OH)₂₂SO₄ · 2H₂O < 10⁻⁴. В табл. 1.19 представлены произведения растворимости основных сульфатов La и Ce(III).

Таблица 1.19

Произведение растворимости основных сульфатов La и Ce [142]

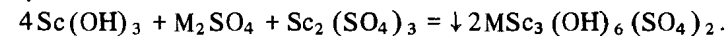
Соединение	Произведение растворимости при t, °С		
	10	25	100
Ce(OH)SO ₄		8,23 · 10 ⁻¹⁵	
La(OH)SO ₄		2,62 · 10 ⁻¹⁵	
La ₄ (OH) ₆ (SO ₄) ₃	1,96 · 10 ⁻¹⁸	1,22 · 10 ⁻¹⁸	4,23 · 10 ⁻²¹
La ₂ (OH) ₄ SO ₄	6,95 · 10 ⁻²⁴	1,52 · 10 ⁻²⁴	5,91 · 10 ⁻²³

Термическое разложение основных сульфатов РЗЭ представляет сложную картину, многие эффекты на кривых дифференциального термического анализа не были интерпретированы. Достаточно детально изучено термическое разложение соединений скандия. При их нагревании вначале удаляется вода, причем в случае аморфных соединений этот процесс идет при относительно низких температурах (30–160°С) в одну стадию. Кристаллические соединения обезвоживаются в две стадии до 300°С. Процесс разложения OH-групп осуществляется также в две стадии и заканчивается до ~500°С с образованием оксида и оксосульфата скандия. Образовавшийся оксид скандия кристаллизуется при 500–600°С. Дальнейшее нагревание всех основных сульфатов скандия приводит к кристаллизации оксосульфата Sc₂O(SO₄)₂, который выше 800°С переходит в Sc₂O₃ [144, 150, 153]. Аналогично идет процесс при нагревании основного сульфата иттрия.

При нагревании основных сульфатов лантана и церия также наблюдается ступенчатый характер удаления воды, последние молекулы отщепляются при температуре 300°С, разложение OH-групп происходит в интервале 350–560°С в зависимости от соединения и заканчивается образованием Ln₂O₂(SO₄) (Ln = La, Ce). В процессе нагревания соединений Ce(III) на воздухе уже при ~300°С наблюдается окисление до Ce(IV). Nd(OH)SO₄ при 580°С разлагается до Nd₂O(SO₄)₂, который затем переходит в Nd₂O₂(SO₄). Основной сульфат неодима Nd₂(OH)₄SO₄ полностью обезвоживается при 340°С и превращается в Nd₂O₂SO₄ [158].

Основные сульфаты скандия алунидного типа

Для скандия характерно образование соединений типа MSc₃(OH)₆(SO₄)₂. Они образуются в водных растворах, содержащих гидроксид скандия в виде суспензии и M₂SO₄ (M = Na, NH₄, K, Rb, Cs, Tl), при добавлении в нагретый раствор (~100°С) необходимого количества раствора сульфата скандия по реакции [146]



Соотношение OH : Sc в исходной смеси при образовании этих соединений может изменяться в пределах 1,0–2,0, при этом pH раствора составляет ~4,5–4,7.

Устойчивость и строение основных двойных сульфатов скандия зависят от природы щелочного элемента. Так, соединение такого типа с литием

Кристаллохимические характеристики основных сульфатов скандия $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2$ алунитного типа [147]

M	a, Å	c, Å	c/a	V, Å ³	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$d_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$
Na	7,66	16,65	2,27	846,8	2,65	2,58
K	7,63	17,31	2,24	873,4	2,67	2,60
NH ₄	7,64	17,56	2,30	888,6	2,50	2,47
Rb	7,62	17,63	2,31	887,5	2,88	2,80
Tl	7,64	17,73	2,32	897,2	3,51	3,45

выделить не удалось, в случае цезия оно рентгеноаморфно. Основные сульфаты скандия типа $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (M = Na, K, Rb, NH₄, Tl) изоструктурны между собой. Для них характерна структура минерала алунита. Удаление воды происходит без изменения структуры. По всей вероятности, вода имеет цеолитную природу. Параметры кристаллических решеток были рассчитаны из рентгенограмм безводных образцов, полученных нагреванием гидратов до 150–300°С (табл. 1.20).

В изученных соединениях SO₄-группы координированы скандием и степень ковалентности связи увеличивается в ряду Na–Tl. Вследствие координации сульфатных групп скандием их симметрия понижена до C_{3v}, а следовательно, связь SO₄-групп осуществляется по типу монодентатного лиганда. В данных соединениях скандий проявляет характерное для него координационное число 6, как и Al, Ga, Cr, Fe в аналогичных соединениях [147].

Соединения характеризуются малой растворимостью в воде, которая несколько понижается в ряду NH₄ > Na > K > Rb > Cs > Tl и может быть охарактеризована содержанием Sc₂O₃ в насыщенном растворе при образовании $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [146]:

M	NH ₄	Na	K	Rb	Cs	Tl
Содержание	2,7 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³
Sc ₂ O ₃ , мас. %						

Кристаллические соединения типа $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2$ (M = K, Rb, Tl, Na) устойчивы при нагревании до 350°С. Удаление молекул воды происходит в интервале 150–300°С без изменения структуры. Разложение $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2$ (M = K, Rb, Tl) протекает однотипно в интервале температур 350–500°С с образованием Sc₂O₃ и $MSc(SO_4)_2$. Соединение натрия разлагается при температуре 420–500°С, продуктами разложения являются Sc₂O₃, Na₂SO₄ и Sc₂(SO₄)₃.

Вхождение щелочного катиона в структуру основных сульфатов скандия повышает их термическую устойчивость в сравнении с простыми основными сульфатами; подобное явление наблюдается в случае сульфатов $MSc(SO_4)_2$ и $M_3Sc(SO_4)_3$. Разложение гидроксильных групп в основных сульфатах скандия типа $Sc(OH)_x(SO_4)_y \cdot zH_2O$ начинается при ≥ 160°С. Изменение радиуса одновалентного катиона не оказывает существенного влияния на температуру обезвоживания и разложения соединений. Исключения составляют соединения неустойчивого NH₄⁺-катиона рентгеноаморф-

ного основного сульфата цезия–скандия, которые характеризуются пониженной устойчивостью; они разлагаются при 320–400°С [160].

Следует отметить, что образование соединений типа $MSc_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot H_2O$ с характерными свойствами алунита выявляет сходство скандия с такими трехвалентными элементами, образующими аналогичные соединения, как Al, Ga, Cr, Fe. Одновременно это отличает его от PЗЭ, для которых такие соединения не известны.

Оксосульфаты PЗЭ

Оксосульфаты PЗЭ образуются на первой стадии термической диссоциации сульфатов PЗЭ и гидроксосульфатов [158]. Однако таким способом достаточно просто можно получить оксосульфаты лишь для легких PЗЭ; начиная же с диспрозия и особенно для Tm, Yb и Lu эта задача усложняется. Оксосульфаты всего ряда PЗЭ были синтезированы отжигом смеси оксида и сульфата PЗЭ при температуре ~700°С в течение 100 ч [161].

Оксосульфаты PЗЭ изоструктурны оксосульфатам актинидов [162–165] и кристаллизуются в ромбической сингонии. Температуры их разложения закономерно уменьшаются с увеличением порядкового номера PЗЭ (табл. 1.13). При ~600°С они восстанавливаются водородом до оксосульфидов. Соединения Ln₂O₂SO₄ в твердой фазе разлагаются с образованием Ln₂O₃. Под действием HCl при 450–600°С Ln₂O₂SO₄ превращаются в LnClSO₄ [166, 167].

1.4. Состояние ионов PЗЭ в водных сернокислых растворах

Для ионов Sc³⁺, Y³⁺, Ln³⁺ в водных растворах характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования с SO₄-группами. Особенности их состояния определяются размером ионного радиуса и координационными возможностями ионов. Взаимосвязь протекающих процессов, сочетающихся с изменением размерного фактора ионов, приводит к различному их проявлению в ряду PЗЭ в зависимости от концентрации катионов и анионов.

Ионы PЗЭ в водных сернокислых растворах образуют комплексы состава Ln(SO₄)_n³⁻²ⁿ (n = 1 ÷ 3). При низких концентрациях [SO₄²⁻] (< 0,1 N) преобладают катионы LnSO₄⁺ [33], хотя в тех же условиях могут образовываться и анионные комплексы [168].

Образование катионных комплексов LnSO₄⁺ установлено с помощью различных методов: по отклонению экспериментальных коэффициентов активности от рассчитанных и по более низкой электропроводности растворов по сравнению с вычисленной для сильных электролитов [33, 169], на основании зависимости ЭДС элементов с участием раствора сульфатов PЗЭ от концентрации сульфата [170], по результатам ионного обмена [168, 169, 171–174], экстракционного [175–177], спектрофотометрического [178–182], калориметрического [183, 184] исследований.

Константы устойчивости моносульфатного комплекса, полученные различными методами для всех PЗЭ, исключая скандий, примерно одного порядка (табл. 1.21 и 1.22). Можно отметить, что в группе легких PЗЭ (La ÷ Gd) они несколько больше по сравнению с тяжелыми PЗЭ. К послед-

Таблица 1.21

Термодинамические константы устойчивости
и параметры образования сульфатных комплексов

Ln	$K_1 \cdot 10^{-3}$	K_2	$-\Delta G_1$	ΔH_1	ΔH_2	ΔS_1	ΔS_2	Литература
			ккал/моль			кал/(град · моль)		
Sc	10,97	46		6,31	3,96	39,6	21,0	[185]
Y	2,19	100		3,61	0,73	27,4	11,6	[185]
	2,94		4,73	3,28		26,9		[184]
La	3,16	71		3,24	1,26	26,9	12,7	[185]
	4,17		4,94	3,50		28,3		[184]
Ce	3,02	56		3,46	1,6	27,6	13,4	[185]
	3,85		4,89	3,78		29,1		[184]
Pr	3,80	72		3,49	1,15	28,2	12,4	[185]
	4,17		4,94	3,92		29,7		[184]
Nd	2,69	55		3,62	1,61	27,8	13,4	[185]
	4,35		4,96	4,15		30,6		[184]
Sm	3,31	47		3,70	2,1	28,6	14,7	[185]
	4,55		4,99	4,34		31,3		[184]
Eu	3,47	60		3,64	1,51	28,4	13,2	[185]
	4,55*		4,99	4,13		30,6		[184]
Gd	3,02	54		3,59	1,50	28,0	12,9	[185]
	4,55		4,99	4,10		30,5		[184]
Tb	2,95	79		3,60	0,77	28,0	11,3	[185]
	4,32*		4,96	4,02		30,1		[184]
Dy	2,69	56		3,69	1,37	28,1	12,5	[185]
	4,08*		4,92	3,58		28,5		[184]
Ho	2,40	40		3,66	1,6	27,8	12,7	[185]
	3,85		4,89	3,54		28,3		[184]
Er	2,57	60		3,66	1,6	27,8	12,7	[185]
	3,85		4,89	3,39		27,8		[184]
Tm	2,57	63		3,60	0,86	27,7	10,7	[185]
	3,85*		4,89	3,15		27,0		[184]
Yb	2,14	52		3,60	0,97	27,3	11,1	[185]
	3,85		4,89	2,90		26,1		[184]
Lu	3,09	63		3,29	1,04	27,4	11,8	[185]
	3,85*		4,89	3,54		28,3		[184]

Примечание. $K_1 = [\text{LnSO}_4^+] \gamma_1 / [\text{Ln}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_2$; $K_2 = [\text{Ln}(\text{SO}_4)_2] \gamma_1 / [\text{LnSO}_4^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_2$.

*Интерполяция.

ней группе относится иттрий. Устойчивость же моносульфатного комплекса скандия существенно выше.

Из температурной зависимости термодинамических констант устойчивости, полученных на основании данных по растворимости и электропроводности, рассчитаны термодинамические характеристики (см. табл. 1.21). Положительные и высокие изменения энтропии дают возможность предполагать, что моносульфатные комплексы LnSO_4^+ являются смесью внешних и внутрисферных комплексов, причем количество внутрисферных комплексов равно или даже превышает число внешнесферных комплексов

Таблица 1.22

Константы устойчивости сульфатных комплексов PЗЭ $\text{Ln}(\text{SO}_4)_i^{3-2i}$

Ln	Константы устойчивости	Метод и условия	Литература
Y	$\beta_1 = 166; \beta_2 = 1995$ $\beta_3 = 2,3 \cdot 10^4$	Ионный обмен; $\mu = 3,0$; pH 5–6	[177]
La	$\beta_1 = 3,9 \cdot 10^3; 2,6 \cdot 10^3$	Растворимость; 20°С; $\mu = 0,1 \div 0,2$; pH 1	[169, 189]
	$\beta_1 = 4,5 \cdot 10^3$	ЭДС; 20°С	[170]
Ce	$\beta_1 = 28; \beta_2 = 288$ $\beta_1 = 2,35 \cdot 10^3$	Экстракция; 25°С; $\mu = 1,0$; pH 3–4	[176]
		Спектрофотометрия; 20°С; $\mu = 0,2 \div 2,0$	[182]
Pr	$\beta_1 = 43; \beta_2 = 220; \beta_3 = 1200$ $\beta_1 = 60$ $\beta_1 = 8,3 \cdot 10^2$	Ионный обмен; 20°С; $\mu = 1,0$	[168]
	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^2$	Ионный обмен; 25°С; $\mu = 0,5$; pH 3,1	[171]
	$\beta_1 = 2,3 \cdot 10^3$	Растворимость; 20°С; $\mu = 0,1 \div 0,2$; pH 1	[189]
Nd	$\beta_1 = 8,3 \cdot 10^2$	Растворимость; 20°С; $\mu = 0,1 \div 0,2$; pH 1	[189]
	$\beta_1 = 3,4 \cdot 10^3$	Спектрофотометрия; 25°С; $\mu = 0$	[181]
Sm	$\beta_1 = 17; \beta_2 = 50$	Ионный обмен; $[\text{H}^+] = 1,0$; $\mu = 1 \div 1,3$	[173]
	$\beta_1 = 37; \beta_2 = 250$ $\beta_1 = 3,6 \cdot 10^3$	Ионный обмен; $\mu = 1 \div 1,3$; pH 3,0	[173]
Eu	$\beta_1 = 35; \beta_2 = 490$ $\beta_1 = 2,3 \cdot 10^3$	Экстракция; $\mu = 0,05 \div 0,1$; pH 4,45	[175]
	$\beta_1 = 4,7 \cdot 10^3$	Экстракция; 25°С; $\mu = 1,0$; pH 3–4	[176]
Yb	$\beta_1 = 3,8 \cdot 10^3$	Спектрофотометрия; 25°С; $\mu = 0$	[178]
	$\beta_1 = 19,5; \beta_2 \approx 80$ $\beta_3 = 2290$ $\beta_1 = 12$	Спектрофотометрия; 25°С; $\mu = 0$	[179]
Lu		Ионный обмен; $\mu = 0,1$	[174]
		Экстракция; 25°С; $\mu = 1,0$; pH 3–4	[176]
		Потенциометрия; 25°С; $\mu = 2,0$	[186]

Примечание. В работах [173–176, 178, 179, 181, 189] приводятся термодинамические константы.

[183]. Это предположение подтверждено исследованиями по энергии комплексообразования ионов Ce^{3+} с сульфатными ионами. Найдено, что $-\Delta F$ для этой реакции равно 2,6 ккал/моль, в то время как соответствующая величина образования ионной пары $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4$ (M – щелочной металл) составляет ~0,4 ккал/моль [172]. При образовании сульфатных комплексов с участием Sm, Eu, Tm и Yb наблюдается перенос заряда от лиганда к центральному иону [178, 180]. Значительное смещение полосы поглощения аква-иона Eu^{3+} с энергией $53,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при образовании комплекса EuSO_4^+ до $41,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ может быть связано также с формированием внутрисферных сульфатных комплексов.

Сравнительную устойчивость монокомплексов PЗЭ с различными лигандами можно представить следующим рядом [187]: $\text{Cl} \approx \text{NO}_3 < \text{SCN} < \text{S}_2\text{O}_3 \approx \text{SO}_4 < \text{F} < \text{CO}_3 < \text{PO}_4$.

При избытке сульфатных ионов в растворе трехвалентные PЗЭ и Ce(IV) образуют относительно устойчивые анионные комплексы. Например, иттрий не осаждается из водных растворов, содержащих избыток ионов SO_4^{2-} , такими обычными для него осадителями, как $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ [188]. Для РЗЭ характерны сульфатные комплексы с координационными числами, равными 6, 8, 9 [187, с. 95–104].

Образование отрицательно заряженных сульфатных комплексов РЗЭ объясняет факты повышения растворимости некоторых солей РЗЭ в растворах сульфатов щелочных металлов (иодатов, оксалатов и др.) [169, 189, 190], а также сорбцию РЗЭ на анионитах [168, 169]. Их существование было доказано методами экстракции [177] и электропроводности [191]. Для элементов иттриевой подгруппы анионные сульфатные комплексы более устойчивы, чем для элементов цериевой подгруппы. Последние образуют двойные сульфаты с щелочными элементами, аммонием и таллием (I). Элементы иттриевой группы при достаточном избытке сульфата остаются в растворе. На этом различии основан старейший метод разделения РЗЭ [48, 188, 192].

Скандий обладает наименьшим ионным радиусом (0,75 Å при октаэдрической координации) [193] и меньшим координационным числом. Это и определяет его состояние в водных сернокислых растворах и существенно отличает от РЗЭ. В этом случае он проявляет большую аналогию с индием, железом, рядом других трехвалентных катионов, цирконием и торием. В водных растворах минеральных кислот, в том числе и сернокислых, при концентрации $\leq 10^{-3}$ М Sc, по данным большинства исследователей [194–201], скандий находится в виде гидратированных мономерных ионов, в которых ближайшая координационная сфера представляет собой характерный для скандия кислородный октаэдр. Однако в отличие от растворов, содержащих такие лиганды, как ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , NCS^- , в водных растворах $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ заметное количество скандия (~8%) связано с SO_4^{2-} и образуется монокомплекс ScSO_4^+ .

Существование полиядерных комплексов в растворах с малой концентрацией скандия наблюдается лишь при более высоких значениях pH (pH 4 при $[\text{Sc}^{3+}] = 10^{-3}$ М, pH 5 при $[\text{Sc}^{3+}] = 10^{-5}$ М); при этом в состав таких комплексов входят гидроксильные группы [195] и ионы скандия представляют собой димеры $\text{Sc}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4^{2-}$. Хотя сведения о константах устойчивости сульфатных комплексов скандия (табл. 1.23) не отличаются хорошим совпадением, все же можно считать, что по устойчивости ScSO_4^+ близок к комплексу с BrO_3^- и H_2PO_4^- , его прочность значительно меньше по сравнению с комплексами, содержащими анионы HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} и F^- , и существенно больше, чем у комплексов с галогенид-ионами, ClO_3^- , ClO_4^- [194].

Повышенная устойчивость комплексов скандия с SO_4 -группами определяет образование с ними растворимых комплексов анионного типа. Их состав и устойчивость зависят от концентрации SO_4 -групп в растворе и природы одновалентного катиона. Так, в случае Li_2SO_4 предпочтительно образование $\text{Sc}(\text{Li})_2$ -аниона, в случае Na_2SO_4 — комплекса состава $\text{Sc}(\text{Na})_3$, а для NH_4^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ характерно существование двух типов анионных комплексов. Комплексы $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ устойчивы при значительном избытке SO_4^{2-} -анионов.

Координация SO_4 -групп скандием в растворах $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ выявлена методами колебательной спектроскопии [202] и ЯМР [203, 204]. В зависимости от pH среды, концентрации Sc и соотношения $\text{Sc}^{3+}:\text{SO}_4^{2-}$ в комплексах симметрия ионов SO_4^{2-} с увеличением их содержания понижается

Таблица 1.23

Константы устойчивости комплексов скандия с SO_4 -анионами (20–25° С)

[Sc], М	Ионная сила μ	Константа устойчивости	Метод	Литература
$4 \cdot 10^{-4}$	0,01	$\beta_1 = 1,26 \cdot 10^4$	Спектрофотометрия Ионный обмен	[196]
$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	$\beta_1 = 0,46 \cdot 10^2$ $\beta_2 = 1,10 \cdot 10^3$ $\beta_3 = 1 \cdot 10^3$		[197]
$6,6 \cdot 10^{-6}$	1,0 2,0	$\beta_1 = 3,7 \cdot 10^2$ $\beta_1 = 4,2 \cdot 10^2$ $\beta_2 = 0,31 \cdot 10^2$	То же ≥	[198–200] [201]

Таблица 1.24

Величина pH растворов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25° С [206]

$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, М	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Y
0,2000		4,89	4,17						3,12
0,0750		5,05	4,61	4,20				3,81	3,49
0,0500	4,71	5,15	4,85	4,39	4,30	4,49	4,23	3,98	3,63
0,0100	5,85	5,65	5,53	5,36	5,05	5,33	5,29	4,90	4,35
0,0010*	6,45	5,99	6,01	6,02	5,97	5,95	5,95	5,72	5,85
0,0005						6,05		5,90	

*Величина pH раствора $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ равна 2,85.

Таблица 1.25

Константы гидролиза ионов Ln^{3+} в растворах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25° С [206]

c, М	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Y
0,4000		0,9							
0,0500	7,6	1,0	4,0	33,4	50,1	21,0	69,5	219,0	1100
0,0100	0,2	0,5	0,9	1,9	7,9	2,2	2,6	15,9	200
0,0050	0,1	0,5	0,5	1,0	2,4	1,2	1,4	5,3	20,0
0,0010	0,1	1,0	1,0	0,9	1,2	1,3	1,3	3,6	2,0

Примечание. Константа гидролиза $K_{\Gamma} = (cx^2/(1-x)) \cdot 10^9$, где $x = [\text{H}^+]/[\text{Ln}^{3+}]$; $c = [\text{Ln}^{3+}]$.

от T_d до C_{3v} и C_{2v} ; SO_4 -группы координированы как моно- и бидентатные лиганды или выполняют роль мостиковых элементов. Они могут вытеснить H_2O из внутренней сферы частично или полностью, предельное содержание SO_4 -лиганда во внутренней сфере комплекса отвечает составу $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$. В растворах, имеющих пониженную концентрацию SO_4^{2-} -анионов, когда $\text{SO}_4^{2-}:\text{Sc}^{3+} < 1,5$, наблюдается заметная полимеризация и образование коллоидных форм. По мере понижения концентрации Sc и соот-

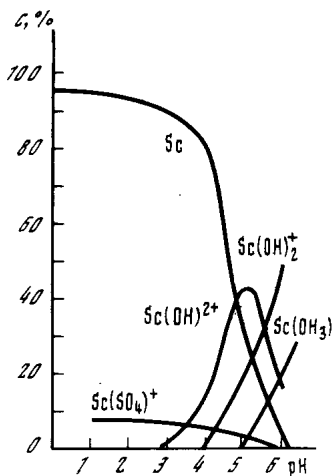
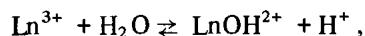


Рис. 1.7. Распределение гидролизированных форм ионов скандия в сернокислых растворах ($[Sc]_{\text{общ}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

ношения $SO_4^{2-} : Sc^{3+}$ и увеличения содержания OH-групп в растворе протекает гидролиз ионов скандия [194, 205]. Распределение гидролизированных форм ионов Sc^{3+} в сернокислых растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Sc}$, представлено на рис. 1.7 [205]. При концентрации 0,003–0,1 M Sc и $pH > 2,8$ последовательно образуются ионы скандия с характерной для него тетрамерной группировкой составов $[Sc_4(OH)]^{11+}$, $[Sc_4(OH)_4]^{8+}$ ($pH > 4,0$), $[Sc_4(OH)_8]^{4+}$ ($pH > 5,5$), $[Sc_4(OH)_{10}]^{2+}$. При образовании таких ионов весьма вероятно координация SO_4 -групп скандием, особенно

на первых стадиях. При $pH \geq 4,9$ выделяются нерастворимые основные сульфаты скандия [145, 148].

В водных растворах сульфаты РЗЭ по сравнению с $Sc_2(SO_4)_3$ подвергаются гидролизу в значительно меньшей степени. Для 0,1 N растворов степень гидролиза составляет 0,010% для $Ce_2(SO_4)_3$ и 0,072% для $La_2(SO_4)_3$ [207]. Процесс гидролиза сопровождается понижением pH раствора, причем значение pH существенно зависит от концентрации сульфатов (табл. 1.24). Для одной и той же концентрации сульфатов в ряду $La \div Yb$ значения pH растворов закономерно понижаются. Соответственно в том же направлении усиливается гидролиз. Максимальная степень гидролиза сульфатов РЗЭ наблюдается для скандия. Константы гидролиза, установленные согласно уравнению



представлены в табл. 1.25. Использование такого простейшего уравнения гидролиза не позволило автору [193] учесть все реально протекающие в водных растворах процессы гидролиза и полимеризации Ln^{3+} -ионов. Это привело к тому, что примерное постоянство K_T получено только для большинства легких РЗЭ ($La \div Gd$). Что же касается Y и тяжелых РЗЭ (Yb), то значительное изменение K_T с уменьшением $[Ln^{3+}]$ свидетельствует, вероятно, о присутствии гидроксокомплексов более сложного состава, чем $LnOH^{2+}$.

1.5. Термодинамические свойства сульфатов РЗЭ

Термодинамические свойства индивидуальных безводных средних и двойных сульфатов, их кристаллогидратов, а также термодинамика комплексообразования ионов РЗЭ в сернокислых растворах изучены методами калориметрии и методом ЭДС [183, 185, 208–219].

Методом калориметрии растворения в воде или серной кислоте определены энтальпии растворения сульфатов лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, церия состава $Ln_2(SO_4)_3$ и некоторых высших кри-

Таблица 1.26

Теплоемкость и энтальпия образования сульфатов РЗЭ [219]

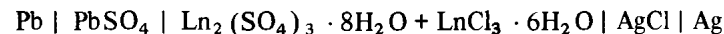
Ln	$Ln_2(SO_4)_3$ (к)		$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (к)		$Ln_2O_2SO_4$ (к)
	$C_{p, 298}$, кал/(град·моль)	$-\Delta H_f^{\circ}, 298$, ккал/моль	$C_{p, 298}$, кал/(град·моль)	$-\Delta H_f^{\circ}, 298$, ккал/моль	$-\Delta H_f^{\circ}, 298$, ккал/моль
La	67±1	943,3	152±1	1590,6* ¹	513
Ce	66,4±1	945,3	132±1		
Pr				1508	447
Nd		949,1		1525,4	
Sm			144,0±0,5	16,09+0,5 э.е.	456
Eu			146±1	160,06 э.е.	
Gd				1490,8	448

*¹ Состав $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. *² $T = 1000 \div 1200 \text{ K}$.

сталлогидратов $Ln_2(SO_4)_3 \cdot n H_2O$, где $n = 5,8$ или 9. На основании полученных результатов определены стандартные энтальпии образования сульфатов, наиболее надежные величины приведены в табл. 1.26. Для некоторых безводных сульфатов исходя из температурной зависимости теплоемкости [216, 217] рассчитаны стандартные теплоемкости и энтропия.

Все термодинамические величины в ряду сульфатов РЗЭ слабо зависят от замены одного лантаноида другим. Стандартная теплоемкость безводных солей изменяется от 67 кал/(моль·град) для сульфата лантана до 64,8 кал/(моль·град) для сульфата эрбия. Несколько меньше значения теплоемкости у сульфатов скандия ($62 \pm 1,0$) и иттрия ($61,5 \pm 1,0$). Теплоемкость октагидратов сульфатов лежит в пределах 137,7–146 кал/(моль·град). Энтальпия присоединения воды к безводному $Nd_2(SO_4)_3$ с образованием октагидрата, равная 29,9 ккал/моль, свидетельствует о достаточно высокой прочности связи воды в кристаллогидратах сульфатов РЗЭ. В ряду сульфатов РЗЭ энтальпии дегидратации от La к Lu изменяются немонотонно, возрастая до гольмия и убывая до лютеция [219].

По результатам анализа работы гальванического элемента [214]



насыщ. р-р + тв. фаза

в условиях фазового равновесия твердая фаза (кристалл) — раствор относительно кристаллогидратов обеих солей лантаноидов рассчитаны температурные зависимости ЭДС гальванических элементов, содержащих Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu, и определены основные термодинамические константы октагидратов сульфатов указанных лантаноидов (см. табл. 1.21, 1.26). Разложение оксисульфатов La, Pr, Sm, Gd в интервале 700–1100°C проходит через образование непрерывного ряда твердых растворов [215]. Температурная зависимость константы диссоциации (K), рассчитанной на основании данных о составе пара, имеет характерный

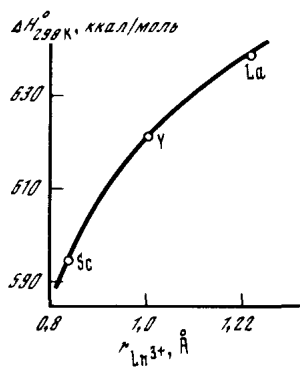
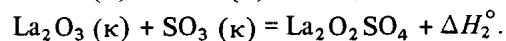
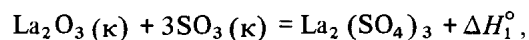


Рис. 1.8. Зависимость энтальпий образования $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) от ионного радиуса

излом, что позволяет считать, что диссоциация протекает в две стадии. Из линейных зависимостей $\lg K - 1/T$ рассчитаны энтальпии разложения и образования оксосульфатов лантана, празеодима, самария и гадолиния.

Характер термической диссоциации сульфатов, установленный методами термического анализа (последняя группа SO_4 отщепляется при температурах $> 1000^\circ\text{C}$), подтверждается величинами энтальпий диссоциации сульфатов:



Средняя энтальпия отщепления 1 моля SO_3 от сульфата ($\Delta H_1^\circ/3$) значительно положительнее энтальпии диссоциации оксосульфата (ΔH_2°) ($\Delta H_1/3 = +66,5$, $\Delta H_2 = +3$ ккал/моль сульфата).

Энтальпии образования двойных сульфатов $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2$ или $\text{M}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ и Gd), полученные из калориметрических измерений [212, 213], в ряду щелочных металлов и аммония возрастают, что позволяет предполагать увеличение термической стабильности с увеличением радиуса щелочного катиона, причем наименее стабилен комплексный сульфат аммония—лантаноида. Образование комплексного трисульфата (из простых сульфатов) $\text{M}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ не сопровождается значительными отличиями в энтальпиях образования по сравнению с сульфатами состава $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2$ ($-5,75$ и $-6,3$ ккал/моль соответственно для $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$). Устойчивость солей $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ монотонно возрастает от Sc к La (рис. 1.8).

1.6. Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с катионами M^+ и M^{2+}

Первые сведения о двойных сульфатах РЗЭ со щелочными металлами относятся к прошлому веку [1–4]. Интерес к этой группе соединений возник в первую очередь в связи с практической потребностью разделения РЗЭ. Этим и определялась направленность исследований в области синтеза и изучения их растворимости.

Получение и растворимость

Двойные сульфаты могут получаться различными методами: кристаллизацией из водных растворов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ введением M_2SO_4 , испарением воды, осаждением спиртом. Количество M_2SO_4 может отвечать стехиометрическому соотношению, если соединения растворимы в воде конгруэнтно, или должно вводиться в избытке, причем соотношение $\text{M}_2\text{SO}_4 : \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ определяется устойчивостью соединения в растворе. Например, в случае синтеза $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соединения в ряду

Таблица 1.27

Состав гидратов сульфатов РЗЭ $\text{M}_x\text{Ln}_y(\text{SO}_4)_{(x+3y)/2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$

M	Sc*	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
$x-y-z$								
NH_4			1-1-1 1-1-4	1-1-1 1-1-4	1-1-4	1-1-0,5 1-1-4	1-1-4	1-1-4
Na		2-1-4,5 1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1 3-2-2	1-1-1 3-2-4	
	3-1-5							
K		1-1-1	1-1-1	5-4-4 3-2-4 2-1-0,5 2-1-1	5-4-4 3-2-4	5-4-4 3-2-4	5-4-4 3-2-4	1-1-1 3-2-4
					3-1-0,5	3-1-1		
			4-1-0,5 5-1-1		4-1-0,5	4-1-1		
Rb			1-1-1	1-1-1 1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4
						1-1-2		
Cs	1-1-12		1-1-4	1-1-4	1-1-4 1-1-1 1-1-2	1-1-4 1-1-0,5	1-1-4	1-1-4
Tl			1-1-1	1-1-2 1-1-4 3-1-0,5	1-1-2 1-1-4	1-1-0,5 1-1-4		9-2-1,5
					2-1-0,5			

Таблица 1.27 (окончание)

M	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$x-y-z$								
NH_4	1-1-1							
	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4			
Na	1-1-1		1-1-1		1-1-1			
					2-1-4			
K	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1				
	3-2-4			1-1-2	1-1-2			
Rb	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1
	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4		
	1-1-2							
Cs	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4	1-1-4

*Только для Sc получено соединение с литием типа 1-1-2, а для Ce с H_3O^+ типа 1-1-1.

Ce-Eu образуются при стехиометрическом соотношении компонентов, а для выделения Gd, Tb и Ho необходим избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, причем соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ по ряду этих элементов должно возрастать и составлять 4,6 и 7 соответственно [50]. Синтез двойных сульфатов с пониженным гидратным числом осуществляется частичным обезвоживанием высших гидратов или оводнением низших гидратов в контролируемых условиях. Следует отметить, что во многих случаях образование соединений устанавливалось при изучении растворимости в системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Соединения представляли собой стабильные твердые фазы, существующие в условиях равновесия.

Состав и число различных типов гидратов двойных сульфатов общей формулы $\text{M}_x\text{Ln}_y(\text{SO}_4)_{(x+3y)/2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ зависят от природы M и размера Ln. В этой формуле тип соединения определяет соотношение M : Ln (x : y). Разнообразие типов гидратов двойных сульфатов РЗЭ представлено в табл. 1.27. Из щелочных элементов наименьшую склонность к образованию таких соединений проявляет литий.

Для всех РЗЭ наиболее распространены двойные сульфаты состава $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1). Гидратное число в сульфатах РЗЭ преимущественно определяется одновалентным катионом и равно 1, 2, 4 и 12. Такое соединение известно даже для лития, но только в сочетании со скандием — $\text{LiSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Моногидраты $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ типичны для соединений с натрием, они широко представлены в группе двойных сульфатов с K и Rb. Производные NH_4 , Cs и Tl известны лишь для легких РЗЭ: La, Ce, Gd-NH₄; La, Er-Cs и La-Tl. Только для Ce получен моногидрат с оксонием $[\text{H}_3\text{O}][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дигидраты $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мало представительны и получены только в сочетании: Rb-Nd, Cs-Pr, Nd, Tl-Ce, Pr, Nd и K-No, Er. Тетрагидраты $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ характерны для соединений с аммонием, рубидием и цезием и не известны в группе дисульфатов с натрием и калием.

Соединение типа водных алюминиевых квасцов известно только для скандия в сочетании с цезием. $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется только при низких температурах (0°C). Образование $\text{LiSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ является отличительной особенностью скандия.

Наибольшим многообразием типов среди гидратов двойных сульфатов РЗЭ отличаются соединения с калием. Их состав (помимо 1 : 1) представлен следующими соотношениями: M : Ln = 3 : 2; 2 : 1; 3 : 1; 4 : 1; 5 : 1. При этом соединения одного и того же типа могут отличаться по содержанию воды. Для отдельных представителей РЗЭ соединения состава 3 : 2; 2 : 1 и 3 : 1 были получены с Na, NH₄ и Tl. В единичных случаях при синтезе двойных сульфатов Nd и Sm с участием NH₄, Na и K выделены продукты, в которых соотношение M : Ln составляло 4 : 3; 5 : 4; 7 : 1 и 9 : 2. Необходимо отметить, что только в случае соединений $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (тип 1-1-z), $\text{K}_6\text{Ln}_4(\text{SO}_4)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3-2-4) и $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ их индивидуальность подтверждена рентгенографически. Образование этих соединений было установлено в системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Условия синтеза известных гидратов двойных сульфатов РЗЭ с NH₄, Na-Cs, Tl обобщены в табл. 1.28-1.32. Здесь же приведена характеристика выделенных кристаллов. Содержание $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе позволяет представить не только условия выделения соединений, но и является характеристикой растворимости образующихся двойных сульфатов, так

Таблица 1.28

Синтез, области существования в системах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ соединений $(\text{NH}_4)_x\text{Ln}_y(\text{SO}_4)_{(x+3y)/2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и некоторые их свойства

Ln	x-y-z	Содержание в растворе, мас. %		t, °C	Свойства кристаллов	Литература
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$			
La	1-1-4	Избыток				
	1-1-1	0,757-21,21	2,11-0,402	25	Моноклинные; a : b : c = 0,3508:1:0,9145; β = 97° 36'; d = 2,516	[4]
Ce		0,481-22,40	1,26-0,285	50	$N_g = 1,620$; $N_p = 1,596$; мелкие кристаллы, комбинация призм с диграмидами	[34, 34a]
		0,045-27,77	0,981-0,164	75		
		0,451-27,95	16,49-0,819	0	Моноклинные; a : b : c = 0,3598:1:0,9340; β = 97° 15'; $N_g = 1,546$; $N_p = 1,525$; $N_m = 1,535$	[39]
		0,604-28,49	8,24-0,454	25	$N_p = 1,543$; $N_m = 1,526$; $d_{25}^s = 2,53$	[17]
		0,273	4,544	50		[50]
		0,275	6,558-0,195	33		[45, 45a]
Pr	1-1-1	0,296-1,532	1,094-0,296	75		
		0,336-0,580	0,755-0,428	85		
Nd	1-1-4	0,5-32,0	3,5-0,6	25	$d_{25}^s = 2,56$	[4, 50, 228]
	1-1-4	1-44	0,58-0,25	25	$d_{25}^s = 2,59$	[4, 50]

Таблица 1.28 (окончание)

Ln	x-y-z	Содержание в растворе, мас. %		t, °C	Свойства кристаллов	Литература
		(NH ₄) ₂ SO ₄	Ln ₂ (SO ₄) ₃			
Nd	7-1-0,5	Насыщ. р-р + Nd ₂ O ₃		100		[229]
Sm	1-1-4	Испарение р-ра 1:1		25	d ₂₅ ^o = 2,67	[4, 50, 50b]
	1-1-3,5	1,09-43,6	2,73-1,28	25		[230]
Eu	1-1-4	Испарение р-ра 1:1		25	d ₂₅ ^o = 2,68	[50, 231]
	1-1-4	0,46-38,43	1,94-1,48	25	d = 2,72; N _g = 1,550; N _p = 1,534	[41, 50, 231-233]
Gd	1-1-1	Испарение р-ра 1:1		75-100	d = 3,71; N _g = 1,602; N _p = 1,565	[234]
						[232, 234, 235]
Tb	1-1-4	Испарение р-ра 6:1		25	d ₂₅ ^o = 2,75	[50]
Dy	1-1-4	То же, 7:1		25	d ₂₅ ^o = 2,78	[50]
		11,79-42,00	9,13-4,85	25	d ₂₅ ^o = 2,78 (5); N _g = 1,550; N _p = 1,527	[50a]
Ho	1-1-4	Испарение р-ра, 7:1		25	d ₂₅ ^o = 2,81	[50]
		23,25-41,32		25		[506]
Er	1-1-2	21,40-41,84	18,37-8,27	25		[50a]
	1-1-4		12,68-7,07	25	d ₂₅ ^o = 2,42; N _g = 1,538; N _p = 1,526	[50a]

как эти данные получены в условиях установившегося равновесия в системах (M)₂SO₄-Ln₂(SO₄)₃-H₂O. В таблицах не помещены те типы представленных в табл. 1.27 двойных сульфатов [4, 220, 221], для которых отсутствуют сведения по условиям получения или их образование не подтвердилось в позднейших работах.

В последнее время получены двойные сульфаты РЗЭ со стронцием состава Ln₂Sr₃(SO₄)₆ · 3H₂O. Соединение Се выделено из смешанных нитратных растворов Се и Sr введением H₂SO₄ (0,36 M). Кристаллизация соединения протекала в течение 3 ч [222]. В присутствии ионов калия, которые стабилизируют структуру соединений этого типа, удалось выделить двойные сульфаты такого состава для всего ряда РЗЭ [223, 224].

На примере сульфатов La и Се было показано, что роль катионов M⁺ и M²⁺ в двойных сульфатах РЗЭ могут выполнять органические основания. Сульфат Се(III) образует с сульфатами органических оснований три ряда комплексов: церийтрисульфаты, церийтетрасульфаты и церийпентасульфаты [17]. Все они синтезированы из концентрированных или насыщенных растворов соответствующих сульфатов при охлаждении. В некоторых случаях применяли высаливание спиртом [225]. Тетрасульфаты и пентасульфаты разлагаются водой, поэтому кристаллы промывают спиртом и эфиром. Получены трисульфаты с гуанидином (CN₃H₆)₃[Ce(SO₄)₃H₂O] · H₂O и этилендиамином [C₂H₄(NH₂)₂]₃[Ce(SO₄)₃H₂O] · 4H₂O [17], а также с пиридином La₂(SO₄)₃ · 3(C₅H₅N)₂H₂SO₄ · 4H₂O, гидразином и гидроксиламином [225], анилином C₆H₅NH₃]₃Ce(SO₄)₃ [226]. Тетрасульфаты удалось выделить с гуанидином (CN₃H₆)₅[Ce(SO₄)₄] · 3H₂O и этилендиамином [C₂H₄(NH₂)₂]₅[Ce(SO₄)₄H₂O]₂ · 4H₂O [17]. Церийпентасульфат гидразина [C₂H₄(NH₂)₂]₇[Ce(SO₄)₅]₂ · 6H₂O после выделения из насыщенных растворов отмывают от маточного раствора эфиром. Это соединение разлагается водой [17]. Из нейтрального раствора под действием спирта получали комплекс с пиридинсульфатом состава Ce₂(SO₄)₃ · 3[(C₅H₅N)₂ · H₂SO₄] · 3H₂O [255].

С основаниями Шиффа – производными гетероароматических аминов и салицилидена – состав сульфатных комплексов выражен формулой [LnL₃(SO₄)₂(SO₄)₂].

С анилином представлены тройные сульфатоцерииаты состава M_xM'_{3-x}Ce(SO₄)₃ (M = K⁺; M' = C₆H₅NH₃⁺; x = 1,2). Эти соединения выделены из сернокислых и азотнокислых растворов при варьировании соотношения калия и анилина. В среде HCl образуются тетрасульфаты M_xM'_{5-x}Ce(SO₄)₄. Количество калия и анилина в них может меняться от 1 до 4. Все комплексы малорастворимы в воде [227].

Двойные сульфаты MLn(SO₄)₂ · nH₂O хорошо растворимы в кислотах и весьма ограничено в воде [36]. Количественные данные по растворимости их в воде неполны. Известны лишь сведения о характере растворимости, которая определяется природой щелочного и редкоземельного элемента. Единственный представитель двойных сульфатов РЗЭ с литием LiSc(SO₄)₂ · 2H₂O в воде растворяется инконгруэнтно. Соединения NaLn(SO₄)₂ · H₂O по ряду РЗЭ (La≠Er, Y) растворяются также инконгруэнтно. В группах дисульфатов РЗЭ с калием и аммонием конгруэнтная растворимость характерна для РЗЭ начала ряда (La≠Nd) [35, 50]; у соединений с рубидием она проявляется по одним данным [243] в ряду

Т а б л и ц а 1.29

Синтез, области существования в системах $K_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_2 - H_2O$
соединений $K_xLn_y(SO_4)_{(x+3y)/2} \cdot zH_2O$ и некоторые их свойства

Ln	x-y-z	Содержание в растворе, мас. %		t, °C	Свойства кристаллов	Литература
		K_2SO_4	$Ln_2(SO_4)_2$			
Y	1-1-1	6,01-11,30	8,17-3,52	25	$d_{25^\circ} = 3,623$; $N_g = 1,535$; $N_p = 1,532$	[31, 35]
La	1-1-1	0,09-1,01	1,92-0,09	25	Моноклинные; $N_g = 1,608$; $N_m = 1,590$; $N_p = 1,555$ (488 нм)	[45, 52]
Ce	1-1-1	Испарение нейтрального или кислого р-ра (1:3) :1		20-70		[456]
		0,012-0,105	13,94-5,67	0		[4]
		0-0,66	8,01-0,32	25	$N_g = 1,610$; $N_m = 1,592$; $N_p = 1,557$ (488 нм)	[4, 37, 52]
	3-2-4	0,012-1,517	4,27-0,062	50		[4]
		0,060	1,419	75		[4]
		0,105-0,687	5,67-0,238	0		[4]
Pr	2:1:1	0,66-1,06	0,32-0,16	25	$N_g = 1,573$; $N_m = 1,564$; $N_p = 1,550$ (488 нм)	[17, 32]
		Конц. р-ры 2:1				[17]
	3:1:0,5	Насыщенные на холоду р-ры 10:1			$N_g = 1,590$; $N_m = 1,538$; $N_p = 1,531$	[17]
	1:1:1	0,13-0,68	8,36-0,58	25	$N_g = 1,606$; $N_m = 1,584$; $N_p = 1,558$ (488 нм)	[52]
Nd	3-2-4	1,41-10,15	8,20-0,29	25		[17a, 456]
		0,68-1,73	0,58-0,09	25	Моноклинные; $N_g = 1,575$; $N_m = 1,562$; $N_p = 1,551$ (488 нм)	[52]
Nd	1:1:1	0,12-0,35	4,99-0,67	25	$d_{25^\circ} = 3,305$; $N_g = 1,606$; $N_m = 1,584$; $N_p = 1,558$ (488 нм)	[52]
Sm	3-2-4	0,35-2,40	0,67-0,08	25	$d_{25^\circ} = 3,12$; $N_g = 1,575$; $N_m = 1,562$; $N_p = 1,551$ (488 нм)	[52]
		Кристаллизация в гелях		25		[176]
	1-1-1	Испарение нейтрального или кислого р-ра (1:3) :1		20-70		[456]
Eu	1-1-1	Испарение р-ра		50	Моноклинные; $N_g = 1,604$; $N_m = 1,582$; $N_p = 1,556$ (488 нм)	[52]
	3-2-4	0,70-5,65	1,98-0,06	25	Моноклинные; $N_g = 1,578$; $N_m = 1,564$; $N_p = 1,553$ (488 нм)	[52]
Gd	1-1-1	1,09-6,47	2,01-0,36	25		[52a]
	1-1-1	Медленное испарение р-ра		50	Моноклинные; $N_g = 1,604$; $N_m = 1,562$; $N_p = 1,565$ (488 нм)	[52]
	3-2-4	То же		25	Моноклинные; $N_g = 1,578$; $N_m = 1,564$; $N_p = 1,553$	[52]
Tb	3-2-4	6,47-11,44	0,36-0,24	25		[52a]
	1-1-1	1,78-3,10	2,44-1,15	25	Моноклинные; $N_g = 1,596$; $N_m = 1,581$; $N_p = 1,560$; $d_{25^\circ} = 3,53$	[42, 52, 53, 234, 236]
	3-2-4	1,27-10,71	2,25-0,64	25	Моноклинные; $N_g = 1,568$; $N_m = 1,555$; $N_p = 1,540$; $d_{25^\circ} = 3,25$	[52]
Dy	1-1-1	3,10-11,47	1,15-0,45	25	Моноклинные; $N_g = 1,568$; $N_m = 1,555$; $N_p = 1,540$; $d_{25^\circ} = 3,25$	[52]
	1-1-1	Медленное испарение р-ра		50	Моноклинные; $N_g = 1,602$; $N_m = 1,579$; $N_p = 1,554$	[52]
Ho	1-1-1	1,91-11,68	3,63-0,75	25		[526]
	1-1-1	1,99-10,84	4,21-1,36	25	Моноклинные; $N_g = 1,541$; $N_m = 1,529$; $d_{25^\circ} = 2,569$	[31, 35, 52]
Er	1-1-2	2,60-10,15	6,43-1,01	25	Моноклинные; $N_g = 1,600$; $N_m = 1,579$; $N_p = 1,554$; $d_{25^\circ} = 3,075$	[43, 52]
	1-1-2	3,66-11,29	10,38-3,23	25	$N_g = 1,544$; $N_p = 1,538$; $d_{25^\circ} = 3,422$	[31, 35]
	1-1-2					[4]

Таблица 1.30

Синтез, области существования в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ соединений $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и некоторые их свойства

Ln	Содержание в растворе, мас. %		$t, ^\circ\text{C}$	Свойства кристаллов	Литература
	Na_2SO_4	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$			
Y	2,39–21,38	5,65–2,03	25	$d_{25^\circ} = 3,50$	[30, 32]
La	0,03–18,75	1,69–0	25	$N_g = 1,586;$ $N_p = 1,564$	[4, 36, 48]
	0,45–25,0	0,068–0	50		[237]
	0,05–28,97	0,85–0	75		
Ce	0,14–7,0		25		[4, 48, 237]
	Р-ры, содержащие 40–80% H_2SO_4		230		[48a]
	(гидротермальный синтез)		150–200		[486]
Pr	До 1,5		25		[4, 48, 237]
	0,83–29,87	7,52–0,19	25		[17a]
Nd	0,07–5,02	2,37–0	25		[4, 48, 237]
Sm	0,50–8,40	0,11–0,01	25		[4, 48, 230, 237]
Gd	Испарение p-ра		25–75	$d = 4,28;$ $N_g = 1,623;$ $N_p = 1,570$	[40, 48, 234, 237]
	2,04–21,69	0,37–0,13	25		[232]
Dy	3,51–21,28	5,36–1,06	25	$d_{25^\circ} = 3,78$	[32]
Er	7,31–22,00	10,72–3,50	25	$d_{25^\circ} = 3,66$	[32]

$\text{La}\div\text{Sm}$, а по другим [245] область стабильности простирается до Dy. При этом установлено, что растворимость $\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ряду $\text{Pr}\div\text{Dy}$ увеличивается и при 25°C составляет:

Ln	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
S, мас. %	0,88	0,96	1,77	2,48	2,80	3,22	4,44

Наконец, все двойные сульфаты $\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}\div\text{Lu}$) растворимы конгруэнтно. Таким образом, устойчивость гидратов двойных сульфатов PЗЭ в водных растворах возрастает по ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K} = \text{NH}_4-\text{Rb}-\text{Cs}$ и $\text{Gd}\div\text{La}$.

Двойные сульфаты PЗЭ состава $\text{K}_6\text{Ln}_4(\text{SO}_4)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяются в воде инконгруэнтно [42, 45, 52].

Из двойных сульфатов PЗЭ с натрием известно единственное соединение, обладающее конгруэнтной растворимостью, $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [47, 49]. Его растворимость, подобно гидратам средних сульфатов PЗЭ, уменьшается с повышением температуры (табл. 1.33).

Диаграммы растворимости в системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ отличаются числом образующихся двойных сульфатов и характером их растворимости. Изотермы растворимости состоят из 3, 4 и редко 5 ветвей, отвечающих кристаллизации исходных сульфатов и двойных сульфатов PЗЭ. В исследованных системах было установлено существование гидратов

Таблица 1.31

Синтез, области существования в системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ соединений $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ с рубидием и цезием и некоторые их свойства

Ln	z	Содержание в растворе, мас. %		$t, ^\circ\text{C}$	Свойства кристаллов	Литература
		M_2SO_4	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$			
Соединения рубидия						
Ce	1	1,3–34,0		25		[4]
	4	Испарение p-ра 4:1		10	$a:b:c = 0,3479:1:0,9181;$ $d = 2,955$	[4]
Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er Tm	4	Испарение p-ров (0,5÷20) :1		25	Изоструктурные, моноклинные; $N_g = 1,557;$ $N_m = 1,536; N_p = 1,518$ ("групповые" значения)	[238] [4в, 50в, 239]
La÷Sm	4	Испарение p-ров 1:1, подкисленных H_2SO_4				[243]
Ho	4	Испарение p-ра 1:1		10	Моноклинные	[240]
Gd–Lu, Y	1	То же		95–100		[243а, 46]
Pr	4	6,72–19,43		25		[4]
		Испарение p-ра 1:1				[4а]
	1	0,10–34,03	7,15–0,19	25		[17а]
Nd	4	1,43–39,67		25	$a:b:c = 0,3015:1:$ $: 0,921; \beta = 96^\circ 40';$ $d_{15^\circ} = 3,011$	[4]
Gd	4	0,50–34,64	2,08–0,28	25	$N_g = 1,550;$	[50, 234, 241]
		1,52–41,15	1,11–0,38	50	$N_p = 1,530; d = 3,94$	[223]
	1	48,12–46,76	0,27–0,48	75–100		[233]
Gd÷Lu	1	Испарение p-ров (0,9÷6) :1, подкисленных H_2SO_4		70		[243]
Nd	2	Осаждение спиртом				[4]
Соединения цезия						
La–Lu	4	Испарение p-ров 1:1		25	Изоструктурны, моноклинные; $N_g = 1,552$ ($\text{La}\div\text{Nd}$); 1,554 ($\text{Sm}\div\text{Dy}$); 1,556 ($\text{Ho}\div\text{Lu}$); $N_m = 1,540$ ($\text{La}\div\text{Nd}$); 1,542 ($\text{Sm}\div\text{Dy}$); 1,554 ($\text{Ho}\div\text{Lu}$); $N_p = 1,530$ ($\text{La}\div\text{Nd}$); 1,532 ($\text{Sm}\div\text{Dy}$); 1,534 ($\text{Ho}\div\text{Lu}$) (665 нм);	[244]
Dy	4	То же (1 ÷ 20) : 1		25		
Gd	2	"		75	$N_g = 1,557; N_p = 1,542; d = 3,02$	[234]
Pr	1	0,15–64,20	7,33–0,31	25		[17а]

Таблица 1.32

Синтез, области существования в системах $Tl_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$ соединений $Tl_xLn_y(SO_4)_{(x+3y)/2} \cdot zH_2O$ и некоторые их свойства

Ln	x-y-z	Содержание, мас. %		t, °C	Литература
		Tl_2SO_4	$Ln_2(SO_4)_3$		
La	1-1-1	0,14-1,27	1,20-0,15		[4]
Ce*	1-1-2	1,14-2,44	0,65-0,17	25	[4]
	3-1-0,5	2,44-2,55	0,17-0,12	25	[4]
Pr	1-1-4			<13	[4]
	1-1-2	Выветривание соединения состава 1-1-4		>13	
	1-1-2	Испарение p-ров 1 : 1		25	[46]
Nd	2-1-0,5				
	1-1-1,5	0,25-0,28	4,50-3,78	25	[4]
	1-1-4	0,28-1,11	3,78-0,76	25	

* Призмы, a: b: c = 1,309:1:0,7059.

Таблица 1.33

Температурная зависимость растворимости $Na_3Sc(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ в воде и растворимость в системе $Na_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3 - H_2O$ в зависимости от концентрации Na_2SO_4 при 25°C [47, 49]

t, °C	S, мас. %	[Na_2SO_4], мас. %	S, мас. %
0	10,83	2,73	83,28
20	11,98	3,42	43,50
40	13,55	4,18	22,53
60	16,04	6,80	5,21
80	19,25	9,82	1,93
90	21,03	13,21	1,07
100	23,89	16,02	0,57

состава $M Ln(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $M_6 Ln_4(SO_4)_9 \cdot 8H_2O$ и в случае скандия $Na_3Sc(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. С увеличением концентрации M_2SO_4 наблюдается резкое уменьшение растворимости гидратов двойных сульфатов РЗЭ, часто происходит их ступенчатое обезвоживание с образованием низших гидратов. При больших содержаниях M_2SO_4 весьма характерно образование безводных двойных сульфатов. На рис. 1.9 представлены типичные примеры диаграмм растворимости в системах $M_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$.

Концентрационные интервалы M_2SO_4 , определяющие существование водных двойных сульфатов РЗЭ, и изменение растворимости последних в зависимости от концентрации M_2SO_4 и температуры представлены в табл. 1.28-1.33. Растворимость $LiSc(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в системе $Li_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 25°C сопоставима с растворимостью $Sc_2(SO_4)_3$ в воде и в отличие от соединений РЗЭ изменяется незначительно при уве-

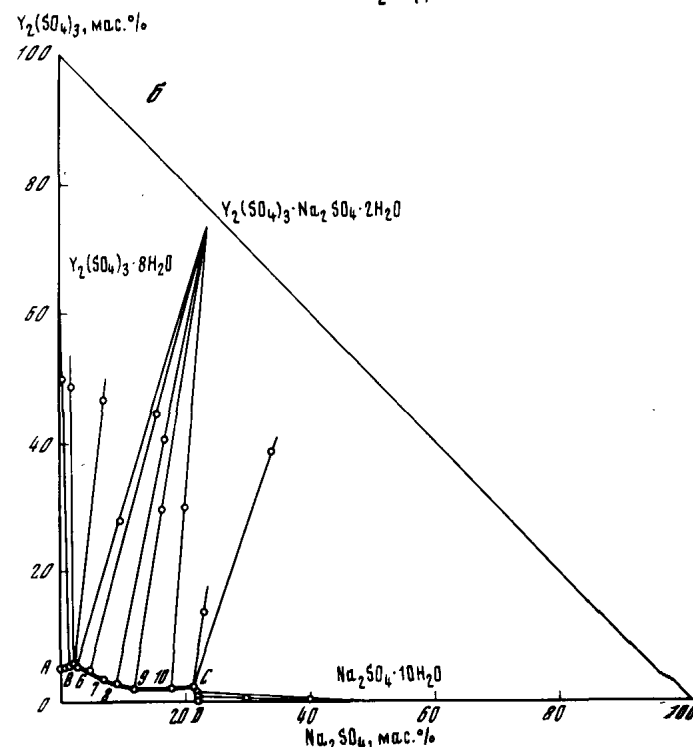
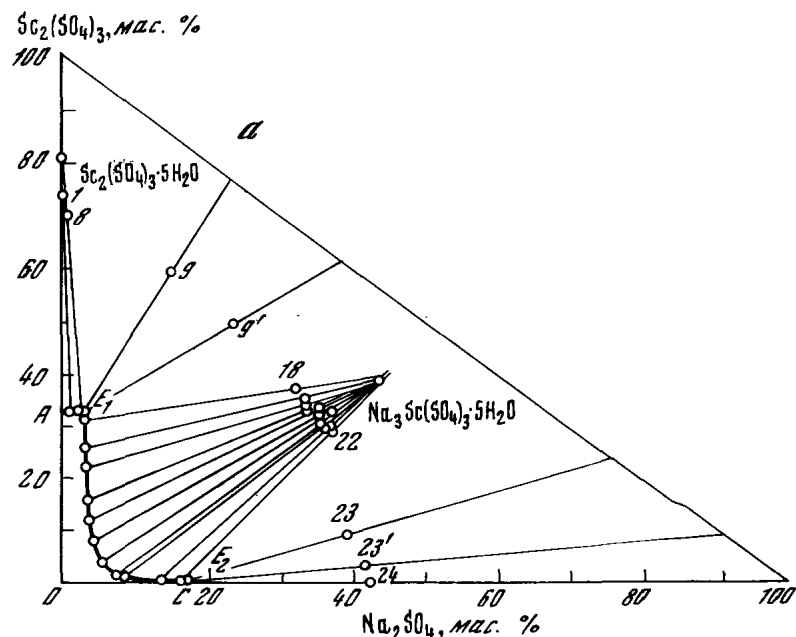


Рис. 1.9. Изотопы растворимости в системах $M_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 25°C
 а: M = Li, Na; Ln = Sc; б: M = Na; Ln = Y; в: M = Na; Ln = Dy; г: M = K; Ln = Y; д: M = K; Ln = Dy

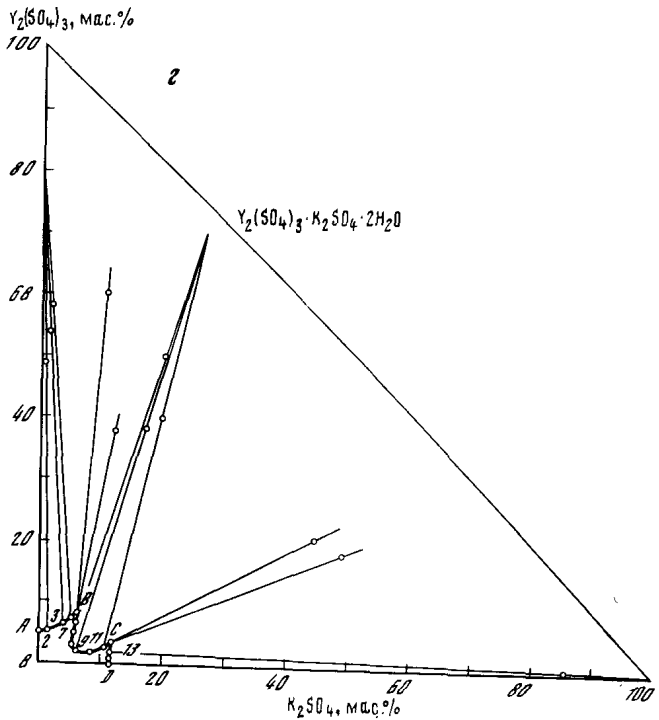
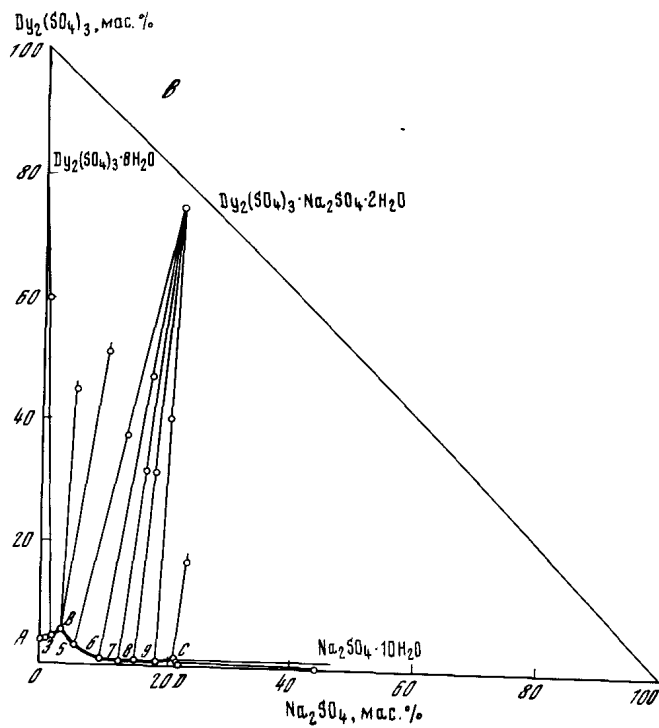


Рис. 1.9 (продолжение)

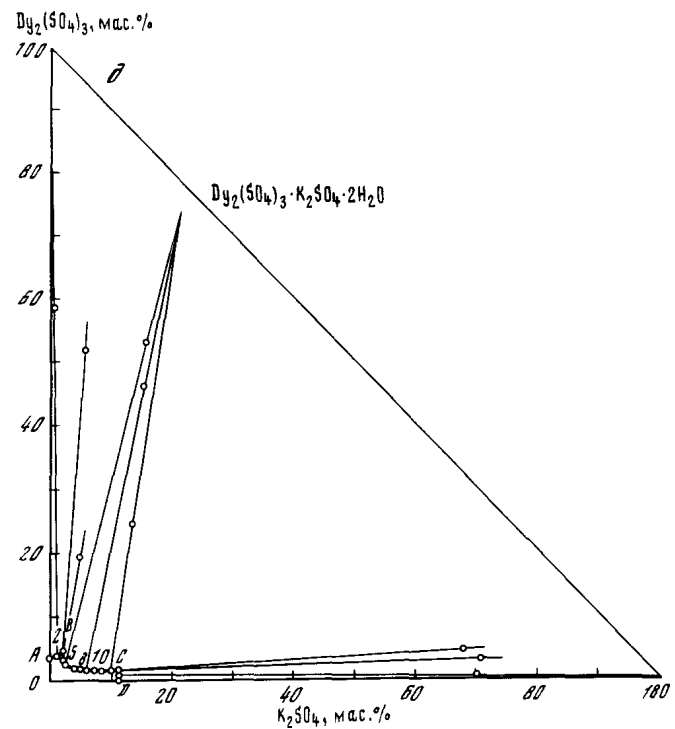


Рис. 1.9 (окончание)

личении концентрации Li_2SO_4 [47]:

$[\text{Li}_2\text{SO}_4]$, мас.%	12,30	14,93	17,00	19,05
S , мас. %	43,83	38,92	37,33	35,34

Анализ этих данных позволяет сделать следующие обобщения: 1) растворимость двойных сульфатов уменьшается с повышением температуры и увеличением концентрации M_2SO_4 как для соединений типа 1-1-2, так и типа 3-2-4; 2) минимальная растворимость двойных сульфатов РЗЭ отмечается в растворах Na_2SO_4 , растворимость увеличивается в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3) прослеживается уменьшение растворимости в ряду РЗЭ с увеличением атомного номера Ln; 4) двойные сульфаты скандия по составу образующихся соединений в системах $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ и их растворимости существенно отличаются от соединений РЗЭ.

Строение двойных сульфатов РЗЭ

Двойные сульфаты РЗЭ в своем большинстве низкосимметричны и, как правило, относятся к моноклинной сингонии. Кристаллические характеристики для многих представителей этой группы соединений приведены в табл. 1.34. Основные сведения по структурным характеристикам относятся к дисульфатам РЗЭ.

Структуры всех изученных гидратов дисульфатов РЗЭ построены на ос-

Таблица 1.34

Кристаллохимические характеристики $MLn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	$V, \text{Å}^3$
$NH_4La(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,719 (1)	19,073 (4)	8,843 (2)	97,45 (2)	1123,7 (0,6)
$NH_4Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,675 (5)	19,005 (8)	8,821 (4)	97,28 (3)	1110,2 (1,7)
$NH_4Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O^{*1}$	6,71 (2)	19,01 (2)	8,82 (2)	97,30	
$NH_4Pr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,644 (2)	18,963 (5)	8,798 (3)	97,18 (3)	1099,8 (0,9)
$NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,625 (5)	18,928 (7)	8,789 (2)	97,06 (3)	1093,8 (1,4)
$NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O^{*2}$	6,63	18,94	8,80	96,2	
$NH_4Sm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,582 (2)	18,886 (7)	8,736 (4)	96,88 (4)	1078,1 (1,1)
$NH_4Eu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,568 (5)	18,833 (8)	8,727 (4)	96,98 (6)	1071,4 (1,6)
$NH_4Gd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,548 (4)	18,831 (4)	8,701 (4)	96,75 (3)	1065,4 (1,2)
$NH_4Tb(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,524 (2)	18,832 (4)	8,684 (2)	96,72 (2)	1059,6 (0,8)
$KLu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	10,583 (1)	7,748 (1)	10,014 (2)	97,36 (1)	
$KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,856 (2)	15,361 (4)	10,031 (3)	112,36 (2)	
$RbPr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,649 (2)	18,990 (7)	8,756 (2)	96,65 (7)	1098,2
$RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,629 (1)	18,963 (5)	8,736 (1)	96,52 (5)	1091,0
$RbSm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,545 (2)	18,942 (5)	8,718 (1)	96,32 (5)	1074,1
$RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,543 (1)	18,926 (9)	8,687 (3)	96,27 (5)	1070,5
$RbGd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,518 (1)	18,879 (4)	8,693 (1)	96,13 (5)	1063,6
$RbTb(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,500 (3)	18,86 (1)	8,663 (3)	95,97 (7)	1056,3
$RbDy(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6,469 (1)	18,840 (5)	8,650 (2)	95,83 (7)	1049,2
$RbGd(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,265 (1)	8,370 (2)	10,443 (2)	119,49 (1)	780,8
$RbTb(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,252 (1)	9,350 (1)	10,425 (2)	119,47 (2)	777,2
$RbDy(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,217 (2)	8,318 (2)	10,409 (2)	119,53 (2)	777,2
$RbHo(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,210 (3)	8,298 (2)	10,404 (3)	119,63 (2)	769,6
$RbEr(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,181 (1)	8,287 (1)	10,378 (1)	119,64 (2)	766,0
$RbTm(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,152 (1)	8,272 (1)	10,359 (1)	119,76 (3)	761,2
$RbYb(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,124 (4)	8,252 (2)	10,333 (3)	119,76 (3)	755,2
$RbLu(SO_4)_2 \cdot H_2O$	10,113 (1)	8,248 (1)	10,333 (1)	119,82 (3)	749,2
$CsLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	6,473 (4)	19,16 (1)	8,875 (5)	94,13	747,2
$(H_3O)Ce(SO_4)_2 \cdot H_2O$	9,359 (4)		8,444 (3)	96,53 (9)	779,3
$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7,0134 (14)	9,926 (4)	1,2920 (3)		

Примечание. $M = NH_4$ [246], K [45 б, 245а], Rb [245, 250], Cs [249]; пр. гр. P_21/c ; $Z = 4$; H_2O , пр. гр. $P2_1/m, Z = 4$ [250а]; Na , пр. гр. $P2_1, Z = 3$ [250б].

*... По данным соответственно [251] и [247].

новые слоев (структурные типы $NH_4Sm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $KLu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $LiCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$) и каркасов (типы $TlPr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $KTb(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$) [245а]. В них PЗЭ проявляют к.ч. 8 и 9, для PЗЭ наиболее характерные формы кислородных полиэдров — додекаэдр и трехшпачная тригональная призма.

Соединения $NH_4Ln(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($Ln = La \div Tb$) [50 в, 246–248]. $MLn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Rb, Cs$; $Ln = Pr \div Dy$) [4а, 245, 245б, 245в], а также $CsLa(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [249] образуют изоструктурный ряд. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$ [246]. Структура соединений этой группы решена на примере $NH_4Sm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [229] и $CsLa(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [249]. Атом Sm (к.ч. 9) координирует шесть атомов O групп SO_4 на расстоянии 2,378–2,559 Å и три O (H_2O) на расстоянии 2,442–2,512 Å. Кислородный полиэдр самария можно описать как трехшпачную тригональную призму или как одношпачную квадратную антипризму. Атомы Sm связаны между собой SO_4^{2-} -ионами; образованные таким образом слои скреплены водородными связями. Сульфатогруппы соединяют атомы Sm в слоистую структуру, которая содержит непрерывные цепи, составленные попеременно из атомов Sm и сульфатогрупп $S(2)$ параллельно оси a . Параллельные цепи скреплены между собой сульфатогруппами $S(1)$, играющими роль мостиков между атомами Sm в соседних цепях, которые таким образом в структуре связаны в слои, параллельные плоскости (010). Слои скрепляются молекулами воды ($H_2O(3)$) посредством водородных связей. $H_2O(1)$, $H_2O(2)$ и $H_2O(4)$ координированы ионом Sm . Различные типы молекул воды в структуре выявляются в ИК-спектре двумя полосами. Ионы NH_4^+ в структуре имеют четыре близких контакта ($< 3,2$ Å). Среднее расстояние этих контактов составляет 2,96 Å, которое очень близко к среднему значению 2,97 Å для $N-H \dots O$ длин связи в сульфатах.

ИК-спектры $MLn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ представлены соединениями с аммонием. В них проявляется характеристический набор частот для SO_4 -групп с низкой симметрией (табл. 1.35). Исходя из расщеплений колебаний типа F_2 и присутствия полосы 1010 см^{-1} , соответствующей неактивному для невозмущенного сульфат-иона полностью симметричному валентному колебанию $\nu_1(A)$ в ИК-спектрах, можно с уверенностью заключить, что в кристалле соединений присутствует по меньшей мере одна сульфатогруппа с симметрией не выше C_{2v} . Очевидно, ею является мостиковая сульфатогруппа, связывающая два Ln^{3+} -иона. При этом два атома O неравноценны двум другим атомам O . Ион аммония, судя по его проявлению в ИК-спектре, сохраняет симметрию T_d . Отсутствие в ИК-спектрах полос, характерных для координированной воды, и значительный сдвиг $\nu(OH)$ свидетельствует об ассоциации воды в кристалле за счет образования прочных водородных связей [231].

Структуры $MLn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 2$ и 1) делят на четыре типа: тип I — $KLn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Ho \div Lu$); тип II — $RbLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = Gd, Ho, Yb$); тип III — $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = La \div Nd$); тип IV — $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Na, H_3O$).

В структурах соединений $KLn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ типа I (к.ч. Ln 9) можно выделить цепочки, образованные тетраэдрами $(SO_4)_1$, объединенными с Ln -полиэдрами по типу ребро + вершина. Эти цепочки связываются в слой

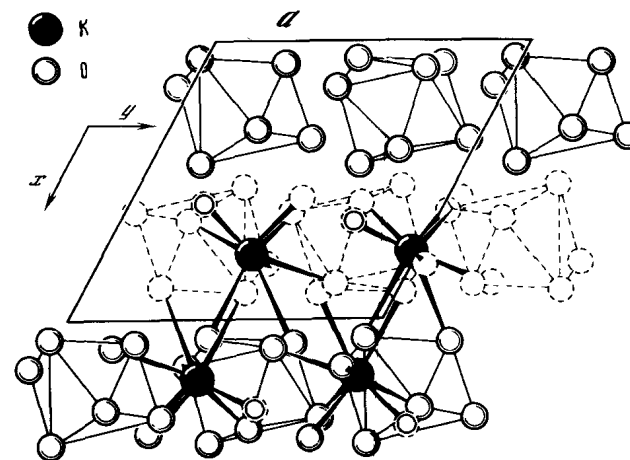
Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах NH₄Ln(SO₄)₂ · 4 H₂O [231]

Ln	SO ₄ ²⁻				NH ₄ ⁺		H ₂ O	
	ν ₂	ν ₂	ν ₃	ν ₄	ν ₃	ν ₄	ν(OH)	δ(H ₂ O)
Sm*	975	485	1190,1120	660,645 605,585	3130	1390	3400	1670 1625
Eu	1010	435	1190,1115	660,625 590	3145	1410	3550, 3450	1660
Gd	1010	505	1180, 1105	660, 625 595	3145	1410	3530, 3480	1660
Tb	1010	505	1180, 1100	660, 625 595	3145	1410	3500, 3450	1660

* По данным [246].

посредством тетраэдров (SO₄)_{II}, каждый из которых вершинами соединен с тремя Ln-додекаэдрами. Слои в свою очередь связаны катионами К (к.ч. 9) и водородными связями в трехмерную структуру [245].

Структуры моногидратов MLn(SO₄)₂ · H₂O (M = NH₄, K, Rb) имеют каркасное строение. Соединения KLn(SO₄)₂ · H₂O, выделенные для всего ряда РЗЭ, по результатам анализа ИК-спектров кристаллизуются в двух структурных типах. К первому принадлежат соединения La и Ce, ко второму — соединения от Pr до Lu [250, 243]. По данным [243], соединения RbLn(SO₄)₂ · H₂O и KLn(SO₄)₂ · H₂O (Ln = Gd ÷ Lu) относятся к одной структурной группе (тип II). Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. P2₁/c, Z = 4. Параметры элементарных ячеек представлены для RbLn(SO₄)₂ · H₂O (см. табл. 1.34). Их структура расшифрована на примере KTb(SO₄)₂ · H₂O [252], RbLn(SO₄)₂ · H₂O (Ln = Gd, Ho, Yb) [252 a]. В ней РЗЭ имеют к.ч. 8. Архитектурный мотив представляет собой дырчатые сетки из чередующихся M- и Ln-восьмивершинников. Координационный полиэдр Ln можно описать либо как искаженный томсоновский (скрученный) куб, либо как двухшпачную тригональную призму (с двумя полуоктаэдрами на боковых гранях). Ниже на примере KTb(SO₄)₂ · H₂O представлена характеристика образующих структуру полиэдров. Семь расстояний Tb—O близки (2,31–2,47 Å), и одно несколько отличается (2,63 Å). В окружении крупного щелочного катиона K⁺ выделяется одно укороченное расстояние Tb—O группы SO₄ (2,57 Å) и четыре близких ≤ 3,00 Å (2,79; 2,88; 2,99 и 3,00 Å). К-полиэдр достраивается до восьмивершинника тремя атомами O соседних молекул H₂O, удаленных на 3,07; 3,17 и 3,12 Å. Оба высокозарядных атома S находятся в тетраэдрах: S(1)—O = 1,41 ÷ 1,49 Å, S(2)—O = 1,43 ÷ 1,51 Å при ребрах O—O = 2,30 ÷ 2,46 и 2,34–2,50 Å соответственно. Полиэдры Tb и K связаны в двуслойный пакет (рис. 1.10). Слои внутри пакета дополнительно цементируются SO₄-тетраэдрами, все вершины которых принадлежат Tb-полиэдру: три — общие с полиэдрами одной стенки и одна — с таким же полиэдром другой. Пакеты не имеют общих вершин с K- и Tb-многогранниками, а соединяются посредством S(2)-тетраэдров: три атома O в вершинах S(2)-тетраэдра участвуют в окружении Tb-катиона, два с Tb-полиэдром из

Рис. 1.10. Фрагмент структуры KTb(SO₄)₂ · H₂O в проекции на плоскость (001)

стенки одного пакета и один с Tb из стенки другого пакета. Четвертая вершина тетраэдра "висячая", атом O из этой вершины участвует лишь в связи K—O (аналогично особенностям сульфатогрупп в алуниге). Как раз это расстояние K(1)—O(7) существенно укорочено (2,57) против ~ 3,00 Å для остальных семи лигандов [252]. В структурах MСe(SO₄)₂ · H₂O (M = Na, H₃O) в координационный полиэдр Ce (к.ч. 9) входят 8 атомов O групп SO₄ и 1 атом O молекулы H₂O [250a].

Следует отметить, что в отличие от дигидратов в структуре моногидратов (тип I—III) одно место атома O воды в координационном окружении РЗЭ занимает атом O(12) тетраэдра (SO₄)_I. Выделяющиеся аналогичные цепочки, вытянутые вдоль оси [001], в моногидрате приобретают большую гофрировку по сравнению с дигидратом, параметр b увеличивается, а структура из слоистой превращается в каркасную [252a].

ИК-спектры группы двойных сульфатов MLn(SO₄)₂ · H₂O представлены соединениями с калием (табл. 1.36). В них наблюдается набор всех частот, характерных для искаженных SO₄-групп, причем частота ν₁ и компоненты частоты ν₃ являются дуплетными. Характер расщепления основных колебательных частот SO₄-групп хорошо согласуется со структурой этих соединений, в которой имеются два типа координированных сульфатогрупп. В ряду соединений MLn(SO₄)₂ · H₂O при переходе от Pr к Ho наблюдается увеличение расщепления ν₃(SO₄), которое объясняется повышением прочности координационной связи Ln—O по мере уменьшения ионного радиуса. По характеру полос поглощения, соответствующих колебаниям молекул H₂O, можно заключить, что все они связаны примерно равноценно, выполняют одну и ту же структурную роль и участвуют в образовании относительно слабых водородных связей [250]. По данным [245], водородные связи в структурах типа II и III являются одинаково слабыми, расстояния донор—акцептор превышают 2,7 Å.

Структура типа III, как показано на примере KPr(SO₄)₂ · H₂O, родственна структуре типа II — RbLn(SO₄)₂ · H₂O. Однако в ней РЗЭ проявляет более высокое к.ч. (9) за счет включения в координационную сферу атома

Таблица 1.36

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах KLn(SO₄)₂ · nH₂O [250]

Ln	SO ₄				H ₂ O	
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
La	980, 960 пл.	425, 490	1050 пл., 1090 пл., 1110, 1150, 1210 пл., 1250 пл.	595, 620, 650	3100–3570	1620
Ce	980	415, 430 (max.) ш.	1050, 1080, 1130, 1170 пл., 1210, 1250	596, 650	3300–3570	1650
Pr	1008, 1013	428, 492	1090 пл., 1110, 1145	505, 620 пл., 645	3380, 3470	1658
Nd	980 пл., 1008	430, 494	1090 пл., 1100, 1140	595, 610 пл., 657	3380, 3470	1660
Sm	990 пл., 1008	415, 425–490	1080 пл., 1100, 1140, 1230	595, 615, 660	3400–3550, 3470 (max)	1640
Eu	1005	420, 460 пл., 485	1060, 1080–1160, 1200 пл.	595, 615, 660	3450	1640
Gd	1000	420, 460, 490	1050 пл., 1100, 1150 пл., 1200, 1230 пл.	595, 610, 665	3450 (max)	1640
Tb	980 пл. 1015 пл.	420, 482, 500 пл.	1050 пл., 1080, 1110, 1150 пл., 1200, 1220 пл.	580, 600, 630, 665, 685	3440	1640
Dy	1010	423, 485	1090 пл., 1110–1200	585 пл., 600, 615 пл., 660	3200–3600	1640
Ho	1020 пл.	423, 483, 500 пл.	1080, 1100, 1150 пл., 1200, 1230 пл.	570 пл., 600, 635, 665	3430	1640

РЗЭ еще одной вершины SO₄-тетраэдра. Это сопровождается практически удвоением параметра *b* и уменьшением угла моноклинности β . Последнее вызвано изменением разворота SO₄-тетраэдров в результате повышения к.ч. атома Ln до 9.

Для двойных сульфатов Tl–Ln расшифрована только одна структура TlPr(SO₄)₂ · 2H₂O. Он кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами: *a* = 7,153(2) Å; *b* = 11,752(2) Å; *c* = 10,416(2) Å; β = 92,25(2)°; пр.гр. P2₁/c; *Z* = 4. Структура соединения каркасная. Каркас построен из (Pr(SO₄)₂(H₂O)₂)₃∞, в пустотах расположены катионы Tl(I). Атом Pr координирует семь атомов O (5 от SO₄ и 2 от H₂O); два SO₄-тетраэдра сочленяются с Pr-полиэдром ребрами, остальные три имеют с ним общие вершины. Координационный полиэдр Pr описывается как тригональная грехмерная призма (ТПП). Катионы Tl(I) координируются шестью атомами кислорода и обеими молекулами H₂O. Отмечается близость геометрических характеристик Pr-полиэдров в этом соединении с полиэдрами в MPr(SO₄)₂ · 4H₂O (M = Rb, Cs) [4г].

Структуры известных водных дисульфатов скандия отличаются от структур всех известных двойных сульфатов РЗЭ типа 1 : 1. LiSc(SO₄)₂ · 2H₂O кристаллизуется в виде мелких волокнистых кристаллов с шелковистым блеском. Кристаллы двусосны, угол погасания прямой, удлинение положительное, показатели преломления $N_x = 1,530(3)$, $N_p = 1,503(3)$. Для LiSc(SO₄)₂ · 2H₂O характерно значительное понижение симметрии SO₄-группы до C_{2v}, наличие неэквивалентных молекул H₂O и SO₄-групп (выявляется дуплетный характер и дополнительное расщепление частот ν_2 , ν_3 и ν_4) [47].

Структура CsSc(SO₄)₂ · 12H₂O типична для водных квасцов. Это соединение кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами: *a* = 2,51 Å, *Z* = 4, *V* = 1957 Å³, $d_{\text{выч}} = 2,00 \text{ г/см}^3$. Атом скандия находится в кислородном октаэдре, образованном молекулами воды [94].

Соединения состава K₆Ln₄(SO₄)₉ · 8 H₂O (Ln = Ce ÷ Gd), характерные только для двойных сульфатов с калием, изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. B2/b, *Z* = 4 [250]. Кристаллическая структура решена на соединении празеодима, параметры элементарной ячейки: *a* = 18,48 Å; *b* = 31,26 Å; *c* = 6,95 Å; $\gamma = 101^\circ 6'$ [253]. Атомы празеодима располагаются в двух кристаллографически неэквивалентных полиэдрах. Оба атома Pr(1) имеют к.ч. 9. Координационные полиэдры Pr(1) и Pr(2) можно представить как искаженные тетрагональные антипризмы с дополнительным атомом O над одной из четырехугольных граней. Кислородный полиэдр Pr(1) образован только SO₄-группами, полиэдр Pr(2) составлен из шести атомов O сульфатогрупп и трех атомов O молекул H₂O. В структуре имеется пять независимых сульфатных групп, одна из которых (SO₄)_{IV} занимает частную позицию на оси 2. Все они играют роль мостиковых би-, три- и тетрадентатных лигандов, связывая два или три атома Pr. Каждая SO₄-группа имеет связь только с кристаллографически эквивалентными атомами празеодима (Pr(1) или Pr(2)), причем может выполнять функции монодентатного, бидентатно-циклического или бидентатно-мостикового лиганда. Так, атом Pr(1) связан с тремя тетрадентатными (SO₄)_I и (SO₄)_V и тремя тридентатными (SO₄)_{II}-группами, которые образуют три металлоцикла и выполняют

Таблица 1.37

Частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах $K_6Ln_4(SO_4)_9 \cdot 8H_2O$ [250]

Ln	SO ₄ -группа				H ₂ O	
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\nu(OH)$	$\delta(H_2O)$
Ce	975, 1008	420, 440, 470, 494	1040, 1100, 1130–1180, 1215, 1230	595, 620, 645, 655	3100–3600 (max 3380, 3570)	1640
Pr	972, 1010	425, 443, 470, 495	1045, 1100 ш., 1160, 1180, 1225 ш.	595, 620, 647, 657	3100–3600	1640
Nd	972, 1010	425, 440, 473	1045, 1085, 1105, 1160, 1230	595, 618, 647	3100–3600	1645
Sm	970, 1010	420, 445, 470, 497	1045, 1087, 1110 пл., 1130–1190, 1235	595, 518, 650 ш., 660	3100–3600	1650
Eu	970, 1070	410, 425, 500	1048, 1090, 1110, 1150, 1180 пл., 1230	595, 620, 660	3100–3600	1650
Gd	972, 1010	425, 450 пл., 470, 500	1045, 1090, 1115, 1150, 1180 пл., 1230	595, 620, 638 пл., 662	3100–3600 (max 3240, 3360)	1640

роль монодентатных и бидентатно-мостиковых лигандов. Связи Pr(1)–O неравноценны, их можно разделить на три группы со средними значениями расстояний 2,42; 2,53 и 2,61 Å. Атом Pr(2) связан с одной бидентатной (SO₄)_{II}, одной тридентатной (SO₄)_V и тремя тетрадентатными (SO₄)_{III}-группами, четыре из них в отношении Pr(2) являются псевдомонодентатными лигандами, а одна – хелатным лигандом. Почти все межатомные расстояния от Pr(2) до псевдомонодентатных лигандов короче, чем длины связей Pr(2)–O в металлоцикле. В целом структура K₆Pr₄(SO₄)₉ · 8H₂O является каркасной. В трехмерной сетке связей можно выделить ленты двух типов, проходящие параллельно друг другу вдоль оси *c*. Ленты первого типа состоят только из атомов Pr(1) и групп (SO₄)_{II}, второго – только из атомов Pr(1) и групп (SO₄)_{III}. Ленты первого типа сшиваются в гофрированные слои, параллельные плоскости (010), группами (SO₄)_I, а ленты второго типа образуют такие же слои с помощью групп (SO₄)_{IV}. Слои связаны друг с другом группами (SO₄)_V. Дополнительно ленты связаны водородными связями, действующими между молекулами воды, входящими во внутреннюю сферу атомов Pr(2), и сульфатными атомами кислорода. В пустотах каркаса расположены четыре иона калия, два из которых (K(3) и K(4)) занимают частные позиции: один на оси 2 и второй в центре симметрии. Координационные числа ионов калия K(1) 9, K(2) и K(3) 8, K(4) 6. В одной из плоскостей каркаса располагается молекула воды. Химическая формула, отражающая строение исследованного соединения, может быть представлена так: K_{6n}[Pr₄(SO₄)₉(H₂O)₆]_n · 2n H₂O [249]. Изоструктурность соединений K₆Ln₄(SO₄)₉ · 8H₂O (Ln = Ce ÷ Gd) подтверждается методом колебательной спектроскопии (табл. 1.37). ИК-спектры всех этих соединений по набору частот, характерных для SO₄-групп и молекул воды, однотипны и весьма сходны со спектрами гидратов дисульфатов PЗЭ. Их анализ также приводит к выводу о существовании двух типов координированных по-разному SO₄-групп и достаточно равноценно связанной воды, выполняющей определенную структурную роль. В отличие от KLn(SO₄)₂ · H₂O для рассматриваемых соединений не наблюдается какого-либо заметного изменения расщепления ν_3 (SO₄) по ряду PЗЭ, вероятно, по причине неплотной упаковки элементов в структуре [254].

Соединения M₃Ln(SO₄)₃ · nH₂O. Сведения о структуре относятся лишь к Na₃Sc(SO₄)₃ · 5H₂O. Оно кристаллизуется в гексагональной сингонии (класс Лауэ *6/m*) с параметрами решетки: *a* = 9,555 (6), *c* = 9,915 (5) Å, *Z* = 2, *V* = 752,3 Å³, *d*_{изм} = 2,12 и *d*_{выч} = 2,17 г/см³ [48]. Кристаллическая постройка представляет собой новый структурный тип, не встречающийся ранее среди сульфатов и других неорганических соединений [255].

В элементарной ячейке содержится два атома Sc, которые расположены в слабоискаженных дискретных октаэдрах. Они нанизаны на оси *b*₃, соседние полиэдры (вдоль оси *z*) скреплены между собой тройками S-тетраэдров в реберной ориентации. Таким образом, вдоль всех осей *b*₃ сформированы бесконечные колонки из заселенных октаэдров, чередующихся с пустыми тригональными призмами, вертикальные ребра которых представляют собой ребра тетраэдров SO₄.

Колонки из полиэдров Sc и SO₄ изолированы друг от друга, у каждого S-тетраэдра остаются две "свободные" O-вершины (рис. 1.11). Бидентат-

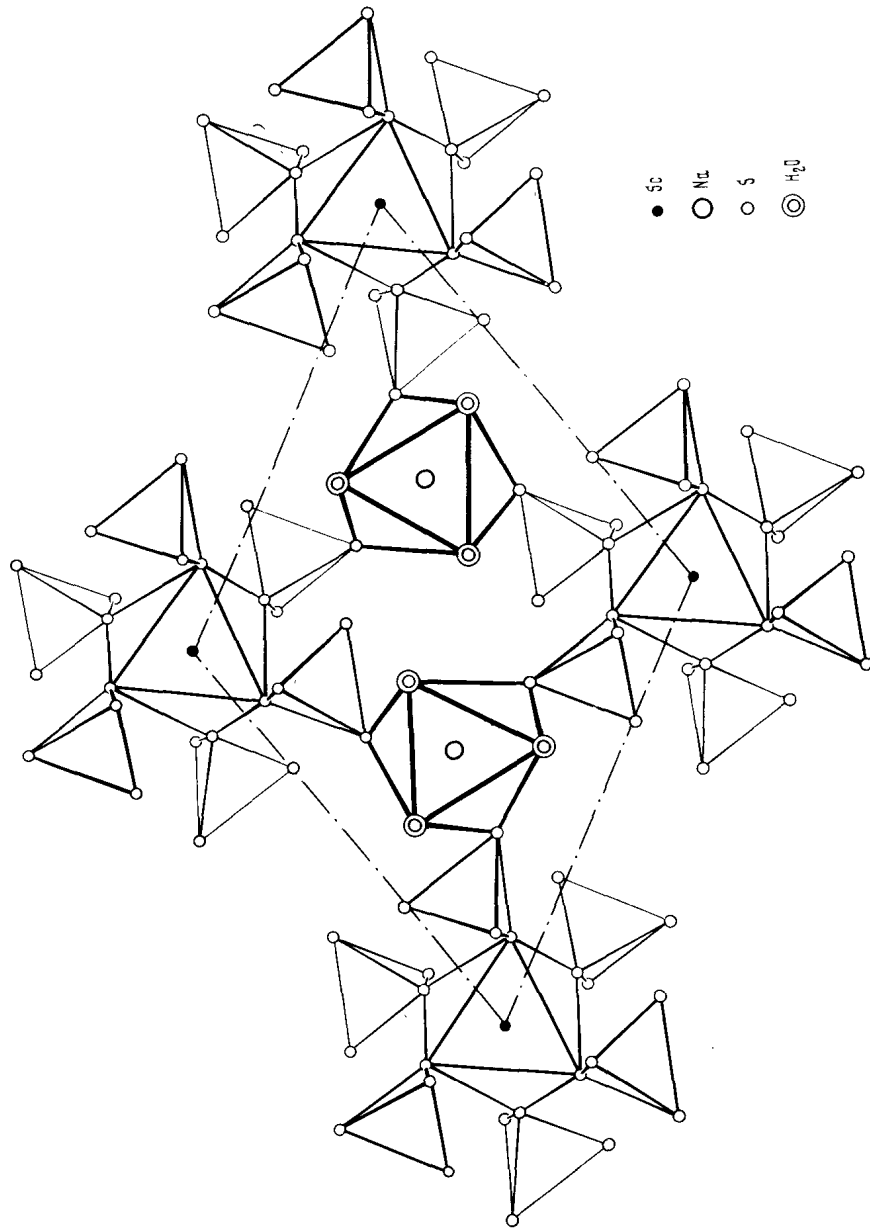
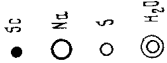


Рис. 1.11. План структуры $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Жирными линиями обозначены бесконечные колонки-радикалы $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]_n^-$, которые наизаны на винтовые оси 6_3 ; тонкими линиями представлены октаэдры, формирующие Na-стержни и объединяющие Sc- и S-фрагменты в единый гексагональный мотив



ный характер координации SO_4 -групп скандия выявляется методом ИК-спектроскопии, схема расщепления полос поглощения согласуется с предположением об эффективной симметрии SO_4 -группы C_{2v} (~ 500 с.; 600 ср.; 638 ср.; 1011 с.; 1055 о.с.; 1122 с.; 1222 с. см^{-1}). Колонки из Sc-октаэдров и SO_4 -тетраэдров объединяются катионами Na, расположенными на осях 3, и образуется единый гексагональный массив. Три независимые пары атомов Na характеризуются координационным числом 6. В формировании искаженных октаэдров вокруг Na(1) и Na(2) принимают участие три атома O SO_4 -групп и шесть молекул воды. Грань-тройка атомов является общей для двух октаэдров разного сорта. За счет этого между парами Na(1) и Na(2) возникает тригональная призма, состоящая из шести молекул H_2O , расположенных вокруг атома Na. Образованные таким образом связи формируют в элементарной ячейке вдоль двух осей 3 два бесконечных стержня из Na-шестиугольников с общими треугольными основаниями. Цементирующую роль в структуре соединения играют водородные связи $\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$.

Структурная неэквивалентность воды выявляется методом протонного магнитного резонанса. Движение трех молекул H_2O соединения происходит по более сложному механизму по сравнению с остальными и предположительно осуществляется относительно шестерных осей, причем их связь существенно прочнее [11].

В ИК-спектрах также отмечается сложный характер поглощения в области $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (1593 сл., 1642 ср. см^{-1}) и $\nu(\text{OH})$ (3200 сл., 3590 с. см^{-1}).

Соединения $\text{Ln}_2\text{Sr}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сведения о структуре имеются только для соединения церия. Оно кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами ячейки: $a = 7,188$, $c = 6,587$ Å, $V = 294,7$ Å³, $d = 3,25$ г/см³; $Z = 1$. Структура состоит из тетраэдров SO_4 , связанных атомами Ce и Sr (при наличии вакансий в катионных позициях), так что атомы O образуют открытый канал вдоль гексагональной оси. Молекулы H_2O , атомы O которых расположены по оси канала, образуют водородные связи с валентно-ненасыщенными атомами кислорода (возникающими из-за наличия вакансий в катионных позициях), стабилизируя структуру. Отсутствие сверхструктурных отражений указывает на статистическое распределение ионов Sr^{2+} , Ce^{3+} и вакансий по позициям структуры. Кристаллохимическая формула $(\text{Ce}_{0,5}\text{Sr}_{1,5})[\text{SO}_4]_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [222].

Строение двойных сульфатов церия с органическими основаниями охарактеризовано на основании ИК-спектров. В них наблюдается набор полос, характерный для искаженных SO_4 -групп, причем четко выявляется дуплетность. Широкие полосы поглощения $\nu(\text{H}_2\text{O})$ со сдвигом максимумов в низкочастотную область свидетельствуют о наличии водородных связей [256].

Таким образом, гидраты двойных сульфатов Sc, Y, La ÷ Lu с одновалентными катионами представляют собой типичные координационные соединения. В их структурах достаточно четко выделяются анионные мотивы, состав которых определяется типом соединения, например $\{\text{Ln}(\text{SO}_4)_2\}_n$, $\{\text{Sc}(\text{SO}_4)_3\}_n$, $\{\text{Pr}_4(\text{SO}_4)_9\}_n$. Молекулы H_2O являются структурными элементами. Они входят в кислородные полиэдры Ln^{3+} и, помимо этого, участвуя в образовании водородных связей, в той или другой степени расширяют структуру. Для их сравнительной характеристики ниже приве-

дены значения E_H сульфатов РЗЭ в сопоставлении со средними сульфатами [257].

Параметр	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{OH}(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	3365; 3485	3535	3580	3575
$\nu_S(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	3240; 3365	3430	3380	3350
$E_H, \text{ккал/моль}$	13,4; 9,4	6,4	5,3	5,8

Частичная и тем более полная дегидратация соединений приводит к радикальной перестройке структур.

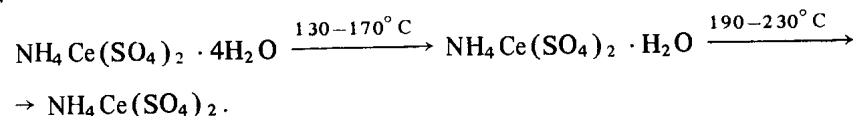
Термическая устойчивость (дегидратация)

При нагревании гидратов двойных сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, аммонием и галлием соединения теряют воду, превращаясь в безводные двойные сульфаты. Процессы дегидратации этих соединений изучались многими исследователями, но до сих пор сведения о них недостаточны и порой противоречивы. Нет ясной и единой картины о стадиях потери воды гидратами, не всегда промежуточные гидраты, об образовании которых заявляли исследователи, идентифицировались методом рентгенофазового анализа.

Соединение $\text{LiSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полностью обезвоживается в сухой атмосфере над P_2O_5 при 20°C . В процессе нагревания со скоростью 5–10 град/мин дегидратация протекает в две стадии; вначале удаляется полмолекулы H_2O ($50\text{--}95^\circ\text{C}$), а затем полторы молекулы H_2O ($120\text{--}180^\circ\text{C}$) [47].

Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с аммонием. По мнению большинства исследователей, дегидратация $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит через стадию образования моногидрата, температурный интервал составляет примерно $80\text{--}160^\circ\text{C}$. Полное обезвоживание достигается при $190\text{--}220^\circ\text{C}$. Изменение температур этих процессов по ряду РЗЭ не носит закономерного характера. В ряду $\text{Ce} \div \text{Ho}$ максимальные температуры отмечены у соединений европия [50] и гадолиния [242].

Ряд авторов пришли к выводу, что процесс дегидратации этих соединений протекает по более сложной схеме, которая определяется природой РЗЭ. Так, по данным [50], соединения $\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ce}$ и Ho на начальной стадии теряют только полмолекулы H_2O и лишь после этого протекает обезвоживание до моногидрата, а при нагревании $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ моногидрат вовсе не образуется (табл. 1.38). При высокой скорости нагревания (~ 30 град/мин) была получена другая схема дегидратации с образованием моногидрата [258]. В этом случае и температуры отдельных стадий существенно выше:



Образование $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлено в процессе изотерми-

Таблица 1.38

Состав и температуры образования продуктов дегидратации $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [50]

Ln	t ($^\circ\text{C}$) образования $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при n		
	3,5	1	0
Ce	84–105		105–135
Pr		76–139	139–193
Nd		80–144	144–190
Sm		75–130	130–190
Eu	74–100	100–162	162–230
Gd	85–104	104–144	144–210
Ho	70–108	108–118	118–200

Примечание. Скорость нагревания 6 град/мин.

ческой дегидратации тетрагидрата при 100°C в результате удаления трех молекул H_2O в одну стадию. Полное обезвоживание в таких условиях достигается при 150°C [259]. Выделенный из раствора при 70°C $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обезвоживается в политермическом режиме при более высокой температуре ($240\text{--}260^\circ\text{C}$) [235]. Удаление полмолекулы H_2O в начале процесса термической дегидратации $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и при разложении моногидратов было зафиксировано для соединений $\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$. Гидрат состава $\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ удалось получить в результате выдерживания тетрагидрата при 100°C в течение 20 мин [231].

Согласно [50a], $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) обезвоживается в три стадии. На первой стадии теряется одна молекула H_2O и образуется тригидрат при $45\text{--}75^\circ\text{C}$ (Y) и $45\text{--}93^\circ\text{C}$ (Dy). На второй стадии происходит потеря двух молекул H_2O с образованием моногидрата при $75\text{--}120^\circ\text{C}$ (Y) и $93\text{--}110^\circ\text{C}$ (Dy). Наконец, полное обезвоживание наблюдается при $120\text{--}180^\circ\text{C}$ (Y) и $110\text{--}160^\circ\text{C}$ (Dy).

Дегидратация $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протекает в две стадии [242]: на первой ($80\text{--}180^\circ\text{C}$) выделяются три молекулы H_2O , на второй ($180\text{--}250^\circ\text{C}$) — оставшаяся вода. Однако температура полного обезвоживания этого соединения несколько завышена по сравнению с данными других авторов: 200°C [242], 210°C [50] и 217°C [234]. Последняя относится к $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученному кристаллизацией из раствора при 100°C . Следует отметить, что с увеличением атомного номера РЗЭ (в ряду $\text{Pr} \div \text{Ho}$) температуры образования моногидрата и полного обезвоживания закономерно понижаются.

Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с натрием и калием. Сведения о процессах дегидратации представлены только для четырех типов гидратов: $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$), $\text{KHo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{Ln}_4(\text{SO}_4)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) и $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все они полностью обезвоживаются в одну стадию (табл. 1.39).

Температура дегидратации дисульфатов типа $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с натрием существенно выше, чем у калиевых соединений, причем отмечается увеличение температуры с уменьшением радиуса РЗЭ в ряду $\text{La} \div \text{Gd}$; этой

Таблица 1.39

Температура дегидратации гидратов двойных сульфатов РЗЭ с натрием и калием

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
NaLa(SO ₄) ₂ · H ₂ O	312–374	[237]
NaCe(SO ₄) ₂ · H ₂ O	307–357	[237]
NaPr(SO ₄) ₂ · H ₂ O	312–376	[237]
NaNd(SO ₄) ₂ · H ₂ O	200–272	[237]
NaSm(SO ₄) ₂ · H ₂ O	313–386	[237]
NaGd(SO ₄) ₂ · H ₂ O	345, 314–400	[234, 237, 260]
KLa(SO ₄) ₂ · H ₂ O	275	[35]
KCe(SO ₄) ₂ · H ₂ O	165–210	[258]
KPr(SO ₄) ₂ · H ₂ O	230	[35]
KNd(SO ₄) ₂ · H ₂ O	240	[35]
KGd(SO ₄) ₂ · H ₂ O	218, 210	[42, 234, 260]
KTb(SO ₄) ₂ · H ₂ O	250	[526]
KHo(SO ₄) ₂ · H ₂ O	200	[43]
K ₃ Ce(SO ₄) ₃ · 0,5H ₂ O	200–220	[258]
K ₆ Ce ₄ (SO ₄) ₉ · 8H ₂ O	200–220	[258]
K ₆ Pr ₄ (SO ₄) ₉ · 8H ₂ O	224	[35]
K ₆ Nd ₄ (SO ₄) ₉ · 8H ₂ O	220	[35]
K ₆ Gd ₄ (SO ₄) ₉ · 8H ₂ O	200	[42]

закономерности не подчиняются соединения церия и неодима. В случае калиевых производных скорее выявляется тенденция к понижению температуры обезвоживания в том же ряду соединений РЗЭ. В изотермическом режиме температуры дегидратации NaLn(SO₄)₂ · H₂O существенно ниже. Так, соединения Dy и Er полностью обезвоживаются при 180 и 220°С соответственно, а в случае, например, соединения Er дегидратация протекает в две стадии: треть молекул H₂O удаляется при ~180°С и при ~210°С образуется безводное соединение [32].

Особенностью процесса термической дегидратации Na₃Sc(SO₄)₃ · 5H₂O является удаление основного количества H₂O при 120–180°С, а при 360°С наблюдается лишь незначительная потеря массы (1,3%). Следует отметить, что полное обезвоживание этого соединения достигается в сухой атмосфере над P₂O₅ при ~20°С [47].

Изменение типа гидратов двойных сульфатов с калием мало отражается на их термической устойчивости.

Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с рубидием. Процесс дегидратации изучен для RbLn(SO₄)₂ · 4H₂O (Ln = Eu, Gd, Tb). На термограммах отмечаются 6–8 эндотермических эффектов. Для всех соединений установлено образование полуторагидратов при довольно низких температурах, которые понижаются в ряду: Eu (140–160°С), Gd (100–120°С) и Tb (100–110°С). В случае соединения европия, помимо этого, зафиксировано существование промежуточного гидрата RbEu(SO₄)₂ · 3,5H₂O (100–125°С). Температуры полного обезвоживания примерно такого же порядка, как

Таблица 1.40

Характеристика процесса дегидратации CsLn(SO₄)₂ · 4H₂O [244]

Ln	$t_{\text{обр}} \text{ CsLn(SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, ^\circ\text{C}$			$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$
	$n = 1$	$n = 0,5$	$n = 0$	
La			110–140	300
Ce		100–120	120–160	370
Pr		90–140	140–220	410
Nd		70–190	190–240	420
Sm	90–130	130–200	200–220	400
Eu	80–110	110–200	200–220	340
Gd	90–140	140–210	210–240, 218–279* ²	330, 405* ²
Tb	80–110	110–170	170–200	320
Dy	60–140		140–250	440
Ho	60–190		190–270	450
Er	60–110		110–175	440
Tm	50–110		110–190	440

Примечание. Скорость нагревания 10 град/мин; приведена температура кристаллизации безводного CsLn(SO₄)₂.

*¹ По данным [261], полученным с использованием прибора нестандартной конструкции при скорости нагревания 2,5–3,0 град/мин, температуры эффектов на 100–150°С выше; *² по данным [242]; *³ $n = 1,5$.

у калиевых соединений, и изменяются в той же последовательности: 220–240°С (Eu), 205–230°С (Gd) и 200–225°С (Tb) [239]. По другим сведениям, удаление трех молекул H₂O происходит при более высокой температуре (60–190°С), а полная дегидратация достигается в том же температурном интервале: около 225°С [234, 242]. При дегидратации RbDy(SO₄)₂ · 4H₂O вначале образуется моногидрат (135°С), а затем безводное соединение (225°С) [4в]. Более устойчив RbHo(SO₄)₂ · H₂O, который обезвоживается лишь при нагревании до 265°С [243а].

Гидраты двойных сульфатов с цезием. Характер обезвоживания тетрагидратов двойных сульфатов с цезием зависит от порядкового номера РЗЭ (табл. 1.40). Дегидратация соединения лантана протекает в одну стадию; соединения церия, празеодима и неодима обезвоживаются в две стадии с образованием промежуточных полугидратов, а потеря воды двойными сульфатами Sm ÷ Tb происходит в три стадии с образованием моно- и полугидратов. Для соединений Dy ÷ Tm в качестве промежуточных гидратов обнаружены полуторагидраты [244, 261]. По характеру изменения температур дегидратации соединения с цезием проявляют сходство с NaLn(SO₄)₂ · H₂O. В ряду соединений от La до Tb выявляется тенденция повышения температур частичной и полной дегидратации, при переходе к соединениям Dy ÷ Tm наблюдается обратная зависимость изменения этих величин в ряду РЗЭ.

Гидраты двойных сульфатов со стронцием. На примере Ce₂Sr₃(SO₄)₆ · 3H₂O показано, что полная дегидратация достигается при ≤450°С [222].

Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с органическими основаниями. Термическая дегидратация двойных сульфатов церия с гуанидином и этилендиамином протекает в две стадии: 60–130 и 160–230°С. После этого следует разложение соединений (~260–300°С). Минимальная температура первой стадии дегидратации характерна для сульфата гуанидина—церия (60–80°С), максимальная — для гексагидрата этилендиамина (110–130°С). При этом на первой стадии четко удаляется внешнесферная вода [258].

Рассмотренные различия в процессах дегидратации двойных сульфатов РЗЭ с NH₄, Na, K, Rb и Cs согласуются с особенностями состояния молекул H₂O в структурах этих соединений и определяются во многом природой щелочного катиона, который влияет на изменение структуры. Так, наличие по крайней мере двух состояний воды [257] находит отражение в двухстадийном процессе дегидратации MLn(SO₄)₂ · 4H₂O (M = NH₄, Rb) и в трехстадийном процессе дегидратации CsLn(SO₄)₂ · 4H₂O [97]. Частичное удаление воды из структуры этих соединений приводит к радикальной ее перестройке, что существенно сказывается на характере колебаний SO₄²⁻- и H₂O-групп и выявляется в колебательных спектрах этих соединений [97].

1.7. Безводные двойные сульфаты РЗЭ

Основные группы безводных двойных сульфатов РЗЭ представлены производными сульфатов щелочных элементов и аммония [35, 47, 49–52, 102, 250, 262–364]. Помимо этого, имеются сведения о существовании двойных сульфатов РЗЭ и титана [365, 366].

Получение

Для получения безводных двойных сульфатов РЗЭ используются несколько способов: 1) изотермическое испарение водных растворов [35, 50, 52, 250, 308–312, 315–319, 319а–319в]; 2) дегидратация кристаллогидратов [262–264]; 3) твердофазный синтез; температуры твердофазного синтеза определяются исходя из характера термической устойчивости синтезируемых соединений, обычно его проводят при 400–600°С в течение 100–300 ч [102, 265–285, 298–307, 307а, 307б]; 4) гидротермальный синтез при 200–300°С в 4–5 М растворах H₂SO₄ [486, 331, 332, 332а–332в].

При твердофазном синтезе MLn(SO₄)₂ (M = Na, K) в качестве исходных веществ были использованы оксиды РЗЭ и персульфаты щелочного металла [367–372].

Монокристаллы безводных двойных сульфатов получают, используя методику роста из раствора в расплаве Li₂SO₄: NaLn(SO₄)₂ [280, 281, 284], KLn(SO₄)₂ [300, 301], CsLn(SO₄)₂ [325], Cs₃Ln(SO₄)₃ [329, 330]. В случае LiLn(SO₄)₂ [102, 271–275], K₃Ln(SO₄)₃ [302, 303], K₇Ln₃(SO₄)₈ [304], K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO₄)₉ (n = 0,4) [306], Rb₃Ln(SO₄)₃ [322], Rb_{6+3n}Ln_{4-n}(SO₄)₉ (n = 0,5) [314] монокристаллы образуются при охлаждении расплавов, состав которых и температуры охлаждения выбирают, исходя из вида фазовых диаграмм. Рост монокристаллов M₃Ln(SO₄)₄ (M = K, NH₄) [35, 50, 52, 250, 308–312, 315–318], MSc(SO₄)₂ [49, 51, 334, 337], M₃Sc(SO₄)₃ [49, 51, 337, 351], Cs₃Cd(SO₄)₃ [333], RbEu(SO₄)₂ [323] происходит при изотермическом

испарении водных растворов при температурах 25–70°С. Гидротермальным синтезом при 300°С в растворе 4,5 М H₂SO₄ получены монокристаллы CsLn(SO₄)₂ (Ln = La, Pr) [331, 332].

Системы M₂(SO₄)₃–Ln₂(SO₄)₃

Двойные сульфаты лития и РЗЭ. Для систем Li₂SO₄–Ln₂(SO₄)₃ [265–270] во всем ряду РЗЭ характерно образование только одного типа соединений состава 1:1. Все эти соединения плавятся инконгруэнтно (рис. 1.12). Термическая устойчивость и температуры полиморфных переходов приведены в табл. 1.41 и 1.42.

Соединения LiLn(SO₄)₂ кристаллизуются в трех структурных типах (табл. 1.43). Двойные сульфаты LiLn(SO₄)₂ (Ln = La ÷ Pr), относящиеся к первому структурному типу, имеют слоистую структуру, производную от структуры Nd₂(SO₄)₃ [271–274]. Основное отличие состоит в том, что в каркас сульфата РЗЭ, построенный из цепочек полиэдров LnO₉, которые связаны тетраэдрами SO₄, внедряется литий, разбивая его на слои (рис. 1.13). Следует отметить необычную координацию атомов Li: три расстояния значительно короче четвертого.

Двойные сульфаты с литием от неодима до эрбия, включая иттрий, кристаллизуются в ромбической сингонии с псевдотетрагональной ячейкой. Каркас структуры β-LiEu(SO₄)₂ [102, 275] построен из полиэдров EuO₈, которые представляют собой двухшапочные тригональные призмы и связаны тетраэдрами SO₄ (рис. 1.14). Атом лития окружен четырьмя кислородами.

Структура β-LiLu(SO₄)₂ [116], относящаяся к третьему структурному типу, проявляет родство с простыми сульфатами РЗЭ конца ряда. В этой структуре практически сохраняется анионная подрешетка, характерная для структуры безводного сульфата эрбия (см. рис. 1.6). Основные различия заключаются в распределении катионов по ячейке. Часть атомов лития внедряется в пустоты, расширяя их и несколько деформируя, а другая, меньшая часть атомов лития располагается статистически вместе с литием (6Lu + 2Li) в искаженных октаэдрах MO₆.

Несмотря на структурную близость двойных сульфатов с литием и соответствующих простых сульфатов, в системах Li₂SO₄–Lu₂(SO₄)₃ не обнаружены сколько-нибудь заметные области гомогенности.

Двойные сульфаты натрия и РЗЭ. В системах Na₂SO₄–Ln₂(SO₄)₃ для всего ряда РЗЭ образуются три типа соединений: NaLn(SO₄)₂ (1:1), Na₆Ln_{2/3}(SO₄)₄ (9:1) и фаза, содержащая 93 мол.% Na₂SO₄ [276, 277] (рис. 1.15). Для всех систем характерно существование широких областей твердых растворов на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия. Это дополняет данные, полученные авторами [263] по диаграмме шпикости Na₂SO₄–Y₂(SO₄)₃.

Соединения NaLn(SO₄)₂, плавящиеся инконгруэнтно (см. табл. 1.42), кристаллизуются в пяти структурных типах (см. табл. 1.43).

Соединения лантана и церия (тип I) относятся к триклинной сингонии, пр. гр. P1̄ [278–280]. Кристаллическая структура решена для NaLa(SO₄)₂ [280]. Она является каркасной и построена из полиэдров LaO₁₀, соединенных тетраэдрами SO₄. Атомы натрия находятся в пустотах каркаса. Сле-

Таблица 1.41

Температуры (°C) полиморфных переходов $M\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$
($M = \text{Li, Na, Rb, Cs}$)

Ln	Li	Na	Rb	Cs
La			1025	
Ce				
Pr			960	
Nd	585		145, 835, 960	
Sm			395, 835	
Eu	584		450, 755	
Gd			480, 755	350, 710
Tb		790	495, 670	375, 440
Dy			610	348, 530
Ho			585	410
Er	616		565	400
Tm	573	805	530	350, 405
Yb	595	785	250, 450, 560, 960	410
Lu	573	740	360, 820, 900	
Y			555	375, 425

Таблица 1.42

Температуры (°C) инконгруэнтного плавления $M\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ [267–287]

Ln	$\text{LiLn}(\text{SO}_4)_2$ *1	$\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$ *1	$\text{KLn}(\text{SO}_4)_2$ *2	$\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2$ *1	$\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2$ *2
La	690	960	950	1075	901
Ce	695	990	950	975	922
Pr	720	940	930	1095	925
Nd	710	925	930	1100	910
Sm	760	920	830	1100	795
Eu	788	885	800	1045	875
Gd	780	880	800	1045	910
Tb	739	905	720	1090	875
Dy	710	890	700	1115	938
Ho	681	905	700	1115	846
Er	630	900	620	1110	942
Tm	608	890	500	1100	810
Yb	650	860	500	1050	880
Lu	655	845	480	1100	930
Y	615	890	420	1065	949

*1 Соединения плавятся инконгруэнтно. *2 Соединения распадаются в твердом состоянии.

дует отметить, что полиэдры LaO_{10} образуют цепочки, параллельные оси u (рис. 1.16). В цепочках каждый полиэдр LaO_{10} соединяется посредством общих ребер с двумя другими полиэдрами. В структуре можно выделить два типа тетраэдров SO_4 . Первый связывает четыре полиэдра лантана (с тремя он связан общими вершинами, а с одним – общим ребром), второй – три полиэдра лантана (с двумя – общими ребрами, а с одним – общей вершиной). Среднее расстояние сера–кислород примерно одинаково в обоих типах тетраэдров – 1,47 и 1,48 Å. Полиэдр LaO_{10} имеет общие вершины или ребра с семью тетраэдрами SO_4 , среднее расстояние $\text{La}-\text{O}$

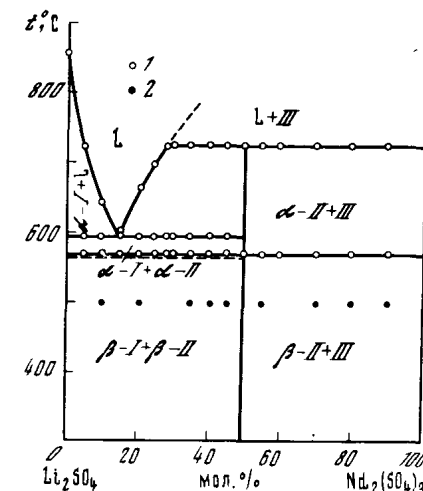


Рис. 1.12. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$
I – Li_2SO_4 ; II – $\text{LiNd}(\text{SO}_4)_2$; III – $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$; здесь и далее: 1 – данные дифференциально-термического анализа; 2 – данные рентгенофазового анализа (закалка)

равно 2,70 Å. Атом натрия окружен восемью атомами кислорода, и его полиэдр представляет собой искаженную антипризму.

Соединения $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$ от празеодима до гадолиния (тип II) кристаллизуются в триклинной сингонии пр. гр. $P\bar{1}$. Структура расшифрована для $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$ [278, 279, 281]. В ней атомы неодима координируют семь тетраэдров SO_4 , два из которых связаны бидентатно (длины общих ребер 2,35 и 2,34 Å). Девятивершинники NdO_9 представляют собой сильно искаженные трехшапочные тригональные призмы и имеют общее ребро (2,84 Å), т.е. в структуре существуют димеры. Такого рода димеры были найдены ранее в случае $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [283]. Тетраэдры $(\text{SO}_4)_I$ и $(\text{SO}_4)_{II}$ связывают димеры в трехмерный каркас, в котором можно выделить бесконечные ленты из сдвоенных девятивершинников (рис. 1.17). Атомы натрия располагаются в пустотах каркаса, а их ближайшее окружение образовано восемью атомами кислорода.

Структурный тип III представлен β -модификацией $\text{NaTb}(\text{SO}_4)_2$.

Двойные сульфаты структурного типа IV от $\alpha\text{-NaTb}(\text{SO}_4)_2$ до $\alpha\text{-NaLu}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$. Они имеют слоистую структуру, расшифрованную на примере $\text{NaEr}(\text{SO}_4)_2$ [279, 281, 284]. Окружение эрбия (восьмивершинник) образовано шестью тетраэдрами SO_4 , два из которых связаны бидентатно (длины общих ребер 2,38 и 2,33 Å). Полиэдры ErO_8 соединены общими вершинами в цепочки, которые связываются тетраэдрами SO_4 в слои, параллельные (001)

Т а б л и ц а 1.43

Кристаллохимические характеристики соединений $MLn(SO_4)_2$

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , град	β , град	γ , град	<i>V</i> , Å ³	Пр. гр.	<i>d</i> _{изм.} , г/см ³		
LiLa(SO ₄) ₂	13,79	7,124	6,758			104,98	641	P2 ₁ /b			
LiCe(SO ₄) ₂	13,74	7,076	6,756			104,92	634				
LiPr(SO ₄) ₂	13,69	7,005	6,692			105,25	619				
α -LiNd(SO ₄) ₂	13,67	7,000	6,687			104,85	618				
β -LiNd(SO ₄) ₂	7,708		5,665				336,5	Pnn2, Pnnm			
LiSm(SO ₄) ₂	7,682		5,666				334,4				
β -LiEu(SO ₄) ₂	7,632		5,566				324,2				
LiGd(SO ₄) ₂	7,648		5,565				325,5				
LiTb(SO ₄) ₂	7,613	<i>a</i> = <i>b</i>	5,530				320,5				
LiDy(SO ₄) ₂	7,597		5,506				317,8				
LiHo(SO ₄) ₂	7,580		5,486				315,2				
β -LiEr(SO ₄) ₂	7,573		5,472				313,8				
LiY(SO ₄) ₂	7,633		5,529				322,1				
β -LiTm(SO ₄) ₂	12,62	9,07	9,18				1051			Pbcn	
β -LiYb(SO ₄) ₂	12,588	9,063	9,130				1042				
β -LiLu(SO ₄) ₂	12,575	9,051	9,138				1040				
NaLa(SO ₄) ₂	7,087	6,776	6,465	102,29	91,39	87,28	302,3	P1	3,84		
NaCe(SO ₄) ₂	7,051	6,761	6,477	103,12	91,52	87,15	300,3				
NaPr(SO ₄) ₂	6,965	6,393	7,119	96,53	98,68	91,14	309,1				
NaNd(SO ₄) ₂	6,950	6,343	7,115	96,30	98,95	90,98	306,9				
NaSm(SO ₄) ₂	6,884	6,301	7,081	96,04	99,01	91,15	301,8				
NaEu(SO ₄) ₂	6,895	6,286	7,071	96,13	98,82	90,85	300,9	P1	3,85		
NaGd(SO ₄) ₂	6,860	6,274	7,034	95,93	99,11	90,91	297,1				
α -NaTb(SO ₄) ₂	4,701	9,569	6,914			96,67	308,9			P2 ₁ /m	4,10
NaDy(SO ₄) ₂	4,697	9,577	6,901			96,75	308,3				
NaHo(SO ₄) ₂	4,682	9,567	6,882			96,85	306,1				
NaEr(SO ₄) ₂	4,673	9,575	6,861			96,71	304,9				
NaY(SO ₄) ₂	4,683	9,569	6,877			96,77	306,0				
α -NaTm(SO ₄) ₂	4,669	9,574	6,837			96,80	303,3				
β -NaTm(SO ₄) ₂	6,79	14,82	6,42				646	Pmmn, Pnn2 ₁			
β -NaYb(SO ₄) ₂	6,78	14,80	6,41				644				
β -NaLu(SO ₄) ₂	6,78	14,81	6,40				642				
KLa(SO ₄) ₂	7,009	5,436	8,490	91,78	93,50	88,60	322,6	P1	3,81 3,70		
KCe(SO ₄) ₂	6,976	5,416	8,478	91,63	93,67	88,50	319,4				
KPr(SO ₄) ₂	6,938	5,389	8,488	91,45	93,85	88,55	316,4				
KNd(SO ₄) ₂	6,919	5,307	9,053	92,03	96,87	90,80	329,8				
KSm(SO ₄) ₂	6,893	5,341	8,972	92,27	97,38	90,83	327,2				
KEu(SO ₄) ₂	6,878	5,350	8,943	92,37	97,50	91,18	325,8				
KGd(SO ₄) ₂	6,860	5,355	8,909	92,48	97,55	91,12	323,8				
KTb(SO ₄) ₂	6,833	5,345	8,890	92,45	97,62	90,87	321,4				
RbLa(SO ₄) ₂	13,28	11,01	5,540			119,13	708			B2/m; Bm	
RbCe(SO ₄) ₂	13,22	10,95	5,481			119,50	690				
RbPr(SO ₄) ₂	7,325	9,05	10,95			109,63	685	P2/m			
RbNd(SO ₄) ₂	7,361	9,03	10,80			109,50	680				
RbSm(SO ₄) ₂	7,320	9,00	10,74			109,37	668				
RbEu(SO ₄) ₂	7,288	8,97	10,70			109,33	660				
RbGd(SO ₄) ₂	7,251	8,94	10,67			109,33	652				
RbTb(SO ₄) ₂	7,230	8,92	10,64			109,30	645				
RbDy(SO ₄) ₂	8,800	7,670	5,134			95,03	346				
RbHo(SO ₄) ₂	8,762	7,620	5,130			95,02	339				

Таблица 1.43 (окончание)

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	V, Å ³	Пр. гр.	d _{изм.} , г/см ³
RbEr(SO ₄) ₂	8,711	7,564	5,127			95,03	336	P2/m	
RbTm(SO ₄) ₂	8,651	7,501	5,121			95,05			
RbYb(SO ₄) ₂	8,602	7,449	5,110			95,08			
RbLu(SO ₄) ₂	8,525	7,405	5,108			95,13			
RbY(SO ₄) ₂	8,743	7,590	5,127			95,05			
CsLa(SO ₄) ₂	7,944	9,532	5,369	90,65	89,62	113,68	372,4	P1	
CsCe(SO ₄) ₂	7,831	9,377	5,503	90,32	89,45	113,85			
CsPr(SO ₄) ₂	9,409	7,881	5,390			113,22	367,2		
CsNd(SO ₄) ₂	9,411	7,772	5,440			113,52			
CsSm(SO ₄) ₂	9,395	7,756	5,396			113,25			
CsEu(SO ₄) ₂	9,382	7,751	5,382			113,18			
γ-CsGd(SO ₄) ₂	9,408	7,746	5,366			113,22			
γ-CsTb(SO ₄) ₂	9,404	7,747	5,353			113,38			
β-CsDy(SO ₄) ₂	9,395	7,720	5,336			113,17			
β-CsHo(SO ₄) ₂	9,385	7,723	5,330			113,23			
CsY(SO ₄) ₂	9,401	7,745	5,291			113,40			
β-CsEr(SO ₄) ₂	9,356	7,699	5,299			113,05			
β-CsTm(SO ₄) ₂	9,377	7,703	5,287			113,35	350,6	B2	
β-CsYb(SO ₄) ₂	9,242	7,656	5,140			95,95			
β-CsLu(SO ₄) ₂	9,165	7,673	5,128			95,92	361,6	P2/b; Pb	

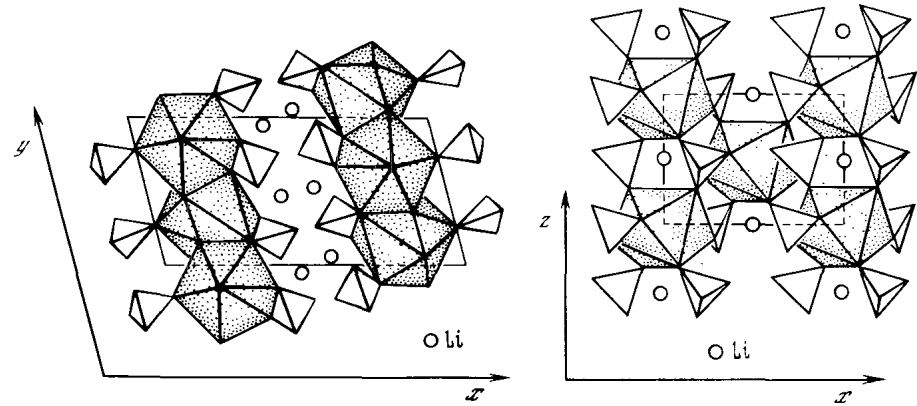


Рис. 1.13. Проекция структуры LiPr(SO₄)₂ на плоскость xy

Рис. 1.14. Проекция структуры β-LiEu(SO₄)₂ на плоскость xz

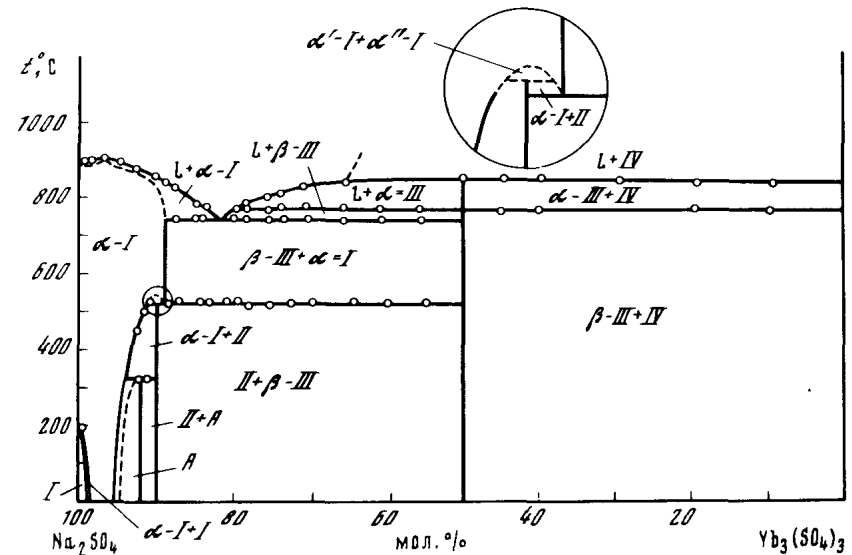


Рис. 1.15. Фазовая диаграмма системы Na₂SO₄–Yb₂(SO₄)₃
 I – Na₂SO₄; II – Na₆Yb_{2/3}(SO₄)₄; III – NaYb(SO₄)₂; IV – Yb₂(SO₄)₃; A – фаза с содержанием 93 мол.% Na₂SO₄

(рис. 1.18, 1.19). Между слоями располагаются атомы натрия, имеющие координационное число восемь.

Соединения Na₆Ln_{2/3}(SO₄)₄ (9 : 1) образуются для всех членов ряда РЗЭ. Они распадутся в твердой фазе с образованием твердого раствора на основе Na₂SO₄ (I) и NaLn(SO₄)₂. Существование монотектоида подтверждено данными высокотемпературного рентгенофазового анализа [277, 285]. Образование фазы Na₆Ln_{2/3}(SO₄)₄ кинетически затруднено; так, при отжиге в течение 4 нед. при 400°С рентгенографически обнаружи-

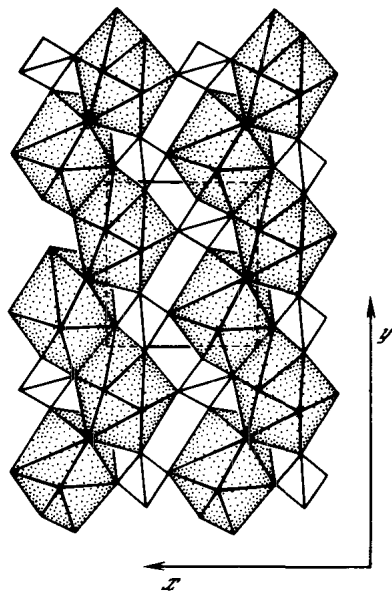


Рис. 1.16. Проекция структуры $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ на плоскость xy

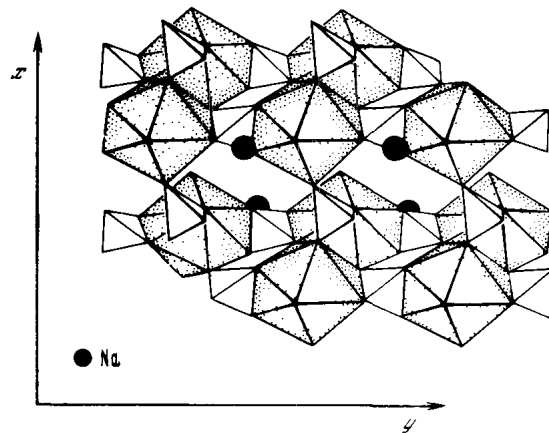


Рис. 1.17. Проекция структуры $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$ на плоскость xy

ваются высокотемпературная модификация Na_2SO_4 и соединение $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$.

Предполагают, что двойные сульфаты такого состава родственны соответствующим соединениям щелочных и двухвалентных металлов общей формулы $\text{M}_6^I\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_4$, представителем которых является минерал вангоффит $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ [286]. Аналитически получены параметры кристаллических ячеек $\text{Na}_6\text{Nd}_{2/3}(\text{SO}_4)_4$ и $\text{Na}_6\text{Yb}_{2/3}(\text{SO}_4)_4$ [285]. Параметры элементарных ячеек: $a = 16,71 \text{ \AA}$; $b = 9,34 \text{ \AA}$; $c = 9,60 \text{ \AA}$; $\gamma = 97,15^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{изм}} = 2,68 \text{ г/см}^3$; $d_{\text{выч}} = 2,76 \text{ г/см}^3$ в случае неодима и $a = 15,37 \text{ \AA}$;

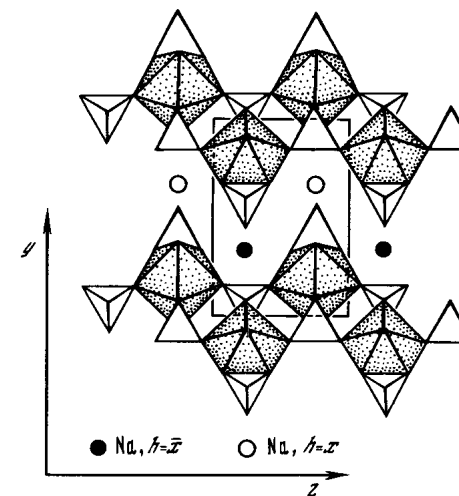


Рис. 1.18. Проекция структуры $\text{NaEr}(\text{SO}_4)_2$ на плоскость $0yz$

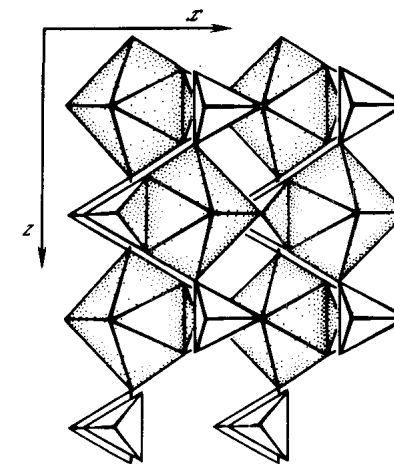


Рис. 1.19. Проекция структуры $\text{NaEr}(\text{SO}_4)_2$ на плоскость xOz

$b = 9,78 \text{ \AA}$; $c = 9,20 \text{ \AA}$; $\gamma = 102,28^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{изм}} = 3,05 \text{ г/см}^3$; $d_{\text{выч}} = 3,13 \text{ г/см}^3$ для $\text{Na}_6\text{Yb}_{2/3}(\text{SO}_4)_4$.

Фаза, содержащая 93 мол.% Na_2SO_4 , характерна для всего ряда РЗЭ. Это соединение обладает широкой областью гомогенности и устойчиво до 300°C (см. рис. 1.15), с повышением температуры оно распадается в твердой фазе с образованием двойного сульфата состава 9 : 1 и твердого раствора на основе Na_2SO_4 (I).

Образование твердых растворов сульфата РЗЭ на основе сульфата щелочного металла характерно только в случае Na_2SO_4 . Они наблюдаются и в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{M}^{II}\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Sr}, \text{Co}, \text{Ba}$) [287–293]. Необычный ход кривой ликвидуса в области, богатой сульфатом нат-

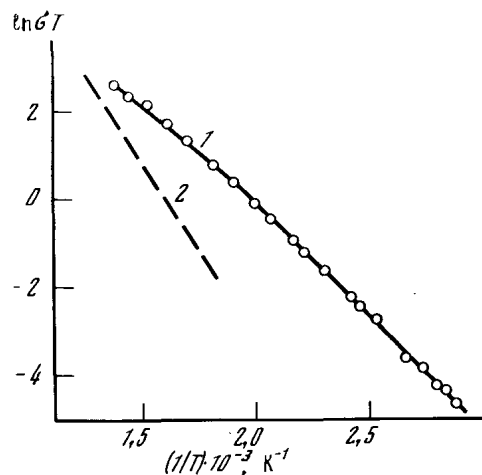


Рис. 1.20. Температурная зависимость проводимости твердых растворов сульфатов РЗЭ на основе Na_2SO_4
 1 - Nd^{3+} ; 2 - Y^{3+}

Рис. 1.21. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$
 I - K_2SO_4 ; II - $\text{K}_2\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$; III - $\text{K}_7\text{Nd}_3(\text{SO}_4)_8$; IV - $\text{K}_4\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_5$; V - $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$; VI - $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$

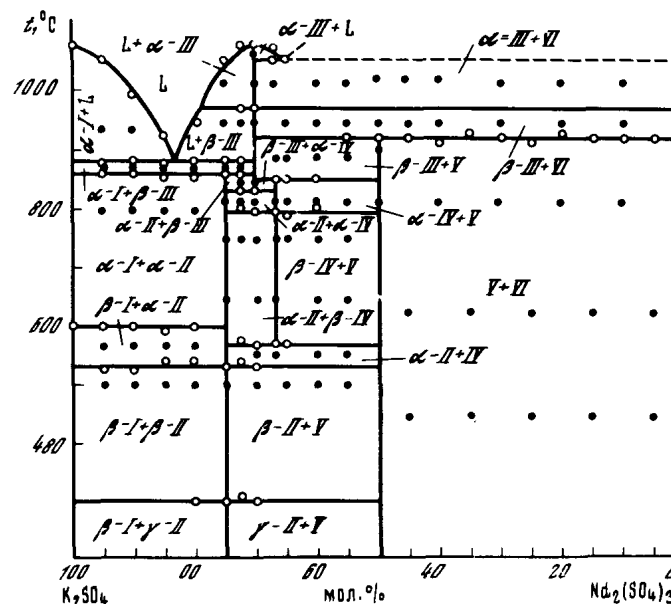
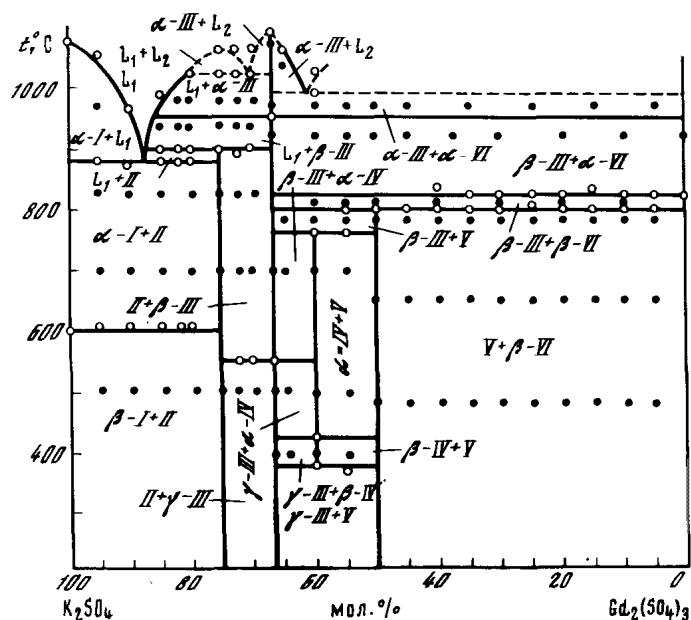


Рис. 1.22. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$
 I - K_2SO_4 ; II - $\text{K}_3\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$; III - $\text{K}_4\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_5$; IV - $\text{K}_6\text{Gd}_4(\text{SO}_4)_9$; V - $\text{KGd}(\text{SO}_4)_2$; VI - $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$

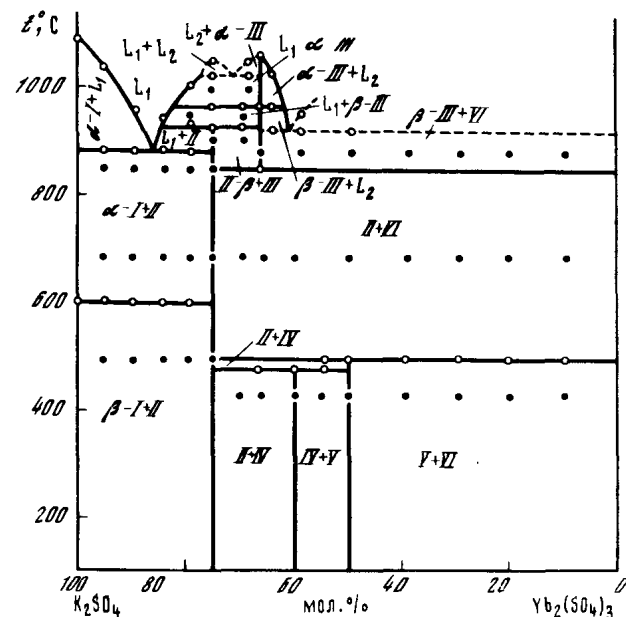


Рис. 1.23. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$
 I - K_2SO_4 ; II - $\text{K}_3\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$; III - $\text{K}_4\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_5$; IV - $\text{K}_6\text{Yb}_4(\text{SO}_4)_9$; V - $\text{KYb}(\text{SO}_4)_2$; VI - $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$

рия, для систем $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет аналог, представленный в литературе системой $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ [289].

Твердые растворы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}^{3+}$ образуются по механизму [294]: $3\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ln}^{3+} + 2\Box$ и обладают электропроводностью, достигающей максимального значения при 7 мол.% $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ [295-297]. Кривая температурной зависимости проводимости σ (рис. 1.20) состоит из двух прямолинейных участков, описываемых уравнениями типа Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)/T$ с энергиями активации $E_a = 0,65$ и $0,44$ эВ для низко- и высокотемпературных областей в случае $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}^{3+}$ [297]. При 350°C величина σ составляет $1,4 \cdot 10^{-3}$ и $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Y}^{3+}$ [296] и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}^{3+}$ [297] соответственно. Для твердого

раствора с Y^{3+} величина $E_a = 0,81$ эВ, т.е. почти в 2 раза больше, чем для кристаллов с Nd^{3+} .

Двойные сульфаты калия и РЗЭ. В настоящее время известны безводные двойные сульфаты калия и РЗЭ составов $K_3Ln(SO_4)_3$ (3:1), $K_7Ln_3(SO_4)_8$ (7:3), $K_4Ln_2(SO_4)_5$ (2:1), $K_6Ln_4(SO_4)_9$ (3:2), $KLn(SO_4)_2$, получаемые методом твердофазного синтеза [298–307], и $K_5Ln(SO_4)_4$ [35, 52, 250, 308–310], $K_8Ln_2(SO_4)_{11}$ ($Ln = Sm, Y$) [311], $K_6Y_4(SO_4)_9$ [312], образующиеся при изотермическом испарении водных растворов.

Вид фазовых диаграмм систем $K_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3$ и состав существующих в них соединений зависят от радиуса РЗЭ (рис. 1.21–1.23). Для всего ряда РЗЭ характерно образование соединений 3:1, 2:1 и 1:1. В случае сульфатов РЗЭ начала ряда ($La \div Nd$) обнаружены соединения 7:3. Для остальных членов ряда РЗЭ и иттрия характерен двойной сульфат состава 3:2. В зависимости от радиуса РЗЭ меняется и характер термической устойчивости соединений, за исключением $KLn(SO_4)_2$, распадающихся в твердой фазе (см. табл. 1.42), и $K_7Ln_3(SO_4)_8$, существующих в ограниченном температурном интервале и плавящихся конгруэнтно (табл. 1.44).

Соединения $K_3Ln(SO_4)_3$ ($Ln = La \div Nd$) кристаллизуются в структурном типе I, они испытывают полиморфные превращения, распадаются в твердой фазе (табл. 1.45, 1.46).

Соединения $Sm \div Er, Y$ (структурный тип II) и $Tm \div Lu$ (структурный тип III) плавятся инконгруэнтно, кристаллизуются в моноклинной сингонии (табл. 1.47). Для представителей двух последних структурных типов характерна близость расположения линий на рентгенограммах и их интенсивностей. Лишь данные монокристалльных исследований, а также ИК-спектроскопии позволили установить их различия.

Соединения состава 2:1 изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии (табл. 1.48). Характеристика их термической устойчивости приведена в табл. 1.49. Исходя из кристаллографических данных и учитывая изоструктурность с соединениями рубидия состава 7:3 [314], предложено выражать формулу этих соединений как $K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_9$, $n = 0,4$ [305, 306].

Соединения $K_6Ln_4(SO_4)_9$ ($Ln = Sm \div Tb$) устойчивы в узком температурном интервале, выше и ниже граничных температур они распадаются в твердом состоянии. В случае РЗЭ от Dy до Lu и Y двойные сульфаты состава 3:2 устойчивы при охлаждении и характеризуются низкой температурой твердофазного распада (табл. 1.50). Двойные сульфаты $K_6Ln_4(SO_4)_9$ изоструктурны между собой [304].

Соединения $KLn(SO_4)_2$ кристаллизуются в пяти структурных типах: I – $La \div Pr$; II – $Nd \div Tb$; III – Dy, Ho, Er ; IV – Tm, Y ; V – Yb, Lu [299–301a]. Соединения структурных типов I и II относятся к триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ (см. табл. 1.43). Расшифрованы кристаллические структуры $KPr(SO_4)_2$ (структурный тип I) [300] и $KNd(SO_4)_2$ (структурный тип II) [301]. Они образованы изолированными полиэдрами LnO_8 , составляющими совместно с группами SO_4 их каркас, пустоты которого занимают атомы калия (рис. 1.24, 1.25).

Соединения $K_5Ln(SO_4)_4$ характерны для РЗЭ начала ряда от лантана до самария и образуются только в водных системах [35, 52, 250, 308–310]. Протяженность ветви кристаллизации двойных сульфатов

Таблица 1.44

Температуры образования, конгруэнтного плавления и кристаллохимические характеристики $K_7Ln_3(SO_4)_8$ [304]

Ln	$t_{обр}, ^\circ C$	$t_{пл}, ^\circ C$	a, Å	b, Å	c, Å	V/Z, Å ³	$d_{нзм}, ^\circ$ г/см ³
La	600	900	17,08	20,34	12,88	746,1	
Ce	700	950	17,04	20,27	12,83	738,7	
Pr	860	1050	16,98	20,18	12,81	731,6	3,33
Nd	830	1070	16,98	20,17	12,79	730,4	

Таблица 1.45

Температуры ($^\circ C$) полиморфных превращений соединений $M_3Ln(SO_4)_3$ ($M = Rb, K$)

Ln	K	Rb	Ln	Rb
La	660		Dy	220
Ce	600	400, 640	Ho	225, 600
Pr	280, 560	310, 680, 830	Er	210, 650
Nd	300, 530	180, 660	Tm	190
Sm		140, 825	Yb	125
Eu	480	160, 560	Lu	
Gd		205	Y	220, 640
Tb	500	220		

Примечание. У соединений $K_3Ln(SO_4)_3$ ($Ln = Dy \div Lu, Y$) полиморфные превращения не обнаружены.

Таблица 1.46

Температуры ($^\circ C$) распада в твердом состоянии и инконгруэнтного плавления безводных двойных сульфатов $M_3Ln(SO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$)

Ln	K	Rb	Cs	Ln	K	Rb	Cs
La	840	585	920	Dy	910	985	962
Ce	850	865	948	Ho	930	985	977
Pr	850	845	946	Er	920	990	959
Nd	860	875	925	Tm	930	980	949
Sm	860	910	940	Yb	920	985	961
Eu	860	935	959	Lu	930	1015	958
Gd	900	955	924	Y	950	960	980
Tb	920	970	958				

Распад в твердом состоянии.

Таблица 1.47

Кристаллохимические характеристики соединений $M_3Ln(SO_4)_3$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	γ, град	V, Å ³	Пр. гр.
β -K ₃ Nd(SO ₄) ₃	9,309	14,90	9,083	111,01	1176	P2 ₁ /b
K ₃ Sm(SO ₄) ₃	9,328	14,83	9,058	111,28	1168	
K ₃ Eu(SO ₄) ₃	9,312	14,85	9,053	111,28	1166	
K ₃ Gd(SO ₄) ₃	9,276	14,82	9,049	110,83	1162	
K ₃ Tb(SO ₄) ₃	9,267	14,79	9,020	110,83	1155	
K ₃ Dy(SO ₄) ₃	9,246	14,73	9,025	110,80	1149	
K ₃ Y(SO ₄) ₃	9,250	14,74	9,020	110,83	1150	
K ₃ Ho(SO ₄) ₃	9,237	14,71	9,016	110,80	1145	
K ₃ Er(SO ₄) ₃	9,222	14,72	8,999	110,74	1144	
K ₃ Tm(SO ₄) ₃	10,389	9,207	14,72	123,65	1144	
K ₃ Yb(SO ₄) ₃	10,391	8,997	14,66	124,15	1135	Bb
K ₃ Lu(SO ₄) ₃	10,387	9,122	14,69	125,25	1137	
Rb ₃ Ce(SO ₄) ₃	15,87		8,164		1782	R3
Rb ₃ Pr(SO ₄) ₃	15,89		8,110		1774	
Rb ₃ Nd(SO ₄) ₃	15,90		8,065		1767	R3c
Rb ₃ Sm(SO ₄) ₃	15,48		9,038		1868	
Rb ₃ Eu(SO ₄) ₃	15,44		9,036		1866	
Rb ₃ Gd(SO ₄) ₃	15,34		9,196		1868	
Rb ₃ Tb(SO ₄) ₃	15,30		9,200		1865	R3
Rb ₃ Dy(SO ₄) ₃	15,27		9,206		1859	
Rb ₃ Ho(SO ₄) ₃	15,26		9,203		1855	R3
Rb ₃ Er(SO ₄) ₃	15,25		9,209		1856	
Rb ₃ Tm(SO ₄) ₃	15,25		9,230		1859	R3
Rb ₃ Yb(SO ₄) ₃	15,25		9,241		1862	
Rb ₃ Lu(SO ₄) ₃	15,27		9,214		1861	P3c1, P3c1
Cs ₃ La(SO ₄) ₃	16,614		8,302		1986	
Cs ₃ Ce(SO ₄) ₃	16,525		8,281		1968	
Cs ₃ Pr(SO ₄) ₃	15,998		9,298		2064	
Cs ₃ Nd(SO ₄) ₃	15,940		9,320		2052	
Cs ₃ Sm(SO ₄) ₃	15,982		9,265		2052	
Cs ₃ Eu(SO ₄) ₃	15,961		9,253		2040	
Cs ₃ Gd(SO ₄) ₃	15,971		9,221		2034	
Cs ₃ Tb(SO ₄) ₃	15,967		9,190		2028	
Cs ₃ Dy(SO ₄) ₃	15,950		9,194		2028	
Cs ₃ Ho(SO ₄) ₃	15,959		9,152		2016	R3c
Cs ₃ Er(SO ₄) ₃	15,948		9,140		2016	
Cs ₃ Y(SO ₄) ₃	15,961		9,147		2016	
Cs ₃ Tm(SO ₄) ₃	16,089		9,481		2124	
Cs ₃ Yb(SO ₄) ₃	16,054		9,481		2118	
Cs ₃ Lu(SO ₄) ₃	16,038		9,474		2112	

калия и PЗЭ в данных системах (табл. 1.51) уменьшается при переходе от лантана к самарию. Все соединения растворимы incongruently. Их монокристаллы представляют собой тонкие гексагональные таблички. Плоскость таблички перпендикулярна оптической оси. Кристаллы оптически отрицательны [52].

Таблица 1.48

Кристаллохимические характеристики двойных сульфатов $K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_9$ [306]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	γ, град	V/Z, Å ³
Nd	13,514(9)	18,358(9)	13,470(8)	110,30	783,0
Sm	13,433(3)	18,144(4)	13,421(4)	109,87	771,3
Eu	13,410(3)	18,200(4)	13,401(3)	109,97	763,5
Gd	13,390(3)	18,180(4)	13,347(3)	110,02	763,3
Tb	13,372(3)	18,170(4)	13,329(3)	110,05	760,4
Dy	13,315(3)	18,114(4)	13,307(3)	109,70	755,2
Y	13,368(2)	18,124(2)	13,333(2)	109,97	752,4
Ho	13,319(3)	18,117(4)	13,294(3)	109,93	753,9
Er	13,302(4)	18,081(4)	13,284(3)	110,00	750,2
Tm	13,284(5)	18,087(5)	13,260(4)	110,20	748,1
Yb	13,238(6)	18,056(6)	13,245(5)	109,77	744,8
Lu	13,246(6)	18,126(7)	13,122(5)	109,92	741,0

Таблица 1.49

Характеристика термической устойчивости соединений $K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_9$ ($n = 0,4$) [306]

Ln	Состав продуктов при охлаждении	Температурная область устойчивости или $t_{пл}$, °C	Состав продуктов распада при нагревании
La	α -K ₃ Ln(SO ₄) ₃ + KLn(SO ₄) ₂	650–670	β -K ₇ Ln ₃ (SO ₄) ₈ + KLn(SO ₄) ₂
Ce		600–800	
Pr		600–790	
Nd		570–850	
Sm, Eu	K _{6+3n} Ln _{4-n} (SO ₄) ₉	1050*, 1040*	Плавятся incongruently
Gd ÷ Er, Y		1060*	
Tm	K ₃ Ln(SO ₄) ₃ + Ln ₂ (SO ₄) ₃	800–1070*	То же
Yb		850–1070*	
Lu		1040–1070*	

* Температуры плавления (для соединений Tm, Yb и Lu $t_{пл} = 1070^\circ\text{C}$).

Двойные сульфаты $K_5Ln(SO_4)_4$ изоструктурны $K_5La(MoO_4)_4$, и их кристаллическая структура является производной от пальмиерита — $K_2Pb(SO_4)_2$. При нагревании до 700°C эти соединения распадаются с образованием K_2SO_4 и $K_3Ln(SO_4)_3$ (табл. 1.52).

Соединения $K_3Ln_2(SO_4)_7$ ($Ln = Sm, Y$) и $K_6Y_4(SO_4)_9$, по данным [311, 312], кристаллизуются из водных растворов при 50°C в течение 30 сут и более. Соединение $K_8Sm_2(SO_4)_7$ относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6,91$; $b = 8,60$; $c = 12,65$ Å, $\beta = 89^\circ 27'$ [311].

Двойные сульфаты аммония и PЗЭ. Для этих соединений характерны

Таблица 1.50

Термографические данные для $K_n Ln_n (SO_4)_n$, [304]

Ln	Состав продуктов при охлаждении	$t_{\text{перв}}^{\circ}\text{C}$	Состав продуктов при нагревании
Sm	$\beta\text{-}K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_9 + KLn(SO_4)_2$	640–740	$\alpha\text{-}K_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_9 + KLn(SO_4)_2$
Eu		630–730	
Gd		370–760	
Tb	$K_6 Ln_4 (SO_4)_9$	640–700	$K_3 Ln(SO_4)_3 + KLn(SO_4)_2$
Dy, Ho		610, 660	
Er, Tm	$K_6 Ln_4 (SO_4)_9$	530, 500	$K_3 Ln(SO_4)_3 + KLn(SO_4)_2$
Yb, Lu		480	
Y		380	$\alpha\text{-}K_{6+3n}Y_{4-n}(SO_4)_9 + KY(SO_4)_2$

Таблица 1.51

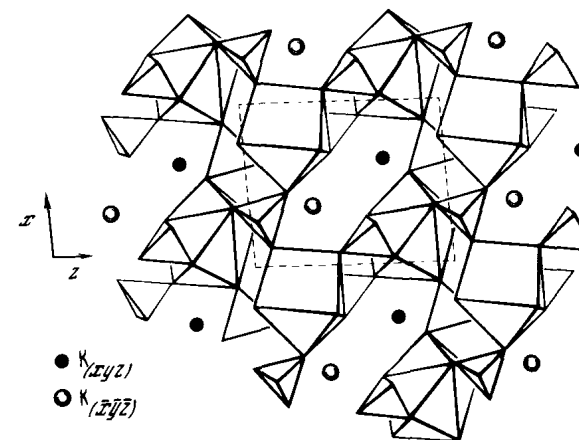
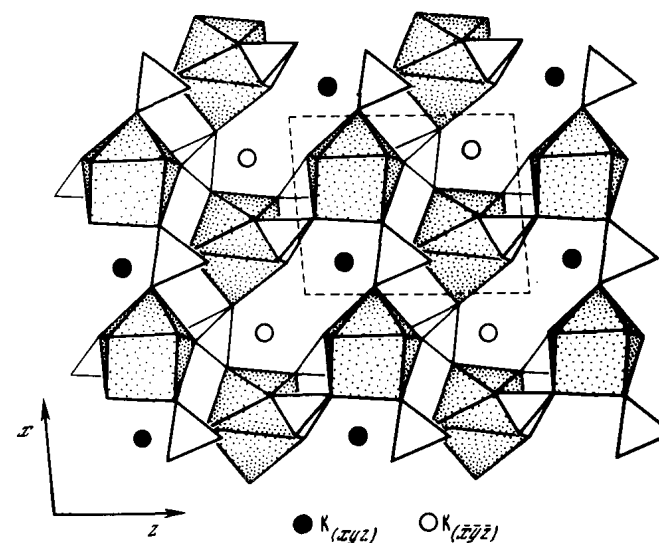
Область кристаллизации $K_5 Ln (SO_4)_4$ в системах $K_2 SO_4 - Ln_2 (SO_4)_3 - H_2 O$ при 25°C [52]

Соединение	Концентрация в растворе, мас. %	
	$Ln_2 (SO_4)_3$	$K_2 SO_4$
$K_5 La(SO_4)_4$	0,09–0,004	1,01–11,12
$K_5 Ce(SO_4)_4$	0,16–0	1,06–10,71
$K_5 Pr(SO_4)_4$	0,09–0,0005	1,73–11,15
$K_5 Nd(SO_4)_4$	0,08–0,0005	2,40–11,17
$K_5 Sm(SO_4)_4$	0,06–0,002	5,65–11,20

Таблица 1.52

Кристаллооптические, кристаллохимические характеристики и температуры разложения $K_n Ln (SO_4)_n$, [310]

Ln	$\lambda = 488 \text{ нм}$		$\lambda = 551 \text{ нм}$		$d_{\text{изм.}}$ г/см ³	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$t_{\text{разл.}}^{\circ}\text{C}$
	N_g	N_p	N_g	N_p				
La	1,588	1,554	1,584	1,550	3,21	5,507	20,92	670
Ce	1,588	1,554	1,584	1,550		5,503	20,874	610
Pr	1,590	1,556	1,586	1,552	3,29	5,497	20,885	595
Nd	1,590	1,556	1,586	1,552	3,34	5,493	20,864	570
Sm	1,590	1,556	1,586	1,552	3,42	5,487	20,791	515

Рис. 1.24. Фрагмент структуры $KPr(SO_4)_2$ Рис. 1.25. Фрагмент структуры $KNd(SO_4)_2$

следующие составы: $(NH_4)Ln(SO_4)_2$ ($Ln = La \div Ho$), $(NH_4)_3La(SO_4)_3$ и $(NH_4)_5Ln(SO_4)_4$ ($Ln = La \div Pr$) [50, 315–318]. Соединения $NH_4Ln(SO_4)_2$ получают, помимо дегидратации кристаллогидратов [50, 315], взаимодействием расплава NH_4NO_3 с сульфатами РЗЭ при 180°C [316]. В первом случае образуются рентгеноаморфные соединения. При нагревании все сульфаты аммония и РЗЭ распадаются в твердой фазе на исходные компоненты [50, 316] (табл. 1.53).

Двойные сульфаты аммония и РЗЭ состава 5:1 изоструктурны между собой и кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр.гр. $Cs, Z = 4$ с

Таблица 1.53

Температуры (°C) разложения двойных безводных сульфатов аммония и РЗЭ в твердой фазе

Ln	(NH ₄)Ln(SO ₄) ₂		(NH ₄) ₃ Ln(SO ₄) ₃	(NH ₄) ₅ Ln(SO ₄) ₄
	[50]	[316]	[50]	[50]
La		500	220	260
Ce	400			235
Pr	370	510		260
Nd	360	515		
Sm	333	512		
Eu	342	500		
Gd	350	510		
Ho	320			

параметрами элементарных ячеек [318]:

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β, град
(NH ₄) ₅ La(SO ₄) ₄	8,071	23,098	9,474	109,81
(NH ₄) ₅ Ce(SO ₄) ₄	8,082	23,018	9,448	109,74
(NH ₄) ₅ Pr(SO ₄) ₄	8,061	22,976	9,431	109,71

Аналогичную решетку имеет нецентросимметричный Cs₅Bi(MoO₄)₄ [319]. В работе [317] эти соединения были проиндентифицированы в триклинной сингонии пр.гр. P1̄, Z = 2. Параметры кристаллической ячейки (NH₄)₅La(SO₄)₄: a = 8,109 Å; b = 9,491 Å; c = 12,280 Å; α = 83,22°; β = 70,71°; γ = 69,66°. Изучение кристаллических структур (NH₄)₅Pr(SO₄)₄ [318] и (NH₄)₅La(SO₄)₄ [317] показало, что они являются слоистыми (рис. 1.26). Слои, перпендикулярные направлению (010), построены из цепочек полиэдров LnO₁₀, параллельных оси c и связанных тетраэдрами SO₄. Полиэдр РЗЭ LnO₁₀ образован шестью тетраэдрами SO₄ и представляет собой двухшапочную квадратную антипризму. В отличие от двойных сульфатов калия аналогичного состава эти соединения не принадлежат к классу соединений, построенных на основе структуры пальмиерита [318].

Изоструктурные между собой (NH₄)Ln(SO₄)₂ анизотропны, оптически двуосны, отрицательны [316]. Их кристаллооптические характеристики приведены в табл. 1.54.

Двойные сульфаты рубидия и РЗЭ. Использование методов термографии и высокотемпературной рентгенографии позволило выявить зависимость вида фазовых диаграмм Rb₂SO₄-Ln₂(SO₄)₃ от радиуса Ln³⁺ [314, 320]. Для всех систем характерно образование Rb₃Ln(SO₄)₃ и RbLn(SO₄)₂. Соединения состава 7:3 существуют в системах с РЗЭ от La до Gd, а Rb₄Ln₂(SO₄)₅ и Rb₅Ln₃(SO₄)₇ для Ln = Pr ÷ Gd (рис. 1.27-1.29).

Соединения состава 7:3 изоструктурны двойным сульфатам калия состава 2:1 [306, 314]. Исходя из этого, предполагают, что состав этих соединений, как и в случае соединений калия, должен выражаться формулой Rb_{6+3n}Ln_{4-n}(SO₄)₉, только в данном случае n = 0,5

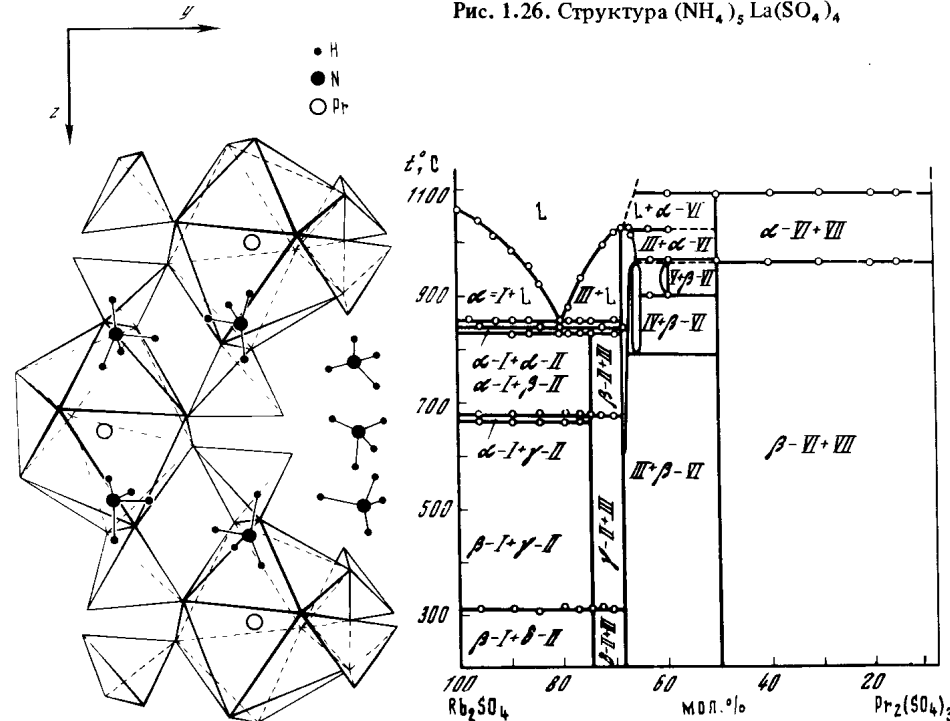
Рис. 1.26. Структура (NH₄)₅La(SO₄)₄

Рис. 1.27. Фазовая диаграмма системы Rb₂SO₄-Pr₂(SO₄)₃
 I - Rb₂SO₄; II - Rb₃Pr(SO₄)₃; III - Rb₇Pr₃(SO₄)₈; IV - Rb₄Pr₂(SO₄)₅; V - Rb₅Pr₃(SO₄)₇; VI - RbPr(SO₄)₂; VII - Pr₂(SO₄)₃

(табл. 1.55). Они плавятся конгруэнтно. В присутствии хлорида рубидия (необходимо 1-2 мол. %) образуются соединения с сульфатами РЗЭ от Tb до Lu, изотипные Rb_{6+3n}Ln_{4-n}(SO₄)₉, где Ln = La ÷ Gd [314, 321].

Соединения Rb₄Ln₂(SO₄)₅ (2:1) и Rb₅Ln₃(SO₄)₇ (5:3) образуются в ряду РЗЭ от Pr до Gd, соединения каждой группы образуют по одному структурному типу [321]. Соединения состава 5:3 и 2:1 устойчивы в определенном интервале температур (табл. 1.56). Изотермический отжиг при 550°C в течение 50 ч приводит к их разложению и установлению равновесия между фазами 7:3 и 1:1. Таким образом, температура образования фаз состава 7:3 соответствует нижней границе существования фаз состава 2:1 и 5:3.

Соединения Rb₃Ln(SO₄)₃ плавятся инконгруэнтно, за исключением двойных сульфатов от лантана до неодима, разлагающихся в твердой фазе (см. табл. 1.46). Они кристаллизуются в четырех структурных типах (см. табл. 1.47). Рентгенографические данные для единственного представителя первого структурного типа Rb₃La(SO₄)₃ выделены из рентгенограммы не однофазного образца. В ранних работах [322] это соединение не было обнаружено, что связано с возможным разрушением этой фазы при повышении давления (например, при перетирании образца) [314].

Двойные сульфаты Rb₃Ln(SO₄)₃ (Ln = Ce ÷ Nd, структурный тип II)

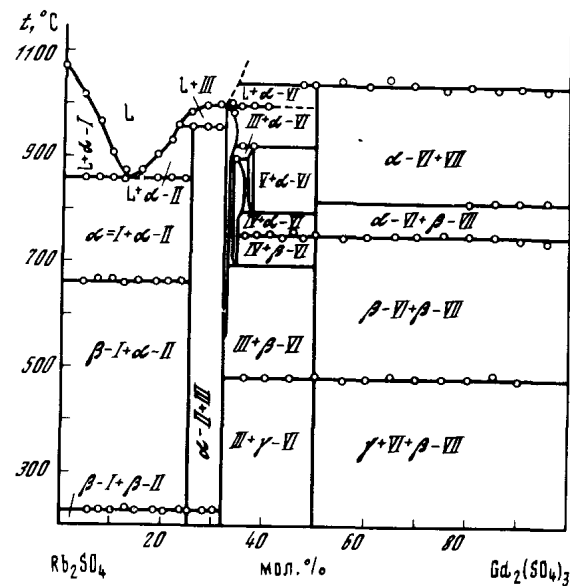


Рис. 1.28. Фазовая диаграмма системы $Rb_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3$
 I — Rb_2SO_4 ; II — $Rb_3Gd(SO_4)_3$; III — $Rb_7Gd_3(SO_4)_8$; IV — $Rb_4Gd_2(SO_4)_5$; V — $Rb_5Gd_3(SO_4)_7$; VI — $RbGd(SO_4)_2$; VII — $Gd_2(SO_4)_3$

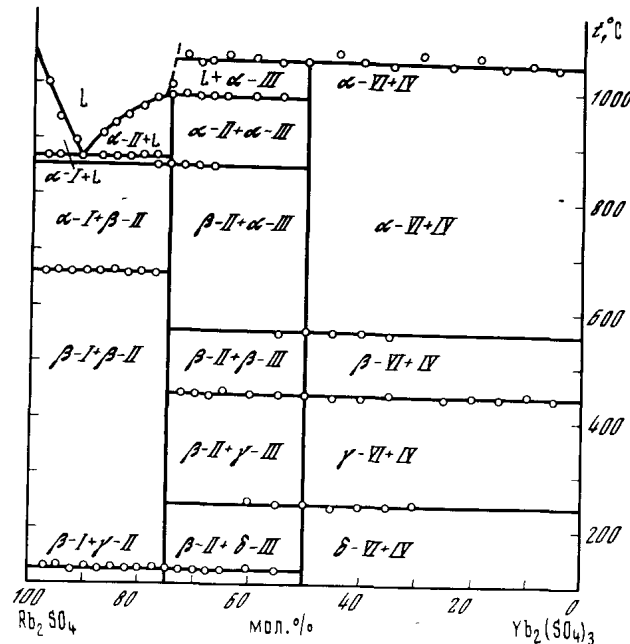


Рис. 1.29. Фазовая диаграмма системы $Rb_2SO_4 - Yb_2(SO_4)_3$
 I — Rb_2SO_4 ; II — $Rb_3Yb(SO_4)_3$; III — $RbYb(SO_4)_2$; IV — $Yb_2(SO_4)_3$

Таблица 1.54

Кристаллооптические характеристики $(NH_4)_2Ln(SO_4)_2$ [316]

Ln	$d_{изм}^*$ г/см ³	N_g	N_m	N_p	N_{cp}	R_D , эксп	R_D , теор
La	3,19						
Pr	3,29	1,623		1,598	1,610	37,0	36,7
Nd	3,34	1,623		1,599	1,611	36,8	36,5
Sm	3,44	1,626		1,600	1,613	36,5	36,2
Eu	3,48	1,629	1,621	1,602	1,617	36,4	36,1
Gd	3,55	1,629	1,620	1,604	1,617	36,2	35,9

Таблица 1.55

Кристаллохимические характеристики и температуры плавления соединений $Rb_{6+3n}Ln_{4-n}(SO_4)_8$ [314] (пр.гр. B2/b)

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	γ, град	V/Z, Å ³	T _{пл} , °C
La	13,83	18,79	13,73	109,5	838,9	1050
Ce	13,74	18,72	13,73	109,5	831,0	1070
Pr	13,72	18,65	13,74	109,4	827,4	1030
Nd	13,66	18,67	13,66	109,5	819,0	1090
Sm	13,62	18,57	13,81	109,4	814,8	1010
Eu	13,62	18,58	13,62	109,4	810,6	1000
Gd	13,60	18,57	13,59	109,4	808,1	960

Таблица 1.56

Термографические данные для соединений $Rb_4Ln_2(SO_4)_5$ и $Rb_5Ln_3(SO_4)_7$ [321]

Ln	Продукты разложения при охлаждении	$t_{обр}$, °C	$t_{разл}$, °C	Продукты разложения при нагревании
$Rb_4Ln_2(SO_4)_5$ (2:1)				
Pr	1:1 + 7:3	790	950	7:3 + 5:3
Nd	1:1 + 7:3	750	925	7:3 + 5:3
Sm	1:1 + 7:3	650	925	7:3 + $Sm_2(SO_4)_3$
Eu	1:1 + 7:3	650	900	7:3 + $Eu_2(SO_4)_3$
Gd	1:1 + 7:3	725	900	7:3 + $Gd_2(SO_4)_3$
$Rb_5Ln_3(SO_4)_7$ (5:3)				
Pr	1:1 + 2:1	895	960	7:3 + $Pr_2(SO_4)_3$
Nd	1:1 + 7:3	750	950	7:3 + $Nd_2(SO_4)_3$
Sm	1:1 + 2:1	675	725	7:3 + 2:1
Eu	1:1 + 2:1	675	700	7:3 + 2:1
Gd	1:1 + 2:1	800	925	7:3 + $Gd_2(SO_4)_3$

изоструктурны $\text{Cs}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ [322], а соединения Sm и Eu (структурный тип III) изоструктурны $\text{Cs}_3\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$ [322].

Соединения $\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в двух структурных типах [314, 320] (см. табл. 1.43) и обладают наибольшей термической устойчивостью среди двойных сульфатов РЗЭ аналогичного состава (см. табл. 1.42), в то время как соединения калия наименее термически устойчивы. Это, видимо, связано с тем, что калий уже имеет достаточно большой радиус для того, чтобы каркасная структура двойного сульфата была стабильна, но недостаточный для образования слоистых структур. В случае же рубидия, по-видимому, образуются слоистые структуры с наиболее оптимальным соотношением радиусов щелочного металла и РЗЭ, так как уже для слоистых структур соединений РЗЭ и цезия наблюдается уменьшение термической устойчивости.

Подтверждением данного предположения служат сведения о кристаллической структуре соединения $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2$, полученного изотермическим испарением водного раствора; оно не изоструктурно двойному сульфату, полученному по твердофазной методике. Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. Cc , с параметрами элементарной ячейки: $a = 13,483 \text{ \AA}$; $b = 5,372 \text{ \AA}$; $c = 9,444 \text{ \AA}$; $\beta = 102,4^\circ$; $Z = 4$ [323]. Его структура слоистая, гладкие слои $\{\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_4\}^{2\infty}$ (рис. 1.30) параллельны плоскости (100). Строение слоя показано на рис. 1.31. Атом Eu окружен восемью атомами кислорода шести сульфатных групп, и его координационный полиэдр представляет собой искаженную тетрагональную антипризму. Координационным полиэдром рубидия является искаженный кубооктаэдр (рис. 1.32).

Двойные сульфаты цезия и РЗЭ. Для систем с крупным щелочным катионом $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ характерно образование двух соединений во всем ряду РЗЭ: $\text{Cs}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2$ [324–330] (рис. 1.33).

Соединения $\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2$ распадаются в твердой фазе (см. табл. 1.42). Использование твердофазной и гидротермальной методик получения, как и в случае соединений рубидия, приводит к образованию неизоструктурных соединений [325–328, 331, 332]. Двойные сульфаты $\text{CsLn}(\text{SO}_4)_2$, полученные первым способом, кристаллизуются в трех структурных типах (см. табл. 1.43). Кристаллическая структура решена для $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$ [325]. Она относится к слоистому типу. Слои, параллельные (100), образованы полиэдрами PrO_6 и тетраэдрами SO_4 (рис. 1.34). Сульфатные группы являются мостиковыми, координированы тридентатно: каждый тетраэдр связан с тремя атомами празеодима. Атомы цезия расположены между слоями. Координационный полиэдр CsO_8 представляет собой искаженную антипризму.

$\text{CsLa}(\text{SO}_4)_2$, полученный гидротермальным синтезом [331], кристаллизуется также в моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 7,929 \text{ \AA}$; $b = 5,483 \text{ \AA}$; $c = 17,153 \text{ \AA}$; $\beta = 91,46^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{экср}} = 4,19$, $d_{\text{выч}} = 4,13 \text{ г/см}^3$. Структура этого соединения слоистая. Слои, параллельные (101), образованы неправильными полиэдрами LaO_9 и тетраэдрами SO_4 . Атомы цезия, координационное число которых колеблется от 9 до 14, располагаются между слоями. Для $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2$, полученного этим же методом, характерна ромбическая сингония, пр.гр. $Pnna$. Параметры элементарной ячейки: $a = 9,497 \text{ \AA}$; $b = 14,106 \text{ \AA}$; $c = 5,457 \text{ \AA}$;

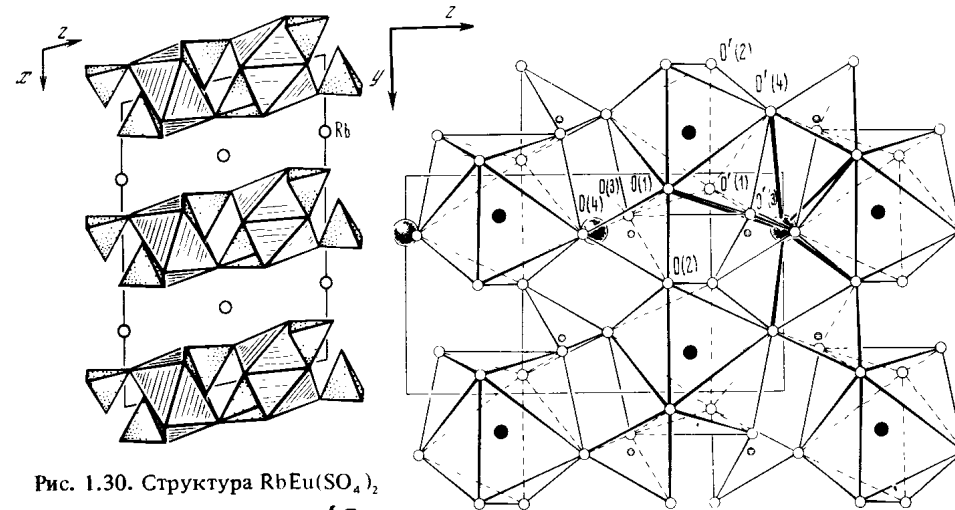


Рис. 1.30. Структура $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2$

Рис. 1.31. Строение слоя $\{\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_4\}^{2\infty}$, параллельной плоскости (100), в структуре $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2$

● Eu ○ O ◻ S ● Rb

$d_{\text{экср}} = 4,20$, $d_{\text{выч}} = 4,24 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$ [332]. Структура этого соединения построена из слоев, параллельных плоскости xu и образованных полиэдрами PrO_8 (неправильная Архимедова антипризма) и тетраэдрами SO_4 . Между слоями располагаются атомы цезия, их координационное число колеблется от 9 до 14.

Соединения $\text{Cs}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ плавятся инконгруэнтно (см. табл. 1.46) и кристаллизуются в трех структурных типах (см. табл. 1.47). Соединение $\text{Cs}_3\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$, полученное изотермическим испарением раствора, кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. Cc , параметры элементарной ячейки: $a = 27,313 \text{ \AA}$; $b = 10,139 \text{ \AA}$; $c = 10,099 \text{ \AA}$; $\beta = 106,83^\circ$; $d_{\text{экср}} = 4,20 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$ [333]. При 543°C оно имеет необратимый полиморфный переход. Высокотемпературная модификация изоструктурна двойному сульфату, полученному методом твердофазных реакций.

$\text{Cs}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Cs}_3\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$, выделенные из раствора в расплаве [325, 330], имеют цепочечную структуру. В соединении лантана цепочки, по мнению авторов [325], построены из октаэдров LaO_6 , соединенных общими треугольными гранями (рис. 1.35). Атомы цезия расположены между цепочками $\{\text{La}(\text{SO}_4)_3\}^\infty$, ориентированными параллельно оси c , и их координационное число равно 9. Вершины октаэдра LaO_6 являются общими с вершинами шести тетраэдров SO_4 , причем остальные три атома кислорода тетраэдра не входят в координационную сферу РЗЭ. По-видимому, в данной структуре целесообразно включение еще одного атома кислорода сульфатной группы в координационную сферу лантана. Это позволяет описать его полиэдр LaO_{12} как искаженный кубооктаэдр, более характерный для лантана, нежели октаэдр.

В случае $\text{Cs}_3\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$ слои $\{\text{Yb}(\text{SO}_4)_3\}^\infty$, параллельные оси z , образованы изолированными октаэдрами YbO_6 и бидентатно-мостиковыми

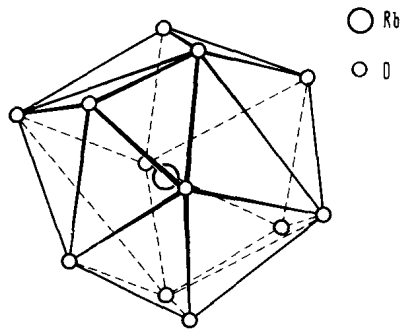


Рис. 1.32

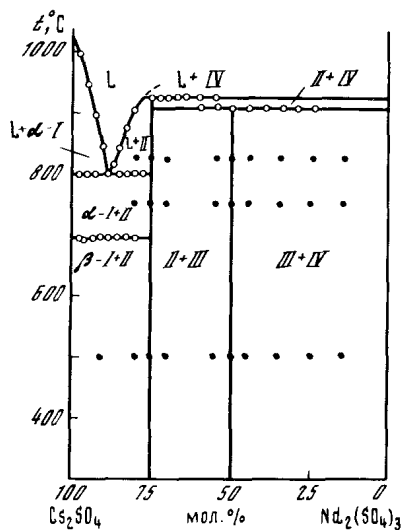


Рис. 1.33

сульфатными группами [330] (рис. 1.36). Атомы цезия, расположенные между цепочками, окружены девятью атомами кислорода.

Двойные сульфаты скандия. Соединения сульфата скандия состава $MSc(SO_4)_2$ и $M_3Sc(SO_4)_3$ (M – одновалентный катион), полученные при изучении систем $Sc_2(SO_4)_3 - M_2SO_4$ или аналогичных водных систем, по своим структурным характеристикам более близки к двойным сульфатам аналогичного состава с трехвалентными катионами малого радиуса (Fe, Al, Tl(III), Ga, Cr, V, In).

Двойные безводные сульфаты скандия с литием и натрием были получены обезвоживанием их гидратов. При этом показано, что $LiSc(SO_4)_2$ устойчив лишь до $320^\circ C$. Образование этого соединения было подтверждено при исследовании фазовых превращений в системе $Li_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$, но характеристика его термической устойчивости ($t_{пл} = 1050^\circ C$) явно завышена [335]. Соединение $Na_3Sc(SO_4)_3$ диморфно – необратимый фазовый переход протекает при $560-575^\circ C$ [47], по другим данным – при $521^\circ C$ [334], оно плавится с разложением при $> 770^\circ C$ [47, 334]. Сведения

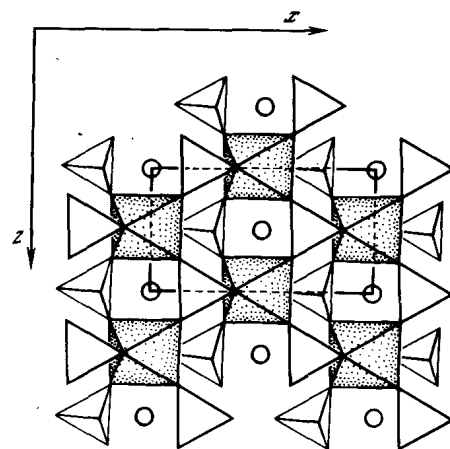


Рис. 1.34

Рис. 1.32. Координационный полиэдр рубидия в структуре $RbEu(SO_4)_2$

Рис. 1.33. Фазовая диаграмма системы $Cs_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3$
 I – Cs_2SO_4 ; II – $Cs_3Nd(SO_4)_3$; III – $CsNd(SO_4)_2$; II' – $Nd_2(SO_4)_3$

Рис. 1.34. Фрагмент структуры $CsPr(SO_4)_2$

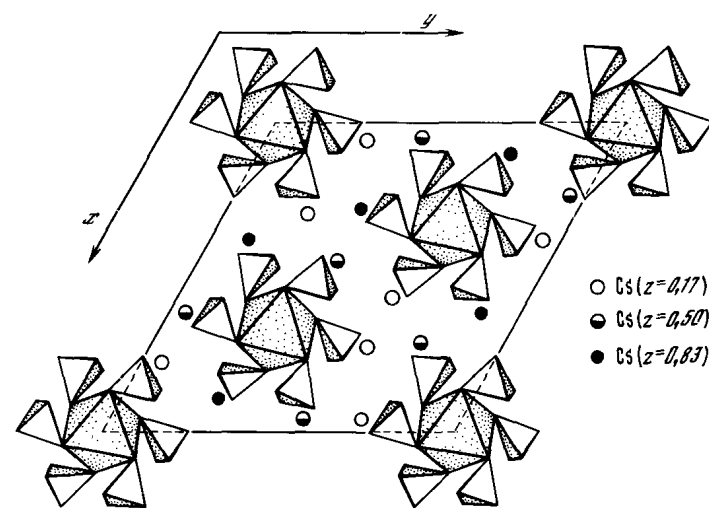


Рис. 1.35. Фрагмент структуры $Cs_3La(SO_4)_3$

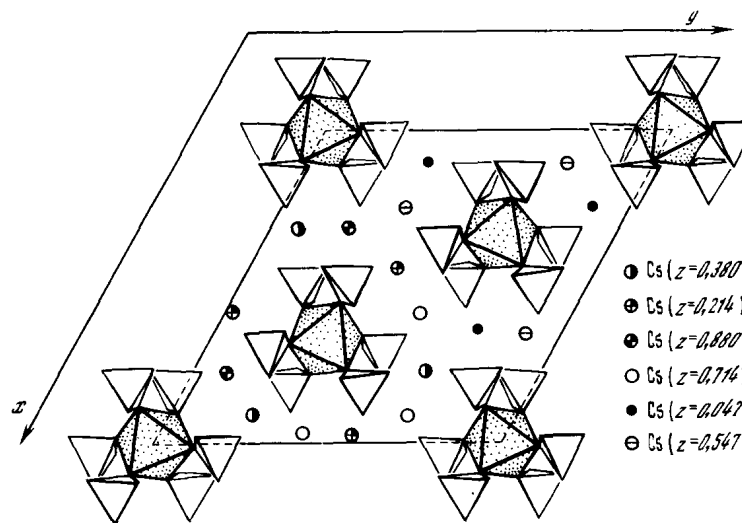


Рис. 1.36. Фрагмент структуры $Cs_3Yb(SO_4)_3$

о существовании соединения $NaSc(SO_4)_2$ в системе $Na_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$ нуждаются в проверке [336].

Что же касается систем $M_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$), то обширный литературный материал [51, 337–343], несмотря на встречающиеся противоречия, позволяет сделать вывод, что в этих системах образуются два соединения составов $MSc(SO_4)_2$ и $M_3Sc(SO_4)_3$ (рис. 1.37). Соединения $MSc(SO_4)_2$ несколько более устойчивы, чем $M_3Sc(SO_4)_3$, но температуры инконгруэнтного плавления сульфатов состава 1:1 и твердофазного распада соединений состава 3:1 чрезвычайно близки ($950^\circ C$ для

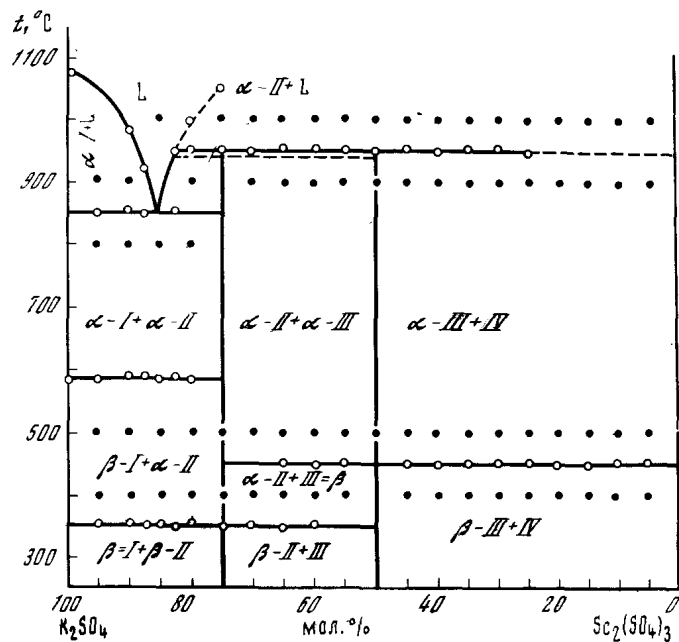


Рис. 1.37. Фазовая диаграмма системы $K_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$
 I - K_2SO_4 ; II - $K_3Sc(SO_4)_3$; III - $KSc(SO_4)_2$; IV - $Sc_2(SO_4)_3$

калия, 940°C для рубидия и 880°C для цезия) [341, 342]. Соединения $MSc(SO_4)_2$ претерпевают полиморфные превращения при температурах 450°C (K), 390°C (Rb) и 350°C (Cs) [342, 343]. В случае $M_3Sc(SO_4)_3$ полиморфизм наблюдается только для соединения с калием при 350°C [341].

Безводные двойные сульфаты $MSc(SO_4)_2$ и $M_3Sc(SO_4)_3$ образуются также в системах $M_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 25°C ($M = K, Rb, Cs, NH_4$)

Таблица 1.57

Температурная зависимость растворимости (моль/л) $MSc(SO_4)_2$ в воде [49, 51, 337]

$t, ^\circ C$	$[(NH_4)Sc(SO_4)_2] \cdot 10^3$	$[KSc(SO_4)_2] \cdot 10^3$	$[RbSc(SO_4)_2] \cdot 10^3$	$[CsSc(SO_4)_2] \cdot 10^3$
0	25,4	9,4	22	15,2
10	22,0	7,5	20	15,0
20	19,4	6,5	19	14,4
30	16,5	5,9	17,2	13,6
40	14,2	5,4	16,6	13,2
50	11,9	4,9	16,0	12,2
60	10,7	4,5	15,2	12,0
70	8,7	4,1	14,4	11,4
80	8,0	3,8	13,4	11,0
90	7,5	3,2	12,4	10,8
100	7,2	3,2	12,0	10,6

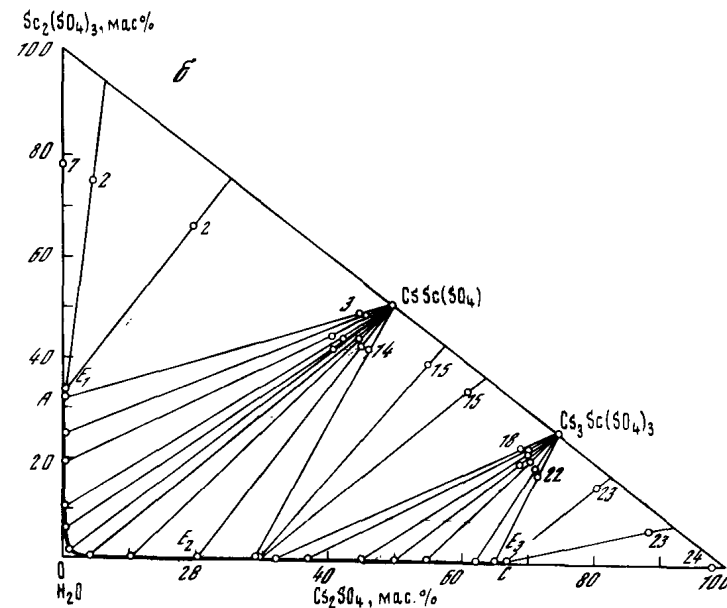
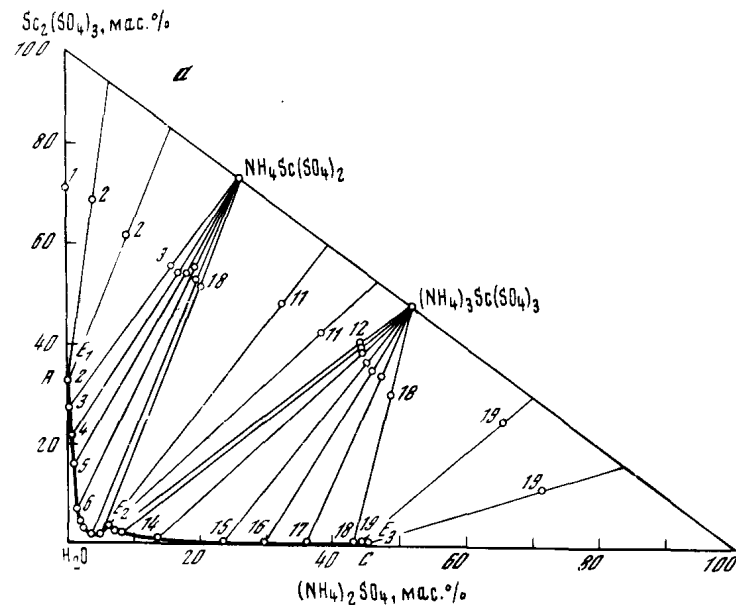


Рис. 1.38. Изотермы растворимости системы $(NH_4)_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3 - H_2O$ (а) и $Cs_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3 - H_2O$ (б) при 25°C

Таблица 1.58

Кристаллохимические характеристики соединений $MSc(SO_4)_2$

M	a, Å	b, Å	c, Å	α, град
β-K	8,491	5,260	7,972	
α-K	8,848		8,181	
β-Rb	5,041		8,300	
α-Rb	8,898		8,476	
β-Cs	5,090		8,682	
α-Cs	8,951		8,860	
NH ₄ *1	5,027		8,272	
NH ₄	8,544			33,60
Tl	5,030		8,299	
Tl	8,579			34,00

*1 Получено из водных растворов. *2 Получено осаждением из водных растворов и твердофазным синтезом.

[49, 51, 337] (рис. 1.38). Соединения $M_3Sc(SO_4)_3$ инконгруэнтно растворимы и в воде превращаются в $MSc(SO_4)_2$. $MSc(SO_4)_2$ умеренно растворимы в воде, с ростом температуры их растворимость уменьшается (табл. 1.57).

Все безводные сульфаты $MSc(SO_4)_2$ (M = K, Rb, Cs, NH₄, Tl) относятся к трем структурным типам [49, 342–345], характерным для соединений $M^I M^{III}(SO_4)_2$ (M^{III} – катион с малым радиусом): I – структурный тип $KFe(SO_4)_2$, моноклинная сингония [346]; II – структурный тип $KAl(SO_4)_2$, тригональная сингония [347]; III – структурный тип $RbTl(SO_4)_2$, ромбоэдрический вид симметрии [348]. Исключение составляют высокотемпературные α-модификации двойных сульфатов скандия с калием и цезием (табл. 1.58).

Соединения $M_3Sc(SO_4)_3$ по строению отличаются от $M_3M^{III}(SO_4)_3$, (M(III) = Fe, Cr, Al, In, Tl, V, Bi, Ga) (табл. 1.59).

Спектроскопическое изучение строения безводных двойных сульфатов РЗЭ [352–356] подтверждает данные рентгенографического и рентгеноструктурного анализов. Для всех ИК- и КР-спектров характерен сложный вид, обусловленный расщеплением колебаний тетраэдра SO_4 .

Таблица 1.59

Кристаллохимические характеристики соединений $M_3Sc(SO_4)_3$

M	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Z	Пр. гр.	$d_{изм}$, г/см ³
NH ₄	15,88	15,422	13,184	88,02		R	
β-K	14,639		9,358		6	$R\bar{3}m, R\bar{3}m$	2,57
Rb	15,394		9,247		6	$R\bar{3}c, R\bar{3}c$	3,06
Cs	16,010		9,294		6	$R\bar{3}c, R\bar{3}c$	3,46
α-K	15,04		9,031		6		

Примечание. Для соединения K, Rb, Cs – по данным [341, 342], для NH₄ – [351].

β, град	Пр. гр. или сингония	Z	Структурный тип	Литература
93,58	$C2/m$	2	I	[345]
	Гексагональная	3		[342]
	$R\bar{3}21$	1	II	[348]
	Гексагональная	3		[342]
	$R\bar{3}21$	1	II	[349]
	Гексагональная	3		[342]
	$R\bar{3}21$	1	II	[350]
	$R\bar{3}2$	1	III	[350]
	$R\bar{3}21$	1	II	[350]
	$R\bar{3}2$	1	III	[350]

Закономерности в строении двойных сульфатов M(I)–РЗЭ

Обобщение сведений о структурах безводных двойных сульфатов и РЗЭ позволило выявить ряд закономерностей в их строении. Традиционно существуют два подхода к анализу структур сульфатов. Один из них [292, 357] связан с выявлением плотнейших упаковок, образованных либо ионами кислорода, либо сульфатными группами, которые рассматриваются как квазисферические частицы. Первый вариант приемлем в случае сульфатов с небольшими катионами [357, 358] типа $NiSO_4$ с заполнением октаэдрических пустот никелем и тетраэдрических – серой. В сульфатах щелочных металлов плотнейшая упаковка образована сульфатными группами [357]. Такой подход оставляет в тени различие в химических связях катионов с кислородом или сульфатными группами.

Менее формален подход [359–362], связанный с выделением определяющего мотива кристаллической структуры, образованного тетраэдрами SO_4 и высокозарядными ионами. В двойных сульфатах РЗЭ имеются структурные элементы, способные выполнять роль "рыхлых" прокладок между более прочно связанными участками структуры, в которые входят РЗЭ. Роль таких "рыхлых" элементов выполняют крупные низкозарядные катионы (K, Rb, Cs). В двойных сульфатах лития и натрия подобная дифференциация катионов по их роли в формировании структуры не столь очевидна.

Группы SO_4 – наиболее стабильные элементы в структурах. Среднее расстояние S–O во всех случаях равно $1,46 \pm 0,03$ Å. Однако это не исключает искажения тетраэдров SO_4 в основном под влиянием атомов РЗЭ, что в большей степени проявляется в угловых деформациях, требующих небольших затрат энергии. Так, в случае $NaEu(SO_4)_2$ [281] углы O–S–O лежат в пределах 102 – 111° . Но, вероятно, это не сопровождается существенными изменениями электронного строения SO_4 -групп, так как определение энергии связи 2р-электронов серы в различных сульфатах [363] показывает постоянство этой величины в пределах $0,2$ – $0,3$ эВ.

Полиэдрн LnO_n в простых и двойных безводных сульфатах

Соединение	Пр. гр.	К.ч.	Ln-O _{min} , Å	Ln-O _{max} , Å	Ln-O _{ср} , Å	Тип структуры	Литература
NaLa(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	10	2,53	2,74	2,61	Каркас	[280]
CsLa(SO ₄) ₂ *	$P2_1/n$	9	2,48	2,80	2,59	Слонстая	[331]
LiPr(SO ₄) ₂	$P2_1/b$	9	2,37	2,66	2,50	"	[273]
KPr(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	8	2,41	2,59	2,50	Каркас	[300]
CsPr(SO ₄) ₂	$B2$	6	2,21	2,56	2,41	Слонстая	[325]
CsPr(SO ₄) ₂ *	$Pnna$	8	2,46	2,59	2,50	"	[332]
Nd ₂ (SO ₄) ₃	$B2_1/b$	9	2,32	2,76	2,49	Каркас	[115]
NaNd(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	9	2,40	2,65	2,505	"	[281]
KNd(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	8	2,39	2,65	2,46	"	[301]
β-LiEu(SO ₄) ₂	$Pnn2$	8	2,32	2,50	2,42	"	[275]
RbEu(SO ₄) ₂ *	$C2/c$	8	2,39	2,48	2,43	Слонстая	[323]
Er ₂ (SO ₄) ₃	$Pbcn$	6	2,13	2,50	2,35	Каркас	[116]
NaEr(SO ₄) ₂	$P2_1/m$	8	2,26	2,65	2,38	Слонстая	[281]
β-LiLu(SO ₄) ₂	$Pbcn$	6	2,17	2,24	2,195	Каркас	[116]
Cs ₃ La(SO ₄) ₃	$R\bar{3}$	6	3,03	3,03	3,03	Цепочная	[325]
Cs ₃ Yb(SO ₄) ₃	$R\bar{3}c$	6	2,14	2,23	2,18	"	[330]

* Получены гидротермальным синтезом.

В двойных сульфатах РЗЭ характер координации ионами РЗЭ сульфатных групп играет определяющую роль в изменении структурных типов у соединений с одним и тем же щелочным металлом и оказывает существенное влияние на изменение фазовых отношений в системах сульфат щелочного металла-сульфат РЗЭ. Тип координационного полиэдра LnO_n определяется природой РЗЭ и для данного элемента в большинстве случаев сохраняется при переходе от одного двойного сульфата к другому (табл. 1.60).

С уменьшением радиуса РЗЭ уменьшается координационное число Ln от 12 до 6 и усиливается тенденция к образованию дискретных полиэдров LnO_n. У двойных сульфатов лития этому отвечает переход от цепочек LnO₉ в LiPr(SO₄)₂ [273] до изолированных полиэдров LnO₆; у соединений натрия — переход от колонок LaO₁₀, соединенных общими ребрами [280], к двоянным полиэдрам NdO₉ (с общим ребром) [281] и цепочкам из ErO₈, связанных вершинами [281]. Эта закономерность является и в структурах соединений Cs₃Ln(SO₄)₃: для Cs₃La(SO₄)₃ характерны колонки из полиэдров LaO_n, связанных общими треугольными гранями [325], а в Cs₃Yb(SO₄)₃ [330] наблюдаются изолированные полиэдры YbO₆, связанные в колонки тетраэдрами SO₄.

Щелочные металлы, несмотря на менее прочную связь М-О по сравнению с РЗЭ, о чем свидетельствует неправильная форма полиэдров MO_n (табл. 1.61) и положение полос в ИК- и КР-спектрах, отвечающих связи М-О [352-355], играют определенную роль в формировании структур. Для двойных сульфатов натрия и РЗЭ вследствие близости ионных радиусов Na, Ln и Ca характерно структурное родство с ангидритом CaSO₄

Полиэдрн MO_n в безводных двойных сульфатах

Соединение	Пр. гр.	К.ч.	M-O _{min} , Å	M-O _{max} , Å	M-O _{ср} , Å	Литература
LiPr(SO ₄) ₂	$P2_1/b$	4	1,86	2,12	1,99	[273]
β-LiEu(SO ₄) ₂	$Pnn2$	4	1,86	1,92	1,89	[275]
β-LiLu(SO ₄) ₂	$Pbcn$	4	1,77	2,17	1,97	[116]
		6	2,17	2,24	2,20	
NaLa(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	8	2,43	2,73	2,58	[280]
NaNd(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	8	2,40	3,08	2,62	[281]
NaEr(SO ₄) ₂	$P2_1/m$	8	2,28	2,94	2,59	[281]
KPr(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	12	2,68	3,44	2,96	[300]
KNd(SO ₄) ₂	$P\bar{1}$	10	2,69	3,23	2,96	[301]
RbEu(SO ₄) ₂	$C2/c$	12	3,02	3,33	3,12	[323]
CsLa(SO ₄) ₂	$P2_1/n$	13	3,18	3,56	3,30	[331]
CsPr(SO ₄) ₂	$Pnna$	14	3,14	3,54	3,31	[332]
CsPr(SO ₄) ₂	$B2$	8	3,17	3,29	3,24	[325]
Cs ₃ La(SO ₄) ₃	$R\bar{3}$	9	2,76	3,88	3,22	[325]
Cs ₃ Yb(SO ₄) ₃	$R\bar{3}c$	8	2,97	3,64	3,28	[330]

* Получены гидротермальным методом.

[364]. В случае NaLa(SO₄)₂ и NaNd(SO₄)₂ [280, 281] некоторые различия связаны с ростом координационного числа Ln от 8 до 10 и 9 соответственно, что происходит из-за некоторого изменения ориентации сульфатных групп. Отсюда возникают связи полиэдров LnO_n и NaO₈ через ребра, а не только через вершины, как в случае CaSO₄ и NaEr(SO₄)₂. Подобно двойным молибдатам и вольфраматам, при возрастании разницы радиусов щелочного металла и РЗЭ для сульфатов характерна тенденция перехода структур от каркасной к слоистой и далее к цепочечной.

Двойные сульфаты РЗЭ с другими катионами

Двойные сульфаты титана и РЗЭ. Соединения состава Ln₂(SO₄)₃ · 4Ti(SO₄)₂ (Ln = La ÷ Sm) образуются в системах Ln₂O₃-TiO₂-SO₃-H₂O при 150°C и концентрации серной кислоты 70% [365, 366]. Их получают при кипячении сернокислого раствора сульфата титана, содержащего не менее 70% H₂SO₄ и 15-20 г/л TiO₂, в который вводят сухие безводные сульфаты РЗЭ в молярном соотношении Ln₂(SO₄)₃ : TiO₂ = 1 : 4 [365]. Смесь выдерживают при температуре кипения 170-180°C и постоянном перемешивании до полного растворения Ln₂(SO₄)₃. После этого раствор нагревают до образования объемного осадка кристаллов двойной соли, отфильтровывают, промывают 70%-ной H₂SO₄ и 2-3 раза этиловым спиртом. Затем высушивают до постоянного веса при 105-110°C.

Все соединения Ln₂(SO₄)₃ · 4TiOSO₂ изоструктурны [366]. Они устойчивы до 500-600°C. При более высоких температурах разлагаются с образованием двойных сульфатов РЗЭ и титанила Ln₂(SO₄)₃ · 4TiOSO₄. Существование соединений этого типа установлено методами рентгеногра-

фии и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{TiOSO}_4$ наблюдаются полосы поглощения, соответствующие частоте колебания связи $\text{Ti}=\text{O}$ (930 см^{-1}) [366].

При нагревании до 800°C двойной сульфат РЗЭ и титанила распадается на TiO_2 и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ [366].

Двойные сульфаты РЗЭ с органическими основаниями. Для сульфатов иттрия и лантана были выделены комплексы с основаниями Шиффа — производными гетероароматических анионов и салицилидена [227]. Состав комплексов можно выразить формулой $[\text{LnL}_3(\text{SO}_4)_2]_2\text{SO}_4$ (L — салицилиден-2-амино-4-фенилтиазол).

В средах H_2SO_4 , HNO_3 и HCl можно получить малорастворимые безводные сульфатоцериаты анилина—калия [226]. В зависимости от соотношения $\text{Ce} : \text{K} : \text{анилин}$ в исходном растворе выделяются соединения различного состава. В среде H_2SO_4 и HNO_3 образуются сульфатоцериаты общей формулы $\text{M}_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}^+$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$). Их соотношение может изменяться в пределах 1–2 для калия и 1–3 для анилина. В среде HCl соединения имеют общую формулу $\text{M}_5\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$. Количество калия и анилина в них может составлять от 1 до 4. Все вещества имеют белый цвет.

1.8. Безводные тройные сульфаты РЗЭ

Тройные сульфаты состава $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$, $\text{Li}_x\text{K}_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$ и $\text{Na}_x\text{K}_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$, образующиеся в системах $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{M}'\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$, получают методом твердофазного синтеза при нагревании исходных веществ до 600°C в течение 300–400 ч [373–375]. Монокристаллы этих соединений выращены по раствор-расплавной методике медленным охлаждением шихты, состоящей из смеси сульфатов $\text{M}_x\text{M}'_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$ и Li_2SO_4 в мольном соотношении 10 : 1, от температуры 800°C [373].

Состав и структура тройных сульфатов определяются природой РЗЭ и одновалентных катионов (рис. 1.39, табл. 1.62). Тройные сульфаты $\text{Li}_x\text{K}_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) в чистом виде выделены не были, а получены в смеси с соответствующими двойными сульфатами. Соединения с $\text{Ln} = \text{Gd} \div \text{Ho}$ имеют высокотемпературные полиморфные модификации. Для конца ряда РЗЭ и скандия тройные сульфаты $\text{M}_x\text{M}'_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$

M'	M''	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Li	Na				B2/b												*
Li	K				B 2/b				α								*
									β	*		β					
Na	K				B 2/b												*

Рис. 1.39. Распределение по структурным типам сульфатов $\text{M}_x\text{M}'_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$ (звездочкой отмечены соединения, параметры элементарных ячеек которых не определены)

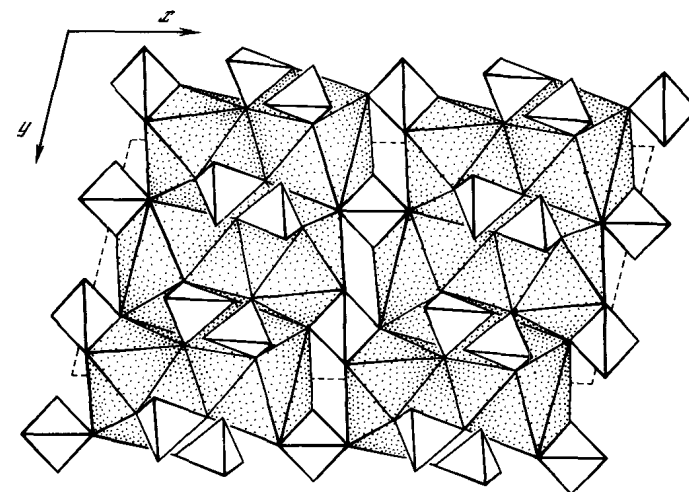


Рис. 1.40. Фрагмент структуры $\text{Li}_x\text{K}_{3-x}\text{Nd}_3(\text{SO}_4)_6$

не образуются. При увеличении суммарного радиуса щелочных металлов область существования этих соединений смещается в сторону РЗЭ с большими радиусами [374].

Структура соединения $\text{Li}_x\text{K}_{3-x}\text{Nd}_3(\text{SO}_4)_6$ каркасная [375]. Каркас структуры образован полиэдрами $(\text{K}, \text{Nd})\text{O}_9$, связанными тетраэдрами SO_4 (рис. 1.40). Полиэдры $(\text{K}, \text{Nd})\text{O}_9$, координированные монодентантно тетраэдрами $(\text{SO}_4)_1$, образуют двойной гофрированный слой, параллельный плоскости xy . В направлении (100) гофрированные слои связаны в

Таблица 1.62

Кристаллохимические характеристики соединений $\text{M}_x\text{M}'_{3-x}\text{Ln}_3(\text{SO}_4)_6$ [373, 374]

M'	M''	Ln	a, Å	b, Å	c, Å	γ , град	V, Å ³
Li	Na	Nd	17,26	8,169	6,852	104,37	947,3
Li	K	La	17,56	8,323	6,973	101,59	998,3
Li	K	Ce	17,46	8,29	6,91	101,95	978,7
Li	K	Pr	17,39	8,22	6,904	101,87	965,7
Li	K	Nd	17,42	8,205	6,891	101,47	963,4
Li	K	Sm	17,25	8,129	6,823	102,02	935,7
Li	K	Eu	17,19	8,081	6,778	102,23	919,9
α -Li	K	Gd	17,25	8,12	6,75	102,47	923,8
α -Li	K	Tb	17,13	8,09	6,72	102,55	911,1
α -Li	K	Dy	17,15	8,08	6,722	102,49	909,2
Na	K	Pr	17,45	8,24	6,92	101,94	974,1
Na	K	Nd	17,39	8,20	6,89	102,00	962,8
Na	K	Sm	17,31	8,15	6,841	101,94	943,7
Na	K	Eu	17,27	8,14	6,83	101,85	939,5
Na	K	Gd	17,29	8,08	6,83	102,08	933,6
Na	K	Tb	17,16	8,08	6,748	101,81	920,2

Примечание. Пространственная группа, соединений B 2/b.

Кристаллохимические характеристики $\text{NaMSc}(\text{SO}_4)_3$ [376]

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
$\text{NaMgSc}(\text{SO}_4)_3$	8,625	22,307	$\text{NaNiSc}(\text{SO}_4)_3$	8,593	22,293
$\text{NaMnSe}(\text{SO}_4)_2$	8,715	22,596	$\text{NaZnSc}(\text{SO}_4)_3$	8,634	22,353
$\text{NaCoSc}(\text{SO}_4)_3$	8,638	22,353			

каркас тетраэдрами $(\text{SO}_4)_{\text{II}}$, координированными бидентатно. Каждый координационный многогранник неодима имеет три общих ребра с тремя соседними полиэдрами $(\text{K}, \text{Nd})\text{O}_9$. Атомы лития и калия, не входящего в полиэдр $(\text{K}, \text{Nd})\text{O}_9$, занимают пустоты каркаса.

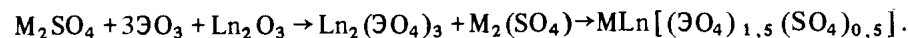
Для скандия характерно образование тройных сульфатов $\text{NaMSc}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [376]. Эти соединения получают твердофазным синтезом в откачанных ампулах прокаливанием смеси составляющих сульфатов при 450°C в течение 20 ч. Они кристаллизуются в тетрагональной сингонии и родственны $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$), что позволяет предположить пр. гр. $R\bar{3}$ (табл. 1.63).

1.9. Смешанные по аниону сульфаты PЗЭ

Для сульфатов PЗЭ возможно частичное замещение сульфатных ионов другими анионами. К таким смешанным по аниону сульфатам следует отнести основные сульфаты (см. раздел "Основные сульфаты PЗЭ"), сульфатооксалаты, сульфатомолибдаты, сульфатовольфраматы, сульфатохлориды, сульфатоацетаты PЗЭ.

Сульфатолибдаты PЗЭ. В системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) [377] установлено образование соединений $\text{Ln}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{SO}_4)$, $\text{Ln}_2\text{O}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)$. Оксосоединения кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6,989 \text{ \AA}$ для празеодима и $a = 6,929 \text{ \AA}$ для неодима.

Двойные сульфатолибдаты (или сульфатовольфраматы) состава $\text{MLn}(\text{EO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}$ ($\text{EO}_4 = \text{MoO}_4, \text{WO}_4$) получают спеканием стехиометрических смесей оксидов молибдена (вольфрама), PЗЭ и соответствующего сульфата M_2SO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$) при $400-450^\circ$ в течение 150–200 ч [378–386]. Взаимодействие протекает по схеме [379]



Двойные сульфатолибдаты PЗЭ рубидия от диспрозия до лютеция гигроскопичны и получают в виде кристаллогидратов [382, 383]. Двойные вольфраматы $\text{MLn}[(\text{WO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ образуются только с Rb и Cs [383–386].

$\text{LiLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ известны для Dy, Ho, Er и Y. Они не структурны исходным тетрагональным двойным молибдатам, хотя, по видимому, имеют близкую структурную основу [379].

$\text{NaLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ получены для PЗЭ от диспрозия до лютеция. Их кристаллическая структура представляет собой искаженный шеелит.

Кристаллохимические характеристики соединений $\text{RbLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ [383]

Ln	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град
Тип $\text{RbLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$				
Dy	7,895	20,93	5,083	90,80
Ho	7,873	20,92	5,076	90,97
Er	7,862	20,90	5,067	91,19
Y	7,840	20,89	5,069	91,14
Tm	7,826	20,89	5,064	91,39
Yb	7,821	20,88	5,065	91,53
Lu	7,811	20,85	5,060	91,27
Тип $\alpha\text{-RbIn}(\text{MoO}_4)_2$				
$\alpha\text{-Er}$	5,827		7,825	
$\alpha\text{-Y}$	5,865		7,816	
$\alpha\text{-Tm}$	5,792		7,865	
$\alpha\text{-Yb}$	5,755		7,836	
$\alpha\text{-Lu}$	5,754		7,825	
Тип $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$				
$\gamma\text{-Er}$	9,155	5,019	7,840	90
$\gamma\text{-Tm}$	9,123	5,005	7,840	90
Тип $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$				
$\beta\text{-Eu}$	5,140	18,18	8,124	
$\beta\text{-Gd}$	5,123	18,92	8,092	
$\gamma\text{-Tb}$	5,116	18,80	8,064	
$\beta\text{-Dy}$	5,100	18,93	8,039	
$\beta\text{-Ho}$	5,095	18,96	8,008	
$\delta\text{-Er}$	5,089	18,97	7,981	

$\text{KLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ представлены производными La, Nd, Dy÷Lu, Y. Соединения лантана и неодима изоструктурны соответствующим двойным молибдатам, соединения Dy÷Tm, Y кристаллизуются в структурном типе $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ [378, 379]. В случае иттербия и лютеция происходит незначительное искажение структуры [379].

$\text{RbLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ характерны для всего ряда PЗЭ. Они устойчивы до 900°C . Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1.64. Соединения PЗЭ от лантана до самария, а также α -модификации соединений Eu и Gd, β -модификация производного Tb в интервале температур $400-900^\circ\text{C}$ имеют структуру, аналогичную $\gamma\text{-CsLa}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$.

Еще один структурный тип образуют α -модификации двойных сульфатолибдатов рубидия и PЗЭ от Tb до Ho и β -модификации от Eu до Lu, включая Y [382, 383].

$\text{CsLn}[(\text{MoO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ получены для всех PЗЭ; соединения устойчивы до 1000°C , выше этой температуры медленно разлагаются. Они кристаллизуются в пяти структурных типах (табл. 1.65) [383, 384].

Под давлением 75–80 кбар и температуре 800°C в течение 5 мин

Таблица 1.65

Кристаллохимические характеристики соединений CsLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Примечание
Тип α-CsLa[(MoO ₄) _{1,5} (SO ₄) _{0,5}]					
α-La	7,155				Закалка с 900°С
Тип α-RbLa(MoO ₄) ₂					
β-La	6,545		9,596		Закалка с 800°С
α-Pr	6,463		9,423		Закалка с 925°С
Тип CsPr(MoO ₄) ₂					
β-Pr	9,559	5,133	8,248	50	Закалка с 850°С
Nd	9,545	5,116	8,210	90	Закалка с 700°С
Sm	9,536	5,091	8,138	90,72	То же
Eu	9,534	5,083	9,111	91,20	"
Gd	9,534	5,076	8,094	91,27	"
Tb	9,527	5,057	8,030	91,65	"
β-Dy	9,525	5,050	7,995	91,90	"
γ-Ho	9,524	5,039	7,989	91,95	"
γ-Er	9,520	5,030	7,953	91,95	"
γ-Y	9,519	5,019	7,923	91,98	"
Тип β-CsEr[(MoO ₄) _{1,5} (SO ₄) _{0,5}]					
α-Dy	10,752	11,094	10,397	90,42	Закалка с 850°С
β-Ho	10,730	10,988	10,352	90,40	То же
β-Er	10,656	10,980	10,311	90,40	Закалка с 800°С
β-Y	10,702	11,033	10,346	90,45	Закалка с 700°С
Тип α-RbIn(MoO ₄) ₂					
α-Ho	5,869		8,335		Закалка с 970°С
α-Er	5,861		8,331		То же
α-Tm	5,819		8,325		Закалка с 900°С
α-Yb	5,803		8,313		То же
α-Lu	5,780		8,302		Закалка с 700°С

RbLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] (Ln = Sm÷Lu, Y) и CsLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] (Ln = Pr÷Ho, Y) переходят в структурный тип β-KY(WO₄)₂ (табл. 1.66), что объясняется повышением координационных чисел Rb (с 8 или 10 до 12), Cs (с 8 до 12) и молибдена и серы (с 4 до 6) [383].

AgLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] получены для РЗЭ конца ряда от Dy до Lu, включая Y [379]. Рентгенограммы этих соединений отличаются от рентгенограммы шеллита лишь несколькими сверхструктурными линиями.

Сульфатовольфраматы РЗЭ. Двойные сульфатовольфраматы известны для рубидия и цезия с РЗЭ всего ряда, включая Y (табл. 1.67).

Соединения RbLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}]. Полиморфные превращения этих соединений (рис. 1.41) обратимы, скорости превращений различны и зависят от структуры образующейся модификации [385]. RbLa[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] в интервале температур 400–700°С имеет структу-

Таблица 1.66

Кристаллохимические характеристики β-модификаций соединений MLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V/Z, Å ³
Тип β-CsLn[(MoO ₄) _{1,5} (SO ₄) _{0,5}]					
Pr	10,842	10,684	7,876	130,34	173,8
Nd	10,829	10,672	7,858	130,49	172,7
Sm	10,780	10,619	7,806	130,45	170,0
Eu	10,751	10,587	7,775	130,35	168,6
Gd	10,725	10,561	7,741	130,31	167,2
Tb*	10,703	10,560	7,717	130,28	165,9
Dy*	10,681	10,502	7,695	130,26	164,7
Ho*	10,648	10,471	7,663	129,70	164,3
Y*	10,554	10,475	7,606	129,65	161,9
Тип β-RbLn[(MoO ₄) _{1,5} (SO ₄) _{0,5}]					
Sm	10,857	10,561	7,890	131,08	168,3
Gd	10,756	10,488	7,815	130,95	166,5
Tb	10,703	10,455	7,772	130,78	164,6
Dy	10,658	10,404	7,727	130,61	162,6
Y	10,643	10,386	7,716	130,60	161,9
Ho	10,645	10,383	7,714	130,59	161,9
Er	10,636	10,365	7,701	130,56	161,2
Tm	10,638	10,349	7,686	130,52	160,7
Yb	10,622	10,333	7,676	130,45	160,3
Lu	10,616	10,316	7,665	130,45	159,7

* Образцы не однофазны.

Таблица 1.67

Кристаллохимические характеристики RbLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] [385]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, град
1	2	3	4	5
Тип γ-KNd(WO ₄) ₂				
γ-La	10,34	10,93	8,515	133,30
Тип α-RbLn(MoO ₄) ₂				
α-La	6,357		9,631	
α-Pr	6,322		9,517	
Тип β-KY(WO ₄) ₂ *				
β-La	10,86	10,76	7,689	130,60
γ-Pr	10,82	10,67	7,662	130,58
γ-Nd	10,78	10,64	7,658	130,53
β-Sm	10,75	10,56	7,640	130,60
β-Eu	10,72	10,53	7,615	130,52

Таблица 1.67 (окончание)

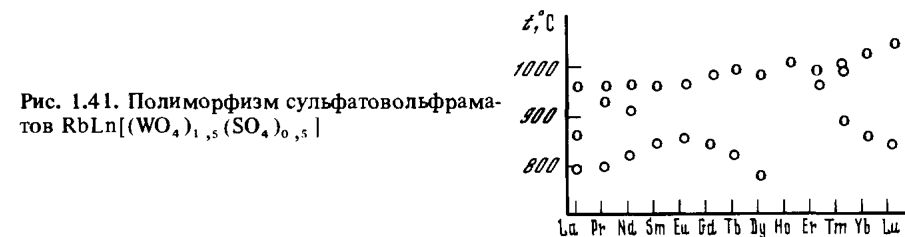
1	2	3	4	5
β -Gd	10,70	10,51	7,603	130,50
β -Tb	10,67	10,48	7,584	130,47
β -Dy	10,65	10,44	7,568	130,53
β -Er	10,64	10,39	7,541	130,66
Тип $KY(MoO_4)_2$				
β -Pr	5,240	18,71	8,207	
β -Nd	5,228	18,72	8,109	
Тип $\alpha-KHo(WO_4)_2$				
α -Nd	18,02	10,55	7,902	94,70
α -Sm	18,04	10,45	7,858	94,72
α -Eu	18,02	10,44	7,854	94,90
α -Gd	17,97	10,39	7,851	95,02
α -Tb	17,99	10,37	7,839	95,05
α -Dy	17,98	10,34	7,824	94,93
α -Ho	18,03	10,31	7,805	95,10
α -Er	17,95	10,30	7,798	95,06
α -Y	18,02	10,30	6,800	95,15
β -Tm	17,99	10,24	7,778	95,15
β -Yb	17,98	10,21	7,762	95,05
β -Lu	17,94	10,20	7,735	95,10
Тип $\gamma-RbYb(WO_4)_2$				
γ -Tm	8,910	10,20	7,881	98,54
γ -Yb	8,896	10,18	7,878	98,50
γ -Lu	8,903	10,15	7,866	98,58
Тип $\alpha-RbIn(WO_4)_2$				
α -Tm	5,930		7,677	
α -Yb	5,922		7,668	
α -Lu	5,894		7,655	

ру γ -KNd(WO₄)₂, от 700 до 740°С образуется фаза с неизвестной структурой, в интервале 740–840°С устойчива β -модификация с ромбической ячейкой, сверхструктурной по отношению к α -RbLa(MoO₄)₂ (удвоение параметра); выше 840°С до температуры разложения (960°С) устойчива α -модификация, изоструктурная α -RbLa(MoO₄)₂ [387]. В этом структурном типе кристаллизуется также α -модификация RbPr[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}].

α -Модификация RbLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] (Ln = Nd÷Er) и β -модификация этих соединений от Tm до Lu имеют структурное родство с α -KHo(WO₄)₂ [388]. Высокотемпературные α -модификации сульфатов вольфрамов рубидия и PЗЭ конца ряда от Tm до Lu изоструктурны α -RbIn(WO₄) [389], а γ -модификации этих соединений имеют структуру типа γ -RbYb(WO₄)₂. [390].

В структурном типе β -KY(WO₄)₂ кристаллизуются низкотемпературные модификации RbLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}] (Ln = Pr÷Er). Соединения празеодима и неодима в узком температурном интервале (795–930 и 825–910°С соответственно) существуют в виде модификации, имеющей структуру типа KY(MoO₄)₂ [391].

Спектроскопическое исследование сульфатомолибдатов и сульфатов вольфрамов щелочных металлов и PЗЭ подтвердило выводы по отношению этих соединений к различным структурным типам [383, 384]. Общим для всех спектров является появление полос поглощения (по сравнению с двойными молибдатами и вольфраматами), относящихся к коле-

Рис. 1.41. Полиморфизм сульфатов вольфрама-тб RbLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}]

баниям SO₄-групп в областях, близких частотам колебаний свободного SO₄-иона.

Соединения CsLn(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5} кристаллизуются в пяти структурных типах (табл. 1.68), причем для PЗЭ от Tb до Lu они весьма гигроскопичны [386]. Под действием высокого давления соединения CsLn[(WO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}], как и MLn[(MoO₄)_{1,5}(SO₄)_{0,5}], переходят в структурный тип β -KY(WO₄)₂ (табл. 1.69) [386].

Хлоридосульфаты PЗЭ. Соединения состава LnSO₄Cl известны для всего ряда PЗЭ. Их получают под действием газообразного HCl при 450–600°С на оксосульфаты PЗЭ Ln₂O₂SO₄ по реакции [166, 167]



PrSO₄Cl был получен также выщелачиванием эвтектической смеси Pr₂(SO₄)₃ и PrCl₃ (80 мол.% PrCl₃) метиловым спиртом [384].

При нагревании на воздухе соединения LnSO₄Cl окисляются с образованием оксосульфатов [167].

Полиядерные комплексные сульфаты PЗЭ сложного состава как по катиону, так и по аниону Ln[Ln(COOCH₃)₃(NH₃)₄](SO₄)₃·nH₂O (n = 2, 5, 9, 11 и 16) были получены из растворов двойных сульфатов PЗЭ с аммонием при взаимодействии их с ацетатом аммония. Они малоустойчивы, кристаллизуются с трудом, легче всего образуются соединения самария. Кристаллы имеют форму гексагональных призм. Они разлагаются при промывке спиртом и высушивании над конц. H₂SO₄. В качестве осушителя использовали Mg(ClO₄)₂ [393].

Хелатные комплексы состава CeLSO₄ и Ce₂L₄(SO₄) были получены с ализарином, пурпурином и хинализарином (HL) [394].

Таблица 1.68

Кристаллохимические характеристики соединений $\text{CsLn}[(\text{WO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$ [386]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Температурный интервал существования, °С
Тип $\gamma\text{-CsYb}(\text{WO}_4)_2$					
$\alpha\text{-Eu}$	9,313	5,222	7,439	95,67	950–1030
$\alpha\text{-Gd}$	9,292	5,212	7,428	95,90	970–1020
$\beta\text{-Tb}$	9,319	5,223	7,374	95,67	310–950
$\beta\text{-Dy}$	9,318	5,213	7,373	95,55	380–945
$\gamma\text{-Ho}$	9,319	5,202	7,352	95,64	400
$\gamma\text{-Er}$	9,315	5,192	7,344	95,80	400
$\gamma\text{-Tm}$	9,315	5,171	7,327	96,00	430
$\gamma\text{-Yb}$	9,321	5,156	7,317	95,80	475
$\gamma\text{-Lu}$	9,315	5,140	7,303	95,87	520
$\gamma\text{-Y}$	9,321	5,193	7,337	95,75	430
Тип $\beta\text{-CsPr}(\text{WO}_4)_2$ [392]					
$\beta\text{-Pr}$	9,163	7,516	5,349	91,80	305
$\beta\text{-Nd}$	9,139	7,513	5,323	91,60	320
$\beta\text{-Sm}$	9,171	7,479	5,246	91,80	320
$\gamma\text{-Eu}$	9,162	7,451	5,252	91,50	325
$\gamma\text{-Gd}$	9,094	7,436	5,231	91,40	310
Тип $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$					
$\beta\text{-Er}$	9,100	5,599	7,881		300–855
Тип $\text{RbLn}(\text{WO}_4)_2$					
$\alpha\text{-Er}$	5,970		8,407		885–1035
$\alpha\text{-Y}$	5,921		8,401		835–1080
$\alpha\text{-Tm}$	5,900		8,314		875–1060
$\alpha\text{-Yb}$	5,898		8,239		820–1090
$\alpha\text{-Lu}$	5,920		8,208		740–1095
Тип $\alpha\text{-RbLa}(\text{MoO}_4)_2$					
$\gamma\text{-La}$	6,551		9,636		740–1095

Таблица 1.69

Кристаллохимические характеристики β -модификаций $\text{MLn}(\text{WO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}$ [385, 386]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, град
1	2	3	4	5
Тип $\text{RbLn}[(\text{WO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$				
Y	10,64	10,41	7,554	130,54
Tm	10,63	10,36	7,735	130,54
Yb	10,62	10,33	7,517	130,53
Lu	10,62	10,32	7,508	130,50

Таблица 1.69 (окончание)

1	2	3	4	5
Тип $\text{CsLn}[(\text{WO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}]$				
La	10,947	10,879	7,736	130,20
Pr	10,920	10,777	7,742	130,45
Nd	10,829	10,767	7,688	130,20
Sm	10,810	10,699	7,670	130,13
Eu	10,775	10,681	7,655	130,30
Gd	10,768	10,647	7,648	130,30
Tb	10,762	10,612	7,635	130,35
Dy	10,755	10,582	7,623	130,33
Ho	10,741	10,555	7,607	130,30
Y	10,724	10,548	7,582	130,35
Er	10,723	10,529	7,592	130,30
Tm	10,693	10,580	7,540	130,17
Yb	10,709	10,460	7,554	130,32
Lu	10,697	10,433	7,538	130,25

1.10. Аддукты сульфатов и этилсульфаты РЗЭ

Соединения состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{L}$ известны лишь с аммиаком и карбамидом. Для сульфатов РЗЭ они не типичны.

Аммиакаты сульфатов РЗЭ образуются из безводных сульфатов, которые легко поглощают аммиак. Количество присоединенных молей NH_3 зависит от давления аммиака и степени кристалличности образцов. Аммиакаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{NH}_3$ получены для РЗЭ начала ряда (La, Pr, Nd). Из кристаллических $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, прокаленных на воздухе при 600°C в течение 3 ч, были получены $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$ (под давлением NH_3 200 мм рт. ст.) и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (под давлением NH_3 600 мм рт. ст.). При использовании аморфных образцов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, полученных обезвоживанием гидратов при $220\text{--}275^\circ\text{C}$, образуются $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (давление NH_3 10^{-3} мм рт. ст.) и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{NH}_3$ (давление NH_3 600 мм рт. ст.). Молекулы NH_3 удерживаются в соединении либо за счет сорбционных сил, либо образуют несимметричные водородные связи типа $\text{SO}_4^{2-} \dots \text{H}_3\text{N}$ и находятся во внешней сфере РЗЭ [395].

Аддукты сульфатов РЗЭ. Соединения типа $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{L}$ характерны для систем $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ и образуются с сульфатами РЗЭ всего ряда, включая Sc и Y. Количество присоединенных молекул карбамида определяется природой РЗЭ и концентрацией карбамида. Обычно они выделяются в безводном состоянии, лишь соединения скандия и церия с соотношением $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{:CO}(\text{NH}_2)_2 = 1\text{:}2$ кристаллизуются в виде гидратов: $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [55, 56] и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [396].

В табл. 1.70 приводятся области существования аддуктов сульфатов РЗЭ с мочевиной в системах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 30°C . Для сульфатов некоторых РЗЭ (Sc [55], La [58], Nd [61], Dy [64], Tm [64],

Таблица 1.70

Области существования $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m \text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
в системах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°С

Ln	m	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, мас. %	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, мас. %	Литература
Sc	2*1	30,51–12,61	1,14–16,74	[56]
	5	12,61–25,43	16,74–46,36	
	10	25,43–16,11	46,36–59,51	
Y*2	4	32,81–32,69	36,58–47,50	[57]
	La*3	2	13,07–27,35	
Ce*3	10	14,48–20,50	42,38–52,55	[59]
	1	18,64–23,83	4,50–37,48	
Pr	10	20,50–14,19	38,50–50,44	[59]
	2	12,12–25,63	5,30–39,72	
Nd	6	25,63–17,82	39,72–54,80	[60]
	2	9,13–27,98	5,97–40,03	
Sm	10	27,98–17,74	40,03–52,83	[60]
	7	36,44–26,21	33,08–50,47	
Eu	8	36,78–26,15	31,08–47,01	[62]
	8	37,41–28,07	35,58–51,97	
Gd	8	37,19–27,25	34,13–47,68	[63]
	8	37,19–27,25	34,13–47,68	
Tb	7	38,18–30,88	33,45–47,40	[24]
	6	39,26–32,33	34,96–50,02	
Ho	6	36,19–29,62	29,92–50,88	[65]
	6	36,19–29,62	29,92–50,88	
Tm	6	37,39–25,64	25,03–50,71	[24]
	6	37,39–25,64	25,03–50,71	

*1 Соединение содержит 4H₂O, растворяется в воде конгруэнтно. *2 При 0°С.

*3 При 15°С.

Yb [66] эти системы изучены также при 0 и 15°С и выявлено, что снижение температуры приводит к уменьшению концентрационной области существования аддукта, за исключением скандия, для которого наблюдается обратная зависимость. Помимо соединений, состав которых представлен в табл. 1.70, из водных растворов были получены $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [67].

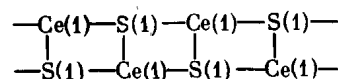
Все аддукты сульфатов РЗЭ с карбамидом, за исключением $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворяются в воде инконгруэнтно. Сведения о строении этих соединений весьма ограничены и относятся к отдельным их представителям.

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами гексагональной ячейки $a = 19,19 \text{ \AA}$; $c = 8,25 \text{ \AA}$; пр. гр. $D_{3d} - \bar{3}m$ [63].

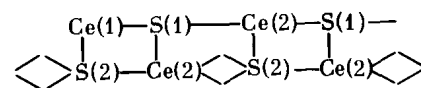
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и изоструктурные ему соединения с лантаном и неодимом [397] кристаллизуются в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки в случае соединения церия $a = 10,59 \text{ \AA}$; $b = 12,84 \text{ \AA}$; $c = 14,61 \text{ \AA}$; $\alpha = 89,8^\circ$, $\beta = 111^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; пр. гр. $P\bar{1}$ [398].

Кристаллическая структура решена для соединения церия состава $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [396]. Параметры триклинной ячейки: $a = 11,097(5) \text{ \AA}$; $b = 13,409(6) \text{ \AA}$; $c = 6,830(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 85,50(4)^\circ$, $\beta =$

$= 92,23(4)^\circ$, $\gamma = 104,98(4)^\circ$; $Z = 2$. Основу структуры составляют сульфатно-цериевые колонки, вытянутые вдоль оси c . В поперечном сечении каждая колонка имеет три ребра жесткости, расположенные зигзагообразно в виде Z . Центральное ребро построено из атомов Ce(1) и групп SO_4 (S(1)) в виде ленты:



Примыкающие ребра построены аналогичным образом из чередующихся атомов Ce(1) и Ce(2) и групп S(1) и S(2):



Группы S(3) примыкают к боковым ребрам. Сульфатные группы играют в структуре разную роль: S(1) — четырехсторонне-мостиковая, S₂ — тетраэдратная трехмостиково-циклическая, S(3) — бидентатно-циклическая.

Сходные по строению лантанид-сульфатные колонки можно выделить и во многих других сульфатах РЗЭ, однако они обычно сшиваются в слоистые или трехмерные каркасы. Относительно крупные молекулы карбамида, входя в координационную сферу церия, образуют своеобразные "крылья", раздвигающие колонки и препятствующие их срастанию в каркас.

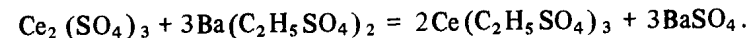
Координационное число (к.ч.) атомов Ce(1) и Ce(2) равно 8. Полиэдр Ce(1) имеет форму, близкую к двухшапочной тригональной призме. В одном из треугольных оснований призмы расположены O(11), O(13) и O(23), в другом (соответственно по параллельным ребрам) O(1) (карбамид), H₂O(2) и O(12). Две боковые грани призмы центрируют молекулы воды, H₂O(1) и H₂O(3).

Полиэдр Ce(2) имеет неправильную форму, по общей конфигурации приближающуюся к додекаэдру Хорда. В четырехреберных вершинах типа A додекаэдра размещаются O(21), O(22), O(33) и O(2) (карбамид), в пятиреберных вершинах типа B — O(14), O(24), O(34) и O(4) (H₂O(4)).

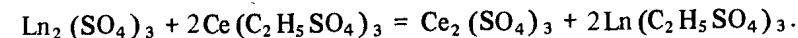
Связи Ce—лиганд в обоих полиэдрах неравноценны: в обоих случаях связь Ce—O (карбамид) значительно короче всех остальных (расстояния Ce(1)—O(1) и Ce(2)—O(2) лежат в интервале 2,33–2,34 Å при среднем расстоянии Ce—лиганд 2,47 Å). По-видимому, раствор сульфатов РЗЭ представляет собой среду, выгодную для захвата молекул карбамида, которые образуют с РЗЭ (по крайней мере Ce-группы) связи, более прочные, чем сульфатные ионы [396].

Ацидокомплексы с ε-капролактамом. В среде 8%-ной HCl получено соединение $\text{K}_6\text{Ce}(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{L}$ (L — ε-капролактан $(\text{CH}_2)_5\text{CONH}$) [399].

Этилсульфаты РЗЭ были получены для церия по реакции

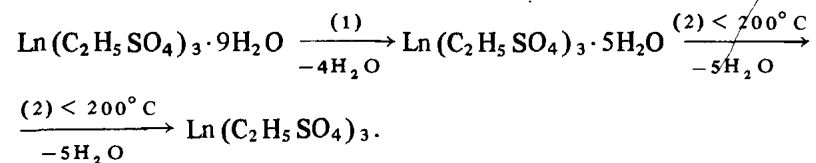


Реагенты берутся в стехиометрических количествах. Этилсульфаты остальных РЗЭ синтезируются по обменной реакции



Этилсульфаты РЗЭ выделяются из раствора в виде нонагидратов соединений $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [248].

При нагревании соединения претерпевают двухстадийный процесс дегидратации по схеме



Энергия активации стадии дегидратации равна ~ 12 ккал/моль [248].

$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде дигексагонально-бипирамидальных кристаллов с отношением осей $a:c = 1:0,5061$ [93].

$\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ относится к гексагональной сингонии, $a:c = 1:0,5014$. Кристаллы имеют форму иголок (длина несколько миллиметров).

Наблюдаемые формы (1010), (1011), (1121), (1120). Кристаллы одноосные, двупреломление отрицательное: $d_{\text{изм}} = 1,923$ г/см³ [53]. Соединение устойчиво на воздухе. Этилсульфаты РЗЭ были использованы для изучения сверхтонкой структуры изотопов РЗЭ [207].

Дибромбензилсульфат европия $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с отношением осей: $a:b:c = 0,5973:1:0,3815$, $\beta = 103^\circ 10'$ [93].

1.11. Сульфаты церия (IV)

Сульфаты церия (IV) в значительной степени проявляют сходство с аналогичными соединениями циркония, гафния, ванадия (IV).

Гидраты сульфатов церия (IV)

Из водных растворов сульфат церия (IV) выделен в виде двух гидратов $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 4$ и 8. Тетрагидрат получен при самопроизвольном испарении раствора сульфата церия (IV), содержащего минимальное количество H_2SO_4 , необходимой для предотвращения гидролиза [374, 375]. Он образуется в системе $\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур $25\text{--}150^\circ\text{C}$ (табл. 1.71) [400], а также в гидротермальных условиях [400a].

Таблица 1.71

Условия синтеза и растворимость $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ [400, 401]

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация в растворе, мас. %		$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация в растворе, мас. %	
	CeO_2	SO_3		CeO_2	SO_3
25	7,82–1,00	14,83–56,77	100	2,16–0,38	27,24–46,95
50	4,76–0,54	17,48–53,76	125	2,68–0,87	28,49–43,43
75	4,83–0,66	18,68–52,02	150	4,72–2,72	31,84–36,91

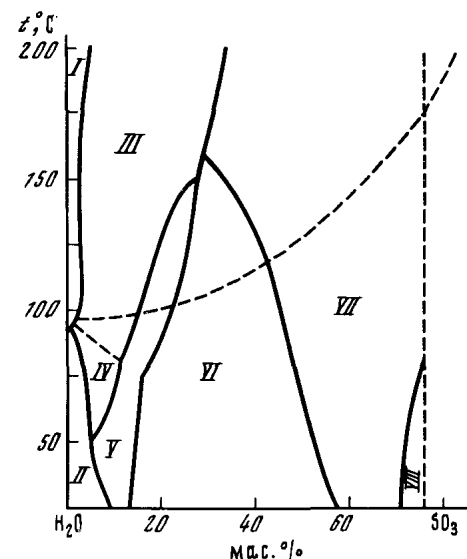


Рис. 1.42. Проекция политермы растворимости системы $\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ на грань $\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O--}t$

I – поле кристаллизации $3\text{CeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; II – $4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; V – $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; VI – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; VII – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; VIII – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ был получен двумя методами: при взаимодействии водной суспензии гидроксида церия с серной кислотой ($\leq 50\text{--}60^\circ\text{C}$) и кристаллизацией из насыщенного водного раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, подкисленного H_2SO_4 (до 2–5%) в процессе упаривания при 20°C . Кристаллы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ неустойчивы на воздухе, при хранении теряют четыре молекулы воды и переходят в $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [401].

Взаимодействие увлажненных CeO_2 или $\text{Ce}(\text{OH})_4$ с серной кислотой (1:5) приводит к образованию $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; при перекристаллизации этого соединения из слабокислых растворов выделяются соединения состава $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 20$ и 24 [402, 403].

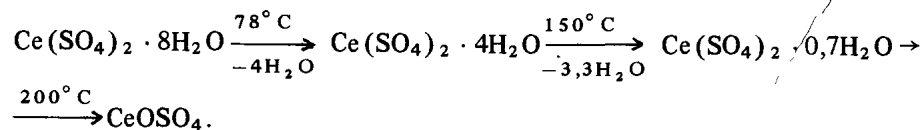
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ диморфен. Обе формы кристаллизуются в ромбической сингонии. Для одной из них отношение $a:b:c = 0,71:1:0,46$, пр. гр. $Fddd$, она изоморфна аналогичным соединениям Zr, Th, U [404]. Другая имеет слоистую структуру, пр. гр. $Pnma$, $a = 14,5994\text{\AA}$, $b = 11,0064\text{\AA}$, $c = 5,6601\text{\AA}$; $Z = 4$; к. ч. Ce равно 8, полиэдр – квадратная антипризма из четырех атомов O (H_2O) и четырех атомов O (SO_4) [400a].

Растворимость $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ невелика, с повышением температуры она возрастает, а область кристаллизации сульфата уменьшается (рис. 1.42). Повышение концентрации серной кислоты в жидкой фазе вызывает уменьшение растворимости на участках кристаллизации средних солей [401].

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует смешанные кристаллы с аналогичными соединениями циркония и тория. В их структуре на один атом M ($M = \text{Zr}, \text{Th}$) приходится четыре мостиковые группировки SO_4 и 4 молекулы H_2O .

Для $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ определены оптические характеристики ($N_g = 1,567$, $N_p = 1,561$) и плотность при 25°C ($2,430$ г/см³) [401].

Соединение $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется в несколько стадий, полное удаление воды сопровождается гидролизом:



Основные сульфаты церия (IV)

Для сульфата церия (IV) характерно образование основных соединений состава: $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CeOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CeO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $8\text{CeO}_2 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $8\text{CeO}_2 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и ряд других. Из них многие были получены препаративным путем из растворов среднего сульфата церия. Синтез $\text{CeOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осуществлялся путем нагревания раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в 1M H_2SO_4 в запаянной стеклянной трубке при 200°C в течение 1 нед.; он часто загрязнен очень мелкими кристаллами другой фазы, $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$.

В системе $\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ в широком интервале температур ($25\text{--}200^\circ\text{C}$) образуется шесть основных сульфатов Ce (IV) (табл. 1.72). Равновесие достигается в течение 12–20 сут. Основные сульфаты Ce (IV) кристаллизуются из растворов, содержащих относительно малые количества серной кислоты; с увеличением температуры область кристаллизации этих солей значительно расширяется. Повышение температуры способствует кристаллизации более основных сульфатов.

В четырех системах $\text{M}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) установлено образование ряда основных сульфатов: $\text{CeOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также двойного основного сульфата калия–церия $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CeOSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося в интервале температур $50\text{--}150^\circ\text{C}$ при следующих концентрациях SO_3 :

$t, ^\circ\text{C}$	50	100	150
$[\text{SO}_3], \text{мас.}\%$	2,0–9,0	12,0–17,0	17,0–25,0

Кристаллы основного сульфата Ce (IV) $\text{CeOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют форму столбиков длиной 0,05–0,5 мм. Они окрашены в желтый цвет, относятся к ромбической сингонии, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 11,987\text{\AA}$, $b = 8,272\text{\AA}$, $c = 4,331\text{\AA}$; $V = 429,1\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $d_{\text{изм}} = 4,182$. Церий находится в полиэдре, образованном из восьми атомов O. Атомы Ce расположены зигзагообразно, ряды параллельны оси с укороченными расстояниями Ce–Ce (3,58\text{\AA}). В рядах они соединены ионами O^{2-} – каждый из которых находится в контакте с тремя атомами Ce. Сформированные $(\text{CeO}^{2+})_n$ -ленты соединены между собой посредством SO_4 и молекул H_2O (рис. 1.43) [407]. Структура $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$ состоит из изолированных групп $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{12+}$, соединенных ионами SO_4^{2-} ; к. ч. Ce равно 8, полиэдр – искаженная архимедова антипризма ($a = 10,661\text{\AA}$, $c = 10,288\text{\AA}$; $Z = 2$) [407a]. Структура $\text{Ce}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ также содержит дискретные ионы $\text{Ce}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^{6+}$, в которых Ce соединены двойными OH-мостиками. Они связаны ионами SO_4^{2-} в трехмерную сетку; к. ч. Ce равно 8, полиэдр – искаженный додекаэдр (пр. гр. $A2/a$, $a = 15,583\text{\AA}$, $b = 13,448\text{\AA}$, $c = 6,748\text{\AA}$, $\gamma = 95,39^\circ$; $Z = 4$) [407b].

Таблица 1.72

Синтез основных сульфатов Ce (IV)

Соединение	Система	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание в растворе, мас.%		Литература
			CeO_2	SO_3	
$6\text{CeO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	25	0,90–4,25	0,27–5,10	[400, 405]
		50	0,18–4,92	0,26–5,79	
$4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	75	0,08–3,90	0,23–5,06	[405, 406]
		50	0,95–1,48	3,73–4,90	
$2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	75	0,70–1,11	1,48–4,00	[406]
	$\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	50	0,18–0,45	1,63–4,76	[400]
		25	6,24–6,96	6,87–13,72	[400]
		50	3,23–5,00	6,10–16,67	[400]
$2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	75	2,45–3,40	12,02–16,36	[400]
		100	2,18–2,23	19,29–22,10	[400]
		125	1,92–2,10	21,04–27,38	[401]
		100	3,43–3,53	6,10–23,02	[406]
		150	2,70–3,19	28,76–33,70	[406]
$\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	75	2,57–2,13	6,87–10,60	[400]
	$\text{K}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	150	0,09–0,25	5,78–11,83	[406]
	$\text{Na}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	150	0,05–0,08	4,16–8,83	[406]
	$\text{Rb}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	150	0,11–0,37	6,68–14,78	[406]
	$\text{Cs}_2\text{O--CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	100	0,30–1,80	3,21–6,80	[406]
$\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	100	0,13–0,21	4,83–9,69	[400, 401]
		100	0,91–0,56	3,86–14,10	[401]
		125	0,56–0,83	4,05–19,78	[401]
		150	0,18–3,72	4,99–31,30	[401]
		175	0,14–2,16	8,70–32,33	[401]
		200	1,28–2,86	8,71–32,56	[401]
$3\text{CeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$	100	0,10–1,35	0,21–2,53	[400–401]
		125	0,10–0,40	0,34–2,98	[401]
		150	0,00–0,10	0,22–3,04	[401]
		175	0,86	5,27	[401]
		200	0,79	5,75	[401]

CeOSO₄ · H₂O очень слабо растворим в воде, растворяется в конц. H₂SO₄ [378]. Повышение температуры понижает растворимость основных сульфатов Ce(IV). Увеличение концентрации серной кислоты в жидкой фазе заметно повышает их растворимость (см. рис. 1.42) [400].

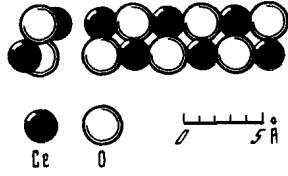


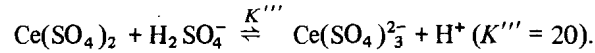
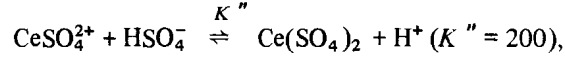
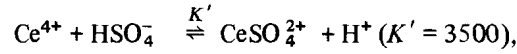
Рис. 1.43. Ленты (CeO²⁺)_n в структуре CeOSO₄ · H₂O

В области pH 0,55–0,82 образуется смешанный гидроксокомплекс Ce(OH)SO₄⁺, константа образования которого β₁₁⁺ = [CeOHSO₄⁺] [H⁺] / [Ce⁴⁺] [SO₄²⁻] = 6,2 · 10⁴ [408].

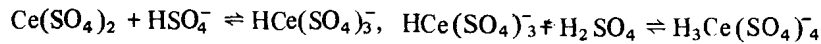
Сульфатные комплексы

В сернокислых растворах Ce(IV) существуют комплексы CeSO₄²⁺, Ce(SO₄)₂, Ce(SO₄)₃²⁻ и Ce(SO₄)₄⁴⁻. Образование этих комплексов установлено методами ЭДС [408, 409], электромиграции [410] и на основании изучения спектральных характеристик [411–413]. При концентрации Ce(IV) до 10⁻² M существует комплекс CeSO₄²⁺, с повышением концентрации появляются анионные комплексы. В концентрированной серной кислоте образуется H₄Ce(SO₄)₄, продукт его гидролиза H₄[CeO_x(SO₄)_{4-x}].

В зависимости от концентрации H₂SO₄ взаимодействие идет по реакции (25° C и μ = 2) [410]:



В состав образующихся комплексов не входят ни H⁺, ни OH⁻ ([H⁺] < 1). Возможно, что в более концентрированных растворах H₂SO₄ существуют и протонированные комплексы. На основании изучения спектров поглощения предполагается [413], что в интервале концентраций H₂SO₄ от 0,1 до 17,6 M образуются три комплекса:



Каждый комплекс характеризуется собственным молярным коэффициентом погашения.

В ацидокомплексах церий(IV) сохраняет постоянное координационное число, равное 8. Это справедливо в предположении, что ацидозаместители могут занимать различное число координационных мест (1 и 2). Неравноценный характер связей молекул H₂O в комплексах выявлен при изучении процесса их дегидратации. Например, из Ce(SO₄)₂ · 8H₂O 4 молекулы H₂O удаляются до 70° C, оставшиеся 4 молекулы – до 200° C.

Таблица 1.73

Состав и кристаллооптические характеристики двойных сульфатов церия (IV)

Соединение	CeO ₂ :SO ₃	d ₂₀ ⁴ , г/см ³	N _p	N _m	N _g	Литература
Cs ₂ [Ce ₂ (SO ₄) ₅ (H ₂ O) ₆] · 2H ₂ O	1:2,5	3,065	1,650		1,698	[417]
Na ₂ [Ce(SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂] · H ₂ O	1:3	3,382	1,612		1,726	[418, с. 359; 419]
Rb ₂ [Ce(SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂]	1:3	3,474	1,602	1,616	1,638	[418, 419]
Cs ₂ [Ce(SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂]	1:3					[406, 418, 419]
(NH ₄) ₆ [Ce ₂ (SO ₄) ₇ (H ₂ O) ₂]	1:3,5	2,284	1,570	1,584	1,606	[417]
(NH ₄) ₆ [Ce ₂ (SO ₄) ₇] · 3H ₂ O	1:3,5	2,748	1,549	1,557	1,594	[4, 420]
(NH ₄) ₄ [Ce(SO ₄) ₄] · 2H ₂ O	1:4	2,730	1,552	1,561	1,591	[4, 406, 421]
K ₄ [Ce(SO ₄) ₄] · 2H ₂ O	1:4	3,226	1,552	1,564	1,591	[4, 406, 421]
K ₄ [Ce(SO ₄) ₄] · 3H ₂ O	1:4	2,105	1,540		1,579	[406, 428, 421]
Rb ₄ [Ce(SO ₄) ₄] · 2H ₂ O	1:4					[417]
(NH ₄) ₆ [Ce(SO ₄) ₅] · 3H ₂ O	1:5					[406]
Na ₂ [Ce(SO ₄) ₃] · H ₂ O	1:3		1,637		1,737	[406]
K ₂ [Ce(SO ₄) ₃] · H ₂ O	1:3		1,590	1,630	1,620	[406, 421]
Cs ₄ [Ce ₂ (SO ₄) ₆] · 14 H ₂ O	1:2,7		1,670		1,790	[406, 421]
Cs ₂ [Ce(SO ₄) ₃ (H ₂ O)]	1:3	3,219	1,555	1,567	1,594	[406, 420, 421]
Pb ₄ [Ce(SO ₄) ₄] · 3H ₂ O	1:4	1,985	1,531		1,570	[406, 421]
(NH ₄) ₅ [Ce(SO ₄) ₆] · 5H ₂ O	1:6					[406, 421]

Примечание. Кристаллооптические характеристики двойных сульфатов церия (IV) взяты из работ [406, 421, 422].

Кристаллохимические характеристики двойных сульфатов Ce(IV) [406, 421]

Соединение	a, Å	b, Å
$K_2Ce(SO_4)_3 \cdot H_2O$	20,625(5)	7,073(2)
$K_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	12,443(3)	11,083(2)
$Rb_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	12,7	11,5
$Cs_2Ce(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	9,66(1)	5,470(6)
$Cs_4Ce(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$	9,6	5,5
$Cs_2Ce_2(SO_4)_5 \cdot H_2O$	9,68(1)	5,426(9)
$Cs_2Ce(SO_4)_3 \cdot H_2O$	9,68	16,9
$Cs_2Ce(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	9,64	5,5

Атомы O, находясь в вершинах тетраэдра иона SO_4^{2-} , могут, вероятно, осуществлять координацию в полисульфатных комплексах Ce(IV) как по ребру (тогда ион SO_4^{2-} бидентатный), так и по одной из вершин тетраэдра (ион SO_4^{2-} монидентатный). Однако это только предположение, так как данных о неравноценности связи ионов SO_4^{2-} нет.

Существование соединений типа $M_{2n}^I - 4 [Ce(SO_4)_n]$ с n до 6 позволяет предположить образование ионов $Ce(SO_4)_n^{4-2n}$ с n до 6 [414]; пока известны комплексы с $n = 1 \div 4$.

При взаимодействии Ce(IV) с H_2SO_4 в присутствии ионов брома или хлора допускается возможность возникновения смешанных по аниону комплексов состава: $Ce(SO_4)_2 Br_2^-$, $Ce(SO_4)_2 Br^-$, $Ce(SO_4)_2 BrCl^{2-}$ [415]. В случае взаимодействия концентрированных растворов $AgNO_3$ и $Ce(SO_4)_2$ и последующего нагревания выпадают призматические оранжевые кристаллы $Ce(SO_4)_2 \cdot 6Ag_2SO_4 \cdot 2H_2O$, которые в воде на холоду не растворяются, а при повышенной температуре разлагаются [413].

Сведения о двойных сульфатах Ce(IV) весьма ограничены [416]. В основном они относятся к получению этих соединений. Их синтез осуществляется по однотипным методикам, основанным на взаимодействии насыщенных водных растворов сульфатов Ce^{4+} и M^+ , которые подкисляют некоторым количеством серной кислоты и реакционную смесь затем упаривают. Обычно раствор M_2SO_4 вводят в серноокислый раствор церия. На первой стадии кристаллизации из растворов обычно выделяются соединения состава $M_4Ce(SO_4)_4 \cdot n H_2O$. Например, при синтезе соединений с аммонием сначала осаждаются мелкие желтые кристаллы $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, а затем крупные рубиново-красные кристаллы $(NH_4)_6Ce_2(SO_4)_7 \cdot 3H_2O$. Соединение $Na_4Ce(SO_4)_4$ получено из смеси растворов сульфата натрия, насыщенного на холоду, и сульфата церия, нагретого на водяной бане. В табл. 1.73 приведен состав известных двойных сульфатов Ce(IV) со щелочными металлами и аммонием.

Подобного же типа соединение было получено с пиридином $Ce(SO_4)_2 \cdot 6C_5H_7N \cdot 4H_2SO_4 \cdot 17H_2O$ [225]. Аддукты с ϵ -капролактамом $(CH_2)_5CONH(L)$ известны для двойного сульфата церия(IV) с калием.

c, Å	β , град	Пр.гр	Z	$d_{изм}$, г/см ³
17,856(4)	112,73(1)	Cm	8	2,94
14,090(4)	113,05(1)	$P2_1/c$	4	2,80
14,0	111	$P2_1/c$		
11,120(1)		$P2_122$	2	3,94
24,40		$P2_122$	1	2,49
38,39(2)	101,14(1)	$P2_1/c$	4	3,90
8,42	113	$P2_1/a$		
11,13		$P2_122$		

Они образуются в среде серной или соляной кислоты. В зависимости от концентрации реагентов и кислоты выделены комплексы различного состава: $K_4Ce^{IV}(SO_4)_4 \cdot (CH_2)_5CONH$ (8% H_2SO_4); $K_8Ce^{IV}(SO_4)_6 \cdot 2L$ (4% H_2SO_4) [399].

Соединения $K_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ и $Rb_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ изоструктурны. Двойной сульфат с калием состава $K_2Ce(SO_4)_3 \cdot H_2O$ относится к нецентросимметричным кристаллам и обладает эффектом оптической нелинейности. Кристаллохимические характеристики двойных сульфатов Ce(IV) приведены в табл. 1.74.

На основании характера изменения спектров по ряду сульфатных комплексов церия и их аналогии со спектрами соединений Th(IV) и Zr(IV) с известной структурой сделан вывод о мостиковом строении сульфатов Ce(IV). Формулы их можно представить в следующем виде: $\{ [Ce\mu-(SO_4)_2 \cdot (H_2O)_4]_n \}$; $\{ M_2 [Ce\mu-(SO_4)_2 \lambda-SO_4 (H_2O)_2]_n \}$; $\{ M_4 [Ce\mu-(SO_4)_2 \lambda-SO_4 \cdot (SO_4) (H_2O)_2]_n \}$; $\{ M_6 [Ce\mu-(SO_4)_2 \lambda-SO_4 (SO_4)_2 \cdot (H_2O)_2]_n \}$; $\{ M_8 [Ce\mu-(SO_4)_2 \lambda-SO_4 (SO_4)_3 (H_2O)_2]_n \}$ ($\mu-SO_4$ — мостиковая, $\lambda-SO_4$ — циклическая бидентатная, SO_4 — монидентатная сульфатогруппы) [416].

Оптические характеристики двойных сульфатов церия(IV) приведены в табл. 1.73. Плотность соединений понижается с увеличением числа сульфатогрупп во внутренней сфере и увеличением числа молекул воды при постоянном числе сульфатогрупп во внутренней сфере. Константы образования комплекса $Ce(SO_4)_2 K_2 = [Ce(SO_4)_2 [H^+]] / [CeSO_4^{2+}] [HSO_4^-]$ измерены при 15, 20 и 25° С [422]:

t, °C	15	20	25
K_2	190	170	150

Эти величины близки к значению $K_2 = 200$, полученному в работе [408].

Из температурной зависимости константы вычислены: $\Delta H^\circ = -3,8$ ккал/моль и $\Delta S^\circ = -3,9$ э.е. Значения свободной энергии образования ($-F_{обр}$, ккал/моль) комплексов $CeSO_4^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$ и $Ce(SO_4)_3^{2-}$ по реакции $Ce(SO_4)_n^{4-2n} + HSO_4^- \rightleftharpoons Ce(SO_4)_n^{2-2n} + H^+$ (2,00 М $HClO_4$) равны 4,33; 3,14 и 1,77 соответственно [408].

Дегидратация двойных сульфатов церия (IV) [423]

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Количество удаленных молекул H_2O
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	136	1,9
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	90	0,8
	136	2,7
$\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170	1,6
$\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	156	1,0
	196	2,7
$\text{K}_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140	2,1
$\text{K}_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136	2,0
	220	2,8
$(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	152	2,0
$\text{Na}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150	1,9
$\text{K}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170	2,3
$\text{K}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	182	2,9
$(\text{NH}_4)_6[\text{Ce}(\text{SO}_4)_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	116	2,6
$(\text{NH}_4)_8[\text{Ce}(\text{SO}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	118	2,6

В процессе термического разложения сульфатоцерия сначала удаляется вода (до 140°C), затем происходит разложение двойного сульфата церия (IV) до CeOSO_4 ($200\text{--}300^\circ\text{C}$). Дегидратация аквасульфатных комплексов церия (IV) сопровождается гидролизом соединений и образованием гироксокомплексов (табл. 1.75).

Безводные сульфаты церия (IV)

Безводный сульфат церия (IV) получают взаимодействием измельченного CeO_2 с избытком H_2SO_4 при нагревании до кипения, причем CeO_2 , не растворяясь, переходит в кристаллический сульфат.

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета, относится к ромбической сингонии, пр. гр. $Pbca$, $a = 9,325(4)\text{ \AA}$, $b = 8,891(4)\text{ \AA}$, $c = 13,39(4)\text{ \AA}$; $Z = 8$ [424, 424a].

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ гигроскопичен, на воздухе превращается в кристаллогидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Разложение заметно уже при 300°C , а при 500°C давление над $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ достигает 1 атм [4]. Взаимодействие $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с H_2S ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) ведет к образованию $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, в то время как $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ при таких же условиях превращается в $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$ [425].

Для безводного сульфата $\text{Ce}(\text{IV})$ характерно образование двойных сульфатов состава $\text{M}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [421, 426], $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ [427] и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [59]. Такие соединения были получены в качестве донных фаз в системах $\text{M}_2\text{SO}_4\text{--Ce}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{--}100^\circ\text{C}$ [59].

Сведения о строении относятся только к $\text{M}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Их кристаллы имеют форму дисков, окрашены в желтый цвет и кристаллизуются в моноклинной сингонии. Ниже представлены параметры их элементарных ячеек и кристалло-оптические характеристики: для $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ $a = 9,39\text{ \AA}$; $b = 16,6\text{ \AA}$; $c = 7,56\text{ \AA}$; $\beta = 114^\circ$; $N_g = 1,75(1)$; $N_p = 1,67(1)$; для $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ $a = 9,68\text{ \AA}$; $b = 16,9\text{ \AA}$; $c = 8,42\text{ \AA}$; $\beta = 113^\circ$; $N_g = 1,706$; $N_p = 1,706$; $N_m = 1,706$ [421, 426].

Сведения о строении $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ ограничиваются данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре этого соединения наблюдается набор частот, характерных для искаженных вследствие координации SO_4 -групп (cm^{-1}): $1160, 1130, 1115$ (ν_3); 1003 (ν_1); $643, 603$ (ν_4) и $460, 430$ (ν_2). Помимо этого, проявляются колебания по связи C--N ($553, 503\text{ cm}^{-1}$), NH - и NH_2 -групп ($3350\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$).

Соединения $\text{M}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ при повышении температуры в интервале температур $470\text{--}900^\circ\text{C}$ теряют SO_3 с образованием основных сульфатов вероятного состава $\text{M}_2\text{CeO}(\text{SO}_4)_2$ [426].

1.12. Применение

Сульфаты РЗЭ широко применялись и используются в настоящее время в технологии переработки редкоземельного сырья на различных ее стадиях. Серная кислота служит вскрывающим агентом минерального сырья и производственных отходов, которые являются источником получения РЗЭ.

Сернокислые водные растворы и сульфаты РЗЭ нашли применение в методах разделения РЗЭ. В частности, двойные сульфаты используются для разделения на Ce - и Y -подгруппы [4]. При осаждении K -сульфатов скандий концентрируется в осадке вместе с Ce -подгруппой, при использовании в качестве осадителя сульфата натрия скандий следует за элементами Y -подгруппы [428, с. 740]. Осаждение сульфатом натрия не приводит к хорошему разделению индивидуальных РЗЭ, но очень эффективно для приготовления концентратов РЗЭ с целью их дальнейшего разделения [429].

Коэффициент распределения РЗЭ при осаждении двойных сульфатов в процессах переработки редкоземельного сырья увеличивается с возрастанием порядкового номера Ln. Кристаллизацией двойных сульфатов РЗЭ с калием и аммонием можно сконцентрировать в растворе элементы с порядковым номером, большим, чем у Sm , а применение сульфата натрия способствует концентрированию в растворе только элементов, стоящих в ряду правее европия [430].

Очистка препаратов РЗЭ от примесей Cl^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} осуществляется осаждением двойных сульфатов с натрием и промывкой осадка горячим раствором серной кислоты [431]. В частности, процесс осаждения двойного сульфата церия с натрием из горячих растворов используется для извлечения технической CeO_2 из отработанного полирита [432].

Для эффективной очистки препаратов РЗЭ от примесей железа и марганца с успехом использовали перекристаллизацию сульфатов из подкисленных растворов. Марганец отделяется практически полностью после первой перекристаллизации, а для очистки от железа достаточно двух-трех перекристаллизаций [433].

Для увеличения эффективности разделения РЗЭ и получения концентратов иттрия предложено осаждение вестит сульфатом натрия в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты [434, 435], сульфаминовой кислоты [436].

При фракционированном осаждении двойных сульфатов РЗЭ с таллием получены фракции, содержащие почти чистые лантан и церий, а также концентраты (Nd + Pr) и (La + Dy) [437]. Применение сульфата таллия в методе фракционированной кристаллизации двойных сульфатов путем медленного испарения раствора позволило получить после 40 кристаллизаций почти чистый иттрий, который использовался затем для определения атомного веса элемента [438].

Труднорастворимые двойные сульфаты можно полностью перевести в растворимые соединения конверсией в карбоксилаты методом твердофазной экстракции РЗЭ синтетическими жирными кислотами [439].

Основной сульфат церия (IV) используется как компонент для приготовления эмалей [440].

Сульфат церия $Ce(SO_4)_2$ нашел применение как окислитель в различных процессах. Так, он используется в качестве технического окислителя для процессов химической препаративной техники, а также для синтеза различных органических препаратов методом электролитического окисления [4, 441]. Реакция окисления гидразина сульфатом церия (IV) катализируется соединениями рутения (II) [442]. Подкисленные растворы $Ce(SO_4)_2$ окисляют анилин и его производные в прочную краску "анилиновую чернь". Этот процесс предложен для окраски тканей [443]. При использовании вместо анилина фенола и изомеров крезоло образуются цветные соединения [443, 444]. Растворы сульфата четырехвалентного церия используются в фотографии для приготовления светочувствительных материалов и ослабителей [4].

Соединения РЗЭ проявляют биологическую активность. Соли церия провоцируют нейрохимические сдвиги в симпатической нервной системе [445] и центральной нервной системе [446]. Сульфаты РЗЭ вызывают гемолитические расстройства у кроликов, $Nd_2(SO_4)_3$ купирует рвоту, сульфат неодима празеодима проявляет сильные антисептические свойства [4].

Сульфаты РЗЭ проявляют каталитические свойства. В частности, $Ce(SO_4)_2$ катализирует реакцию получения SO_3 и H_2SO_4 из SO_2 [4], двойной сульфат церия (IV) — аммония является катализатором для получения привитых сополимеров акрилонитрил-целлюлозы и этилакрилат-целлюлозы [447]. Сульфат иттрия ускоряет реакции транс-этерификации и поликонденсации и предложен в качестве катализатора получения гликоль-терефталевых полиэфиров [448]. Фиксация атмосферного азота растворами уранилацетата в присутствии азотобактерий катализируется добавками сульфата лантана [449].

Сульфат скандия может использоваться как микроудобрение, которое повышает всхожесть семян пшеницы, увеличивает прирост сухого вещества на 13% у пшеницы, а также подсолнечника, кукурузы, гороха, сахарной свеклы и других растений [450].

Сульфаты лантана и церия нашли применение в аналитической химии. Сернокислые растворы $Ce(IV)$ используются в цериметрии. Церий (IV) в кислых растворах является сильным окислителем, в растворах серной

кислоты потенциал $Ce(IV)/Ce(III)$ равен [409]:

H_2SO_4, N	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
E, B	1,46	1,44	1,44	1,43	1,42

Как окислитель $Ce(IV)$ имеет ряд преимуществ по сравнению с перманганатом и бихроматом: не образуются промежуточные продукты, титрованию не мешают соляная кислота и многие органические вещества [451]. В качестве рабочего раствора в цериметрии используют обычно 0,1 N раствор $Ce(SO_4)_2$ или двойного сульфата $Ce(IV)$ с аммонием в 1N H_2SO_4 . Раствор стандартизируют по As_2O_3 , оксалату натрия и другим веществам [452, с. 145–202]. Конечная точка титрования определяется потенциометрически или с применением индикаторов, из которых одним из лучших является фенантролин [453]. Цериметрия используется для количественного определения многих веществ, как неорганических (соединений Sb, As, N, P, Sn, Fe, Cr, V, H_2O), так и органических [452].

В тонкослойной хроматографии при разделении Ag, Na, Ca, Hg(II), Co(II), Ni, Cr(III), Fe(III) применяют селективный катионообменный слой, приготовленный из твердого раствора сульфата и фосфата $Ce(IV)$ [454].

Буферные свойства сульфата лантана использовались для атомно-абсорбционного определения родия, иридия и рутения [455].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hisinger W., Berzelius J.B. Cérium. — Ann. chim. (France), 1804, t. 50, p. 245–259.
2. Hermann R. Untersuchungen über das Cer. — J. prakt. Chem., 1943, Bd. 30, S. 184–192.
3. Hermann R. Untersuchungen über das Lanthan. — J. prakt. Chem., 1843, Bd. 30, S. 197–206.
4. Серебrenников В.В. Химия редкоземельных элементов: Скандий, иттрий, лантаниды. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1959, Т. 1. 521 с.
- 4а. Исхакова Л.Д., Старикова З.А., Трунов В.К. Кристаллическая структура $RbPr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Координац. химия, 1981, т. 7, с. 1713–1718.
- 4б. Прокофьев М.В. Кристаллическая структура двойного сульфата рубидия и гольмия. — Кристаллография, 1981, т. 26, с. 598–600.
- 4в. Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Романов В.С. Двойной сульфат рубидия и диспрозия. — Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 2358–2363.
- 4г. Исхакова Л.Д., Трунов В.К. Кристаллическое строение $TlPr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. — Кристаллография, 1985, т. 30, с. 279–283.
5. Koppel J. Stabilitäts- und Löslichkeits-Verhältnisse der Cersulfathydrate. — Ztschr. anorg. Chem., 1904, Bd. 41, S. 377–406.
6. Meyer R.J. Über das Scandium. — Ztschr. anorg. Chem., 1914, Bd. 86, S. 257–290.
7. Trousil Z. Sur les sulfates et seleniates de scandium. — Coll. trav. chim. Tchecoslov., 1938, t. 10, p. 290–304.
8. Sarkar P.B. Recherches sur quelques terres rares. — Ann. chim. (France), 1927, t. 8, N 10, p. 207–262.
9. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Моисейченко Г.И. Термическая устойчивость сульфатов скандия и их растворимость в растворах серной кислоты при 25°С. — Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 755–763.
10. Kútek F., Křičnerová J. Príspevky k chemii vzácné jsih prvku. XXIV. Respustnost, tepelná stálost a kristalová struktura některých sloučenin scandia a kyseliny sirové. — Sb. VŠCHT Praze, 1966, sv. 9, s. 77–94.
11. Комиссарова Л.Н., Чудаев В.Ф., Шацкий В.М. и др. О водных сульфатах скандия. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 1258–1263.
12. Lowenstein E. Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. — Ztscher. anorg. Chem., 1909, Bd. 63, S. 69–139.

13. *Czudnowicz C.* Beitrage zur Kenntniss der Cerohydroxydulverbindungen. – J. prakt. Chem., 1860, Bd. 80, S. 16–31.
14. *Говорухина О.А., Попова Р.А., Никитина С.Д.* и др. Исследование свойств некоторых сульфатов церия(III). – Журн. неорганической химии, 1984, т. 29, с. 1430–1436.
15. *Алексеев Л.А., Леменкова А.Ф., Серебрянников В.В.* О потере кристаллизационной воды сульфатами редкоземельных элементов цериевой группы. – Журн. неорганической химии, 1959, т. 34, с. 1382–1385.
16. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справ. Л.: Химия, 1972. 245 с.
17. *Поспелова Л.А., Кокунова В.Н., Зайцев Л.М.* Синтез сульфатоцериятов. – Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 2343–2348.
- 17а. *Шевчук В.Г., Скориков В.М.* Тройные водные системы сульфатных солей щелочных металлов и празеодима при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 1121–1124.
- 17б. *Bloor D.* Crystal growth of rare-earth double sulphates in gels. – J. Cryst. Growth, 1970, vol. 7, p. 1–4.
18. *Спасибенко Т.П.* Исследование гидратов сульфатов церия(III). – Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 899–902.
19. *Хевеши Г.* Редкие земли с точки зрения строения атома. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1929. 169 с.
20. *Muthmann W., Rölig H.* Ueber Trennung des Cerimetalles und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser. – Berichte, 1898, Bd. 31, S. 1718–1731.
21. *Meyer J., Kittelmann Ch.* Zur Kenntniss der Neodymselenate. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1931, Bd. 195, S. 121–126.
22. *Friend J.A.N.* The solubility of neodymium sulfate in water and sulfuric acid solutions at various temperatures: A new hydrate. – J. Chem. Soc., 1930, p. 1633–1642.
23. *James C.* Thulium. – J. Amer. Chem. Soc., 1911, vol. 33, p. 1332–1344.
24. *Сопуева А.А., Сулайманкулов К.С., Токмергенова Л.А.* Комплексообразование в тройных водных системах из мочевины и сульфатов гадолиния, диспрозия, иттербия при 30°С. – Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 1095–1098.
25. *Wendlandt W. W.* The thermal decomposition of yttrium and the rare-earth metal sulfate hydrates. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, vol. 7, p. 51–54.
26. *Wendlandt W. W., George T.D.* A differential thermal analysis study of the dehydration of the rare-earth(III) sulfate hydrates. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 19, p. 245–250.
27. *Ишимкулова Г.А., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н.* Комплексообразование в водной системе из мочевины и сульфата иттрия при 30°С. – В кн.: Химия редкоземельных и цветных металлов. Фрунзе: Илим, 1975, с. 56–57.
28. *Jackson K.S., Rienäcker G.* The solubilities of the octahydrates of the rare-earth sulfates. – J. Chem. Soc., 1930, p. 1687–1691.
29. *Johnes E. V., Lietzke M.H., Marshall W.L.* The solubility of several metal sulfates at high temperature and pressure in water and in aqueous uranyl sulfate solution. – J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 267–271.
30. *James C., Holden H.C.* Yttrium sodium sulfate. – J. Amer. Chem. Soc., 1913, vol. 35, p. 559–563.
31. *Шахно И.В., Белоусова А.П., Павкина М.Д., Плющев В.Е.* Системы $Y_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$, $Er_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ и $Dy_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1967, т. 12, с. 2500–2504.
32. *Белоусова А.П., Шахно И.В., Плющев В.Е.* Системы $Ln_2(SO_4)_3 - Na_2SO_4 - H_2O$ ($Ln = Y, Er, Dy$) при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 1998–2003.
33. *Spedding F.H., Jaffe S.* Conductances, solubilities and ionization constants of some rare-earth sulfates in aqueous solutions at 25°. – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 882–884.
- 33а. *Marschal W.L., Slusher R.* Solubility and thermodynamic functions for a 3–2 salt, samarium sulfate, in water and sulfuric acid solutions at temperatures to 350°С. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1975, vol. 37, p. 2171–2176.
34. *Уразов Г.Г., Тулинова В.Б., Плющев В.Е., Чуйкина Н.И.* Изучение условий образования двойных сульфатов лантана и аммония из растворов. – Докл. АН СССР, 1955, т. 103, с. 635–638.
- 34а. *Уразов Г.Г., Тулинова В.Б., Плющев В.Е., Чуйкина Н.И.* Исследование растворимости в системе $La_2(SO_4)_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 25°С. – В кн.: Химия редких элементов. М.: МИТХТ, 1957, вып. 3, с. 14–19.
35. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Системы $Ln_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ ($Ln =$ лантан, неодим, празеодим) при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 2526–2530.
36. *Тулинова В.Б., Плющев В.Е., Терновская И.В., Лукова С.Н., Самусева Р.Г.* Исследование совместной растворимости сульфатов лантана и натрия. – Журн. неорганической химии, 1960, т. 5, с. 695–700.
37. *Schröder W., Schackmann H.* Über die ternäre Systeme Cerium (3)-sulfat–Alkalisulfat–Wasser. I. Das ternäre System Cerium (3)-sulfat–Kaliumsulfat–Wasser. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1934, Bd. 220, S. 389–410.
38. *Muthmann W., Rölig H.* Über die Löslichkeit des Schwefelsauren Ceroxydus in Wasser. – Ztschr. anorg. Chem., 1898, Bd. 16, S. 450–462.
39. *Schröder W.* Über die ternäre Systeme Cerium(3)-sulfat–Alkalisulfat–Wasser. II. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat–Ammoniumsulfat–Wasser. 1. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1938, Bd. 238, S. 209–224.
40. *Schröder W.* Über die ternäre Systeme Cerium(3)-sulfat–Alkalisulfat–Wasser. III. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat–Ammoniumsulfat–Wasser. 2. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1938, Bd. 238, S. 305–320.
41. *Трофимова А.А., Седельников Г.С.* Растворимость карбоната и сульфата церия в воде при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1963, т. 8, с. 1259–1264.
42. *Bissel D.W., James C.* Gadolinium sodium sulfate. – J. Amer. Chem. Soc., 1916, vol. 38, p. 873–875.
43. *Стороженко Д.А., Шевчук В.Г.* Политермы растворимости систем $(NH_4)_2SO_4 \cdot (Cs_2SO_4) - Cd_2(SO_4)_3 - H_2O$. – Журн. неорганической химии, 1981, т. 26, с. 1932–1936.
44. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Исследование растворимости и твердых фаз в системе $Gd_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ при 25°С. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, т. 13, с. 1233–1236.
45. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Исследование системы $Ho_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ при 25°С. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, т. 13, с. 929–931.
- 45а. *Белокосков В.И., Сквородская В.П., Трофимов Г.В., Спасибенко Т.П.* Система $Ce_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 25°С (70°С). – В кн.: Исследование физико-химических свойств соединений редких элементов. Л.: Наука, 1978, с. 10–15.
- 45б. *Исхакова Л.Д., Саруханян Н.Л., Щеголева Т.М., Трунов В.К.* Кристаллическое строение $KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$. – Кристаллография, 1985, т. 30, с. 474–478.
46. *Wirth F.* Beitrage zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erden. II. Die Löslichkeit der Sulfate des Thors und der seltenen Erden in Schwefelsäure. – Ztschr. anorg. Chem., 1912, Bd. 76, S. 174–200.
47. *Комиссарова Л.Н., Башков Б.И., Шацкий В.М.* Исследование комплексных сульфатов лития (натрия)–скандия. – Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 2945–2951.
48. *Зайцева Л.Л., Комарев М.И., Круглов А.А., Чеботарев Н.Т.* Двойные натриевые сульфаты редкоземельных элементов. – Журн. неорганической химии, 1964, т. 9, с. 2554–2558.
- 48а. *Lindren O.* The crystal structure of sodium cerium(III) sulfate hydrate, $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$. – Acta chem. scand. A, 1977, vol. 31(7), p. 591–594.
- 48б. *Белокосков В.И., Трофимов Г.В., Сквородская В.П.* Система $Ce_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ при 150–200°С. – Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 2487–2492.
49. *Шацкий В.М., Комиссарова Л.Н., Башков Б.И.* О составе и некоторых свойствах комплексных сульфатов скандия. – Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 978.
50. *Исхакова Л.Д., Сухова И.Е., Чернова О.А.* и др. Синтез и изучение некоторых физико-химических свойств двойных сульфатов редкоземельных элементов с аммонием. – Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 348–353.
- 50а. *Белоусова А.П., Шахно И.В., Плющев В.Е.* Системы $Y_2(SO_4)_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ и $Dy_2(SO_4)_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 226–230.

506. Белоусова А.П., Шахно И.В. Система $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 1761–1763.
507. *Erämetsä O., Niinistö L.* The double sulphates of samarium with ammonium and rubidium. — Suomen kem., 1971, vol. 44, N 7/8, p. B207–B209.
51. Башков Б.И., Комиссарова Л.Н., Шацкой В.М. Изучение растворимости в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, 1362–1366.
52. Исхакова Л.Д., Плющев В.Е., Пережогина Л.А. Синтез и кристаллооптическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 26, с. 1836–1840.
- 52а. Барабаш А.И., Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С. Система $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . — Журн. неорган. химии, 1972, т. 27, с. 2001–2005.
- 52б. Ильяшенко В.С., Барабаш А.И., Зайцева Л.Л. Система $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . — Журн. неорган. химии, 1973, т. 28, с. 2841–2846.
53. *Benedicks S.* Beitrage zur Kenntnis des Gadoliniums. — Ztschr. anorg. Chem., 1900, Bd. 22, S. 393–421.
54. *Holleck L., Noddack W.* Eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen zweiwertigen Erden. — Angew. Chem., 1937, Bd. 50, S. 819–830.
55. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К., Мурзубраимов Б. Изотерма растворимости системы сульфат скандия–карбамид–вода при 0°C . — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 823–824.
56. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К., Исмаилов М. Системы сульфат иттрия–карбамид–вода и сульфат скандия–тиокарбамид–вода. — Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 1673–1676.
57. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К., Мурзубраимов Б. Система сульфат иттрия–карбамид–вода при 0°C . — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 533–535.
58. Исакова С., Айтимбетов К., Сулайманкулов К. и др. Системы сульфат лантана–карбамид–вода при 0°C и сульфат эрбия–ацетилкарбамид–вода при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 3115–3117.
59. Сулайманкулов К., Алиева З.Ф., Агашкин О.В. Равновесие в системах сульфат лантана–мочевина–вода и сульфат церия (III)–мочевина–вода при 15°C . — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 1169–1172.
60. Сопуева А.А., Сулайманкулов К., Ногоев К. Изучение равновесий в тройных водных системах из мочевины, тиомочевины, селеномочевины, ацетамида и сульфатов празеодима, неодима и самария при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 1666–1672.
61. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К., Мурзубраимов Б. Система сульфат неодима–карбамид–вода при 0°C . — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 873–874.
62. Мурзубраимов Б., Сулайманкулов К. Системы сульфат европия–карбамид–вода и сульфат европия–ацетамид–вода при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 2874–2875.
63. Мурзубраимов Б., Сулайманкулов К. Системы сульфат тербия–карбамид–вода и ацетат диспрозия–карбамид–вода при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 3157–3159.
64. Коваленко Л.И., Сулайманкулов К., Мурзубраимов Б. Взаимодействие карбамида с сульфатами диспрозия и тулия при 0°C . — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 2289–2291.
65. Сопуева А.А., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. Системы сульфат гольмия–карбамид–вода и сульфат тулия–карбамид–вода при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 791–794.
66. Исакова С., Айтимбетов К., Сулайманкулов К. и др. Системы сульфат иттербия–тиокарбамид–вода при 0°C и роданид эрбия–тиокарбамид–вода при 30°C . — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 3118–3119.
67. Алиева З.Ф., Сулайманкулов К.С. Реакция мочевины с хлоридами и сульфатами лантана и церия в водных растворах. — Изв. АН КазССР. Химия, 1970, т. 20, № 6, с. 16–24.
68. Иванов В.И. Использование методов рентгеноструктурного анализа при изучении некоторых соединений тория и лантаноидов. — В кн.: Современные методы анализа. М.: Наука, 1965, с. 50–58.
69. Петров К.И., Воронская Г.Н., Иванов В.И. ИК-спектроскопическое исследование высших кристаллогидратов сульфатов и селенатов иттрия, лантана и редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 615–621.
70. *Postmus C., Ferraro J.R.* Infrared studies of the rare-earth sulfates ($4000-80\text{ cm}^{-1}$). — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 3605–3611.
71. Иверонова В.И., Тарасова В.П., Уманский М.М. Исследование структуры некоторых соединений редкоземельных элементов. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, т. 15, с. 164–169.
72. Иверонова В.И., Тарасова В.П., Уманский М.М. Структуры соединений редкоземельных элементов. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1951, вып. 5, № 8, с. 37.
73. *Hunt E.B., Rundle R.E., Stosick A.J.* The structure of lanthanum sulfate enneahydrate. — Acta crystallogr., 1954, vol. 7, p. 106–109.
74. *Dereigne A., Pannetier G.* Structure cristalline du sulfate de cérium enneahydraté $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. — Bull. Soc. chim. France, 1968, N T-1, p. 174–180.
75. *Pannetier G., Dereigne A.* Analyse radiocristallographique des sulfates de cérium enneahydraté $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Bull. Soc. chim. France, 1965, N T-1, p. 102–108.
76. Асланов Л.А., Ахмед-Фараг И.С., Ионов В.М., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура октагидрата сульфата лантана. — Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2172. — То же. Рукопись деп. в ВИНТИ 14.05.73 № 6074–73 Деп.
77. *Blandin J., Rérat C.* Sulfate céreux octohydraté: Obtention de Monocristaux et étude radiocristallographique. — C. r. Acad. sci., 1954, t. 239, p. 1055–1056.
78. Иванов В.И. Рентгеновское и термогравиметрическое изучение октагидратов сульфатов лантаноидов и иттрия. — Кристаллография, 1964, т. 9, с. 655–659.
79. Асланов Л.А., Рыбаков В.Б., Ионов В.М. и др. Кристаллическая структура октагидрата сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 1112–1124.
80. Харзеева С.Е., Серебренников В.В. ИК-спектроскопическое исследование кристаллогидратов сульфатов РЗЭ. — Тр./Том. ун-т. Сер. химия, 1971, т. 204, с. 356–359.
81. Подберезская Н.В., Борисов С.В. Уточнение кристаллической структуры $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Журн. структур. химии, 1976, т. 17, с. 186–188.
82. *Zachariasen W.H.* Crystal lattice of samarium sulfate octahydrate. — J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, p. 197–198.
83. Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Конарев М.И. и др. Физико-химические свойства кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов тербиевой подгруппы. — Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 1761–1770.
84. *Geller S., Hill M., Jersey N.* Unit cell and space group of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Acta crystallogr., 1957, vol. 10, p. 713–715.
85. *Hiltunen L., Niinistö L.* Ytterbium sulfate octahydrate $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Cryst. Struct. Commun., 1976, vol. 5, p. 561–566.
86. *Dereigne A., Pannetier G.* Étude cristallographique du sulfate de cerium (III) pentahydraté $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Bull. Soc. chim. France, 1968, N 10, p. 4022–4023.
87. *Ivanov V.I.* Crystallographic data for rare-earth and yttrium sulphate hydrates. — Acta crystallogr., 1966, vol. 21, p. A55–56.
88. Фараг И.С., Асланов Л.А., Ионов В.М., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура пентагидрата сульфата трехвалентного церия. — Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1056–1057; — То же. Рукопись деп. в ВИНТИ 03.01.73, № 5319–72 Деп.
- 88а. *Dereigne A., Manoli J.-M., Pannetier G.* Cristallochimie de sulfates hydratés de terres rares: structure cristalline de sulfate de cérium III tetrahydrate $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Bull. Soc. fr. mineral. et cristallogr., 1972, t. 95, p. 269–280.
89. *Larsson L.O., Linderbrandt S., Niinistö L., Skoglund U.* The crystal structure of neodymium sulfate pentahydrate $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Suomen kem., 1973, vol. B46, N 11/12, p. 314–322.
90. *Staritzky E., Cromer D.T.* Dineodymium trisulfate pentahydrate, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 555.
91. Петров К.И., Иванов В.И., Первых В.Г. Колебательные спектры пятияводных сульфатов лантана, церия, празеодима и неодима. — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 356–359.
92. *Niinistö L., Valkonen J.* On the structure of scandium sulfate and selenate pentahydrates. — Finn. Chem. Lett., 1975, N 2, p. 45–48.

93. Singh S. Crystallographic investigation of some rare-earth compounds. – Ztschr. Kristallogr., 1944, Bd. 105, S. 384–392.
94. Башков Б.И., Комиссарова Л.Н., Спиридонов Ф.М., Шацкий В.М. Кристаллографические исследования некоторых сульфатов скандия. – Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1972, т. 15, с. 598–600.
95. Миронов Н.Н., Тархова Т.Н., Трофимов Л.М. и др. О некоторых свойствах сернокислых гидратированных солей редкоземельных элементов цериевой группы. – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 1772–1778.
96. Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Конарев М.И. и др. Физико-химические свойства кристаллогидратов редкоземельных элементов тербиевой подгруппы. – Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 1761–1770.
97. Липис Л.В., Ильяшенко В.С., Егоров В.Н. и др. ИК-спектры продуктов дегидратации простых и двойных сульфатов европия, гадолиния и тербия. – Журн. прикл. спектроскопии, 1971, т. 14, с. 1044–1049.
98. Brittain H.G. Thermal decomposition of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ studied by high resolution luminescence spectroscopy. – J. Less-Common Metals, 1983, vol. 93, p. 97–102.
99. Харзеева С.Э., Серебренников В.В. Гидратация редкоземельных ионов и координация ими некоторых лигандов по ИК-спектрам кристаллогидратов и безводных солей. – В кн.: Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973 с. 10–12.
100. Стасибенко Т.П., Попова Р.А. О термическом разложении кристаллогидратов сульфата церия (III) – Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 916–921.
101. Perret R., Rosso B., Loriers J. Paramètres cristallins de sulfates et sélénates anhydres de métaux trivalents. I. Sulfates de scandium et d'yttrium. – Bull. Soc. chim. France, 1968, t. 7, p. 2698–2699.
102. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое изучение некоторых сульфатов РЗЭ. – Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 1139–1141.
103. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое изучение сульфатов некоторых редкоземельных элементов. – Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1977, т. 18, с. 479–480.
104. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое исследование безводного сульфата лантана. – Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 2142–2143.
105. Покровский А.Н., Ковба Л.М. О термической устойчивости безводных сульфатов редкоземельных элементов. – Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 567–569.
106. Nathans M.W., Wendlandt W.W. The thermal decomposition of the rare-earth sulfates: Thermogravimetric and differential analysis studies up to 1400°. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 869–879.
107. Willard H.H., Fowler R.D. Quantative separations by the the thermal decomposition of anhydrous mixtures of metal sulfates. – J. Amer. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 496–516.
108. Eick H.A. The preparation, lattice parameters and some chemical properties of the rare-earth mono-thio oxides. – J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 43–44.
109. Ивакин А.А. О термическом разложении сульфатов некоторых редкоземельных элементов. – Изв. СО АН СССР, 1962, № 1, с. 49–54.
110. Vucovec N., Vucovec P., Golič L., Šiftar J. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ to Ln_2O_3 and SO_3 . – Monatsh. Chem., 1977, Bd.108, S. 997–1008.
111. Vukovec N., Vukovec P., Šiftar J. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ to Pr_2O_3 and SO_3 . – Thermochim. acta, 1980, vol. 35, p. 85–91.
112. Niinistö L., Saikkonen P., Sonninen R. Thermal decomposition of rare earths sulfate and selenate hydrates. – Rare-earths Mod. Sci. Technol., 1982, vol. 3, p. 257–263.
113. Сургутский В.П., Серебренников В.В. Изучение кинетики и механизма восстановления сульфатов редкоземельных элементов окисью углерода. – Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 33–38.
114. Бамбуров В.Г., Игантьева Н.И., Ивакин А.А. Восстановление сульфатов Eu(II) и III) водородом. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1967, т. 3, с. 668–672.
115. Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Кристаллическая структура сульфата $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. – Кристаллография, 1977, т. 22, с. 1272–1273.
116. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Исследование кристаллических структур некоторых простых и двойных сульфатов лития и РЗЭ. – Кристаллография, 1981, т. 26, с. 385–389.
117. Тенишева Т.Ф., Павлюкевич Т.М., Лазарев А.Н. Инфракрасные спектры и строение фосфатов и сульфатов редкоземельных элементов. – Изв. АН СССР. ОХН, 1965, N 10, с. 1771–1778.
118. Харзеева С.Е., Серебренников В.В. Изучение методом ИК-спектроскопии безводных солей редкоземельных элементов и их кристаллогидратов. – Тр./Том. ун-т. Сер. химия, 1973, т. 237, с. 158–166.
119. Бойко В.В., Кушниренко И.Я. ИК-спектры поглощения соединений, содержащих SO_4^{2-} -анион, в КВГ. – Укр. физ. журн. 1977, т. 22, с. 1630–1637.
120. Сиротинкин С.П., Покровский А.Н. Изучение безводных сульфатов РЗЭ и двойных сульфатов РЗЭ с литием при высоких давлениях. – Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 2776–2779.
121. Yntema L.F. The separation of europium by electrolytic reduction. – J. Amer. Chem. Soc., 1930, vol. 52, p. 2782–2784.
122. Mcloy H.N. Contribution to the chemistry of europium. – J. Amer. Chem. Soc., 1936, vol. 58, p. 1577–1580.
123. Pearce D.W., Naeser C.R., Hopkins B.S. Beobachtungen über seltene Erden. 42. Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von Ytterbium. – Trans. Electrochem. Soc., 1936, vol. 69, p. 8.
124. Ball R.W., Yntema L.F. The separation of ytterbium by electrolytic reduction: Observation on the rare earths. XXXVI. – J. Amer. Chem. Soc., 1930, vol. 52, p. 4264–4268.
125. Brühl A. Die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Ytterbiums. – Angew. Chem., 1937, Bd. 50, S. 25–29.
126. Marsh J.K. The preparation of ytterbium sulfate and its elimination from lutetium sulfate. – J. Chem. Soc., 1937, p. 1367–1369.
127. Marsh J.K. Notes on the preparation of pure europium, gadolinium and terbium compounds. – J. Chem. Soc., 1937, p. 1973–1978.
128. Noddak W., Bruck A. Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden. – Angew. Chem., 1937, Bd. 50, S. 362–365.
129. Перковская Ю.Б. Сульфат европия. – В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: НИИТЭХИМ, 1967, вып. 16, с. 112–115.
130. Сургутский В.П., Серебренников В.В. Восстановление безводных сульфатов иттрия и редкоземельных элементов окисью углерода. – Журн. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 786–788.
131. Сургутский В.П., Серебренников В.В. Изучение механизма реакции восстановления сульфатов редкоземельных элементов окисью углерода. – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 674–676.
132. Сургутский В.П., Серебренников В.В. Магнетохимическое исследование механизма восстановления $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ окисью углерода. – Тр./Том. ун-т. Сер. химия, 1968, т. 192, с. 78–80.
133. Сургутский В.П., Серебренников В.В. Получение сульфата Eu(II) восстановлением окисью углерода. – Тр./Том. ун-т. Сер. химия, 1971, т. 204, с. 371–373.
134. McCow H.N. The separation of europium from other rare earths. – J. Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, p. 1756.
135. McCow H.N. An improved method of purifying europium. – J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, p. 1131–1134.
136. Maleta H., Crecelins G. Onset of collective magnetic behavior in insulating, semiconducting and metallic europium compounds. – J. Magn. Mater., 1977, vol. 6, p. 107–110.
137. Meloy H.N. An improved method of purifying europium. – J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, p. 1131–1134.
138. Asprey J.M. X-ray studies of europium(II), samarium and ytterbium sulfates. – In: Proc. rare earth conf. N.Y., 1964, vol. 2, p. 15.
139. Bowles J.A., Partridge H.M. Rare earth salts-pptn of pH studies with the glass electrode. – Industr. Eng. Chem. Anal. Educ., 1937, vol. 9, p. 124–127.
140. Cleve M.P.-T. Sur quelques combinaisons du lanthan et du didyme. – Bull. Soc. chim. France, 1879, t. 29, p. 492–498.
141. Миронов Н.Н., Черняев Н.П. Исследование реакции образования гидроокиси церия. – Журн. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 2163–2172.

142. *Миронов Н.Н., Черняев Н.П.* Изучение реакции образования $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{La}(\text{OH})_3$ потенциометрическим и кондуктометрическим методом. — Тр. по химии и хим. технологии, 1960, вып. 3, с. 456–462.
143. *Миронов Н.Н., Черняев Н.П.* Изучение реакции образования $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{La}(\text{OH})_3$ по методу измерения кажущегося объема осадка. — Тр. по химии и хим. технологии, 1960, вып. 3, с. 464–469.
144. *Миронов Н.Н., Черняев Н.П.* Влияние концентрации растворов на процесс образования гидроокисей лантана и церия. — Тр. по химии и хим. технологии, 1961, вып. 3, с. 540–550.
145. *Комиссарова Л.Н., Чуваев В.Ф., Шацкий В.М.* и др. Основные сульфаты скандия типа $\text{Sc}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$. — Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2606–2611.
146. *Шацкий В.М., Башков Б.И., Комиссарова Л.Н., Гревцев А.М.* Изучение условий образования и синтез основных сульфатов скандия. — Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2013–2017.
147. *Шацкий В.М., Спиридонов Ф.М., Тетерин Э.Г.* и др. О строении соединений скандия алунитного типа. — Координационная химия, 1977, т. 3, с. 460–464.
148. *Иванов-Эмин Б.Н., Остроумов Э.А.* О величине рН осаждения гидроокиси скандия. — Журн. общ. химии, 1944, т. 14, с. 772–776.
149. *Черняев Н.П., Миронов Н.Н.* Исследование некоторых свойств основных солей и гидроокисей лантана и церия. — Тр. по химии и хим. технологии, 1963, вып. 1, с. 90–98.
150. *Гришин И.А., Миронов Н.Н.* Исследование некоторых свойств основных сульфатов лантана. — Журн. неорганической химии, 1965, т. 14, с. 2336–2339.
151. *Малькевич Н.В., Гришин И.А.* Получение твердых основных солей $\text{Sc}(\text{OH})_{2,3,4}(\text{SO}_4)_{0,3,4}$, $\text{Y}(\text{OH})_{2,3,4}(\text{SO}_4)_{0,3,4}$, $\text{Y}(\text{OH})_{2,3,4}\text{Cl}_{0,4}$. — Учен. зап. Горьк. ун-та, 1970, вып. 105, с. 34–38.
152. *Миронов Н.Н., Трофимов Л.М.* Исследование системы $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$. — Тр. по химии и хим. технологии, 1963, вып. 2(8), с. 231–234.
153. *Маргулис Е.В., Новоселова В.Н.* Об условиях образования гидрокосульфатов и гидроокиси неодима. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 580–582.
154. *Малькевич Н.Н.* Реакция образования гидроксида скандия. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 599–601.
155. *Миронов Н.Н., Поляшов И.М.* Исследование реакции образования гидроксида самария. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 922–926.
156. *Поляшов И.М., Миронов Н.Н.* Исследование реакции образования гидроксида европия. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 3–4.
157. *Малькевич Н.В., Миронов Н.Н.* Термическое исследование некоторых основных солей Sc и Y. — Тр. по химии и хим. технологии, 1970, вып. 2, с. 10–19.
158. *Маргулис Е.В., Шокарев М.М., Новоселова В.Н., Вершинина Ф.И.* Термолиз гидрокосульфатов и гидроокиси неодима. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 1451–1458.
159. *Fahey J.A., Williams G.J.B., Haschker J.M.* Crystal structure of praseodymium hydroxide sulfate. N.Y., 1979, 12 p. (Rep. BNL-26129, CONF-790641-6).
160. *Шацкий В.М., Чуваев В.Ф., Башков Б.И.* и др. О составе и термической устойчивости основных сульфатов скандия алунитного типа. — Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2327–2330.
161. *Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Синтез оксисульфатов РЗЭ. — Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 245–246.
162. *Ballestracci R., Marechal J.* Structural study of the basic sulfate of the rare earth and yttrium. — Mater. Res. Bull., 1967, N 2, p. 993–997.
163. *Baybarz R.D., Fahey J.A., Haire R.G.* The preparation, crystal structures and some properties of californium oxysulfate and oxysulfide. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974, vol. 36, p. 2023–2027.
164. *Al Omer S.S., Habboush D.A., Isaac J.Y.* Molten lithium sulfate–sodium sulfate–potassium sulfate eutectic reactions and absorption spectra of some lanthanides. — Thermochim. acta, 1981, vol. 49, p. 259–267.
165. *Haynes J.W., Brown Y.J.* Preparation and luminescence of selected Eu^{3+} -activated rare earth–oxygen–sulfur compounds. — J. Electrochem. Soc., 1968, vol. 15, p. 1060–1066.
166. *Kilian H., Matthes F.* Zur Kenntnis des Verhalten der Oxisulfate der seltenen Erden gegen Chlorwasserstoff. II. Charakterisierung und thermisches Verhalten der Umsetzungsprodukte der Oxidsulfate mit Chlorwasserstoff. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1970, Bd. 377, S. 287–293.
167. *Kilian H., Matthes F.* Behavior of rare earth oxide sulfates toward hydrochloric acid. III. Preparation and thermal behavior of rare earth chloride sulfates. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1971, Bd. 386, S. 185–190.
168. *Fronaeus S.* An ion exchange study of the Cerous sulfate system. — Sven. kem. tidskr., 1952, vol. 64(12), p. 317–324.
169. *Davies C.W.* The calculation of activity coefficients from solubility measurements. III. The unsymmetrical valence type effect. — J. Chem. Soc., 1930, p. 2421–2426.
170. *Jones H.W., Monk C.B.* E.M.F. studies of electrolytic dissociation. 2. Magnesium and lanthanum sulfates in water. — Trans. Faraday Soc., 1952, vol. 42, p. 929–933.
171. *Connick R.E., Mayer S.W.* Ion exchange measurements of activity coefficients and association constants of cerous salts in mixed electrolytes. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 1176–1179.
172. *Mayer S.W., Schwartz S.D.* The association of cerous ion with sulfite, phosphate and pyrophosphate ions. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5106–5110.
173. *Bansal B.M.L., Patil S.K., Sharma H.D.* Chloride, nitrate and sulfate complexes of europium(III) and americium(III). — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, p. 26, p. 993–1000.
174. *Archer D.W., Monk C.B.* Dissociation constants of some ytterbium ionpairs from cation-exchange Resin studies. — J. Chem. Soc., 1966, p. 1374–1376.
175. *Manning P.G., Monk C.B.* Solvent extraction studies of ion association: Some Europium complexes. — Trans. Faraday Soc., 1962, vol. 58, p. 938–941.
176. *Sekine T.* Complex formation of La(III), Eu(III), Lu(III) and Am(III) with oxalate, sulphate, chloride and thiocyanate ions. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 1463–1465.
177. *Панова М.Г., Брежнева Н.Е., Левин В.И.* Изучение комплексообразования иттрия. II. Сульфатные, нитратные и хлоридные комплексы. — Радиохимия, 1960, т. 2, с. 208–214.
178. *Barnes J.C.* Stability constants and spectra of some lanthanide complexes. — J. Chem. Soc., 1964, p. 3880–3886.
179. *Hale C.F., Spedding F.H.* Thermodynamics of the association of aqueous europium(III) and sulfate ions. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 1887–1894.
180. *Barnes J.C., Day P.* Charge-transfer spectra of some inorganic complexes in solution. — J. Chem. Soc., 1964, p. 3886–3892.
181. *Barnes J.C., Monk C.B.* Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. 7. Dissociation constants of samarium and praseodymium sulphates and of lanthanum thio-sulphate in water. — Trans. Faraday Soc., 1964, vol. 60, p. 578–583.
182. *Newton T.W., Arcand G.M.* A spectrophotometric study of the complex formed between cerous and sulfate ions. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 2449–2453.
183. *Carvalho R.G., Choppin G.R.* Lanthanide and actinide sulfate complexes. II. Determination of thermodynamic parameters. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 737–743.
184. *Fay D.P., Purdie N.* Calorimetric determination of the heats of complexation of the lanthanide monosulfates LnSO_4^+ . — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 3462–3467.
185. *Izatt R.M., Eatough D., Christensen J.J., Barholmew C.H.* Calorimetrically determined $\log K$, ΔH° and ΔS° values for the interaction of sulphate ion with several Bi and trivalent metal ions. — J. Chem. Soc., 1969, p. A47–A53.
186. *Carvalho R.G., Choppin G.R.* Lanthanide and actinide sulfate complexes. — I. Determination of stability constants. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 725.
187. *Яцимирский К.Б., Костроминна Н.А., Шека З.А.* и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 496 с.
188. *Терентьева Е.А.* Комплексные соединения редкоземельных элементов. — Успехи химии, 1957, т. 26, с. 1007–1035.
189. *Коренман И.М.* Пронзведение растворимости оксалатов некоторых редкоземельных элементов и константы нестойкости их комплексных сульфатов. — Журн. общ. химии, 1954, т. 24, с. 1910–1916.
190. *La Mer V.K., Goldman F.H.* Activity coefficients of electrolytes. IV. The solubilities

- of lanthanum and thallos iodates in aqueous salt solutions and the principle of specific interaction. — J. Amer. Chem. Soc., 1929, vol. 51, p. 2632–2645.
191. Якубсон С.И., Костромина Н.А. Электропроводность растворов хлоридов и сульфатов лантана и церия с соляной и серной кислотами. — Журн. неорганической химии, 1958, т. 3, с. 1688–1693.
 192. Рябчиков Д.И., Терентьева Е.А. Комплексообразование как основа методов разделения редкоземельных элементов. — В кн.: Редкоземельные элементы. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 134–140.
 193. Kalinovskaya G.A., Spiridonov F.M., Komissarova L.N. Phase equilibria in the HfO_2 – Sc_2O_3 system. — J. Less-Common Metals, 1969, vol. 17, p. 151–159.
 194. Комиссарова Л.Н. О состоянии ионов скандия в водных растворах. — Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 143–151.
 195. Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И. Гидролиз иона скандия в водных растворах. — Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 1462–1467.
 196. Коренман И.М., Загладимова Н.В. Комплексообразование скандия с неорганическими лигандами. — Тр. по химии и хим. технологии, 1966, вып. 1 (15), с. 80.
 197. Tateda A. The cation exchange investigation of scandium acetate and sulfate systems. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 38, p. 165–171.
 198. Белявская Т.А., Алимарин И.П., Брыкина Г.Д. Исследование комплексообразования скандия методом ионного обмена. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1966, № 1, с. 84–87.
 199. Колосов И.В., Иванов-Эмин Б.Н., Тецу Х. Комплексообразование скандия с селенат- и сульфат-ионами. — Радиохимия, 1967, т. 9, с. 473–478.
 200. Yoshida H. Solvent extraction studies of thiocyanate complex of the lanthanides. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1257–1265.
 201. Самоделов А.П. Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот. — Радиохимия, 1964, т. 6, с. 568–581.
 202. Комиссарова Л.Н., Штраух Б. Спектры комбинационного рассеяния растворов нитратов и сульфатов скандия. — Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1967, vol. 32, p. 1484–1496.
 203. Melson G.A., Olszanski D.J., Roach E.T. High resolution ^{45}Sc nuclear magnetic resonance; a new tool for studies of scandium compounds in solution. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, p. 229–230.
 204. Melson G.A., Olszanski D.J., Rahimi A.K. Coordination chemistry of scandium. VIII. Detection of complex formation in solution by ^{45}Sc NMR spectroscopy. — Spectrochim. acta A, 1977, vol. 33, p. 301–309.
 205. Комиссарова Л.Н., Пругкова Н.М., Пушкина Г.Я. Изучение устойчивости гидроксо-ионов скандия в водных растворах. — Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 1798–1801.
 206. Moeller T. Observations on the rare earths. LV. Hydrolysis studies upon yttrium certain rare earth(III) sulfate solutions at 25°C. — J. Phys. Chem., 1946, vol. 50, p. 242–250.
 207. Nouveau traite de chimie minerale. P.: Masson et Cie, 1959, t. 7, fasc. 2, p. 887–934.
 208. Montgomery R.L. Thermodynamics of rare-earth compounds. — Bur. Mines Rep. Invest, 1959, N 5468.
 209. Montgomery R.L. Heats of formation of lanthanum chloride, lanthanum sulfate. — Bur. Mines Rep. Invest., 1959, N 5445.
 210. Ladd M.F.C., Lee W.H. Thermodynamics of crystal hydrates of rare-earth compounds. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 1840–1843.
 211. Смолякова К.Э., Серебряников В.В. Определение интегральных теплот растворения окислов La, Nd, Sm, Gd в серной кислоте. — Тр./Том. ун-т. Сер. химия, 1965, т. 185, с. 79–82.
 212. Афанасьев Ю.А. Термохимия безводных двойных сульфатов РЗЭ и аммония. — Журн. физ. химии, 1968, т. 42, с. 2970–2972.
 213. Ремизов В.Г., Малютин С.А., Коротаева Л.Г. и др. Теплота образования сульфато-скандиатов щелочных металлов и аммония./Ред. Журн. физ. химии. Рукопись деп. в ВИНТИ 16.08.71, № 3315–71 Деп.
 214. Малошук В.В., Лобанов В.Н. Электрохимический способ определения термодинамических констант соединений РЗЭ. — Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 1145–1147.
 215. Смагина Е.И., Куцев В.С., Абдулина И.Г. и др. Масс-спектрометрическое исследование механизма разложения оксисульфатов РЗЭ/Ред. Журн. физ. химии. Рукопись деп. в ВИНТИ 03.01.71, № 5313–73 Деп.
 216. Ахачинский В.В., Ильяшенко В.С. Определение термических характеристик кристаллогидратов европиевых и европиево-кальциевых сульфатов и их безводных солей/Ред. Журн. физ. химии. Рукопись деп. в ВИНТИ 25.11.74, № 2936–74 Деп.
 217. Long E.A., Degraff R.A. The heat capacity of europium sulfate octahydrate from 60 to 300 K. — J. Amer. Chem. Soc., 1942, vol. 64, p. 1346–1349.
 218. Миронов В.Е., Сушко В.И., Лихачев Д.С. Термодинамика комплексообразования ионов РЗЭ с сульфат-ионами в растворах. — В кн.: 14-е Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соед.: Тез. докл. Иваново, 1981, с. 265.
 219. Термические константы веществ: Справ./Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 527 с.
 220. Baskerville Ch., Moss E.G. Contributions to the chemistry of the rare earths: On lanthanum – some new double sulfates. — J. Amer. Chem. Soc., 1904, vol. 26, p. 67–70.
 221. Baskerville Ch., Holland H. Contributions to the chemistry of the rare earths: Attempts to prepare praseodymium and neodymium-alums – some new double sulfates. — J. Amer. Chem. Soc., 1904, vol. 26, p. 71–74.
 222. Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И. и др. Твердые фазы, образующиеся при сокристаллизации церия(III) с сульфатом стронция. — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, с. 889–893.
 223. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И. и др. Влияние калия на кристаллизацию двойных сульфатов редкоземельных элементов и стронция, изоструктурных фосфату церия(III). — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, с. 2256–2259.
 224. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Соосаждение редкоземельных элементов с сульфатами стронция в присутствии калия. — Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1027–1031.
 225. Kolb A. Über Doppelnitrate und Doppelsulfate der seltenen Erden. — Ztschr. anorg. Chem., 1908, Bd. 60, S. 123–133.
 226. Abdel-Hamide R., Mahmoud M.R., El-Haty M.T. Yttrium(III), lanthanum(III) and zirconium(IV) complexes of some bidentate Schiff bases derived from hetero aromatic amines and salicylaldehydes. — Bull. Soc. Belg., 1980, vol. 89, p. 963–967.
 227. Еремин Ю.Г., Маргышова Т.И. Синтез алкилкалийсulfатоцериятов. — Журн. неорганической химии, 1970, т. 15, с. 638–642.
 228. Zambonini F., Restaino S. Double sulfates of the rare earth metals and the alkali metals. XIII. Praseodymium and ammonium sulfates. — Atti accad. Lincei, 1930, vol. 11, p. 774–779; Chem. Abstr., 1930, vol. 24, N 5656.
 229. Вагина Н.С., Факина Л.К. Изучение продуктов взаимодействия окислов редкоземельных элементов с раствором сульфата аммония. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 594–596.
 230. Keys D.B., James C. The double sulfates of samarium with sodium and ammonium. — J. Amer. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 634–638.
 231. Ильяшенко В.С., Барабаш А.И., Волк В.И. и др. Двойные аммониевые сульфаты европия, гадолиния и тербия. — Журн. неорганической химии, 1969, т. 14, с. 1197–1204.
 232. Стороженко Д.А., Молодкин А.К., Шевчук В.Г. и др. Двойные сульфаты щелочных металлов и аммония с гадолинием состава $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, с. 894–898.
 233. Стороженко Д.А., Лазаренко Н.М., Шевчук В.Г. Системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – Rb_2SO_4 – (Cs_2SO_4) – $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 75°C. Журн. неорганической химии, 1982, т. 27, с. 2683–2686.
 234. Стороженко Д.А. Взаимодействие сульфатных солей щелочных металлов, аммония и гадолиния в водных растворах при 25–100°C: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1983.
 235. Белокосков В.И., Сквородская В.П., Трофимов Г.В. Система $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ – H_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O при 70°C. — В кн.: Исследование физико-химических свойств соединений редких элементов. Л.: Наука, 1978, с. 10–13.
 236. Шевчук В.Г., Стороженко Д.А., Лазаренко Н.М. Политермы растворимости систем Li_2SO_4 (K_2SO_4)– $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ – H_2O . — Журн. неорганической химии, 1981, т. 26, с. 1924.

237. *Зайцева Л.Л., Конарев М.И., Круглов А.А.* и др. Термические свойства двойных натриевых сульфатов некоторых редкоземельных элементов цериевой подгруппы. — Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 1441–1448.
238. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Двойные сульфаты редкоземельных элементов /с рубидием. — Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 1500–1503.
239. *Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Конарев М.И.* и др. Двойные сульфаты европия, гадолиния и тербия с рубидием. — Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 1578.
240. *Павлов-Веревкин Б.С.* Двойной сульфат гольмия и рубидия. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 892–893.
241. *Стороженко Д.А., Лазоренко Н.М., Кисель Н.Н., Шевчук С.В.* Политермы растворимости систем $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{Rb}_2\text{SO}_4)\text{—Gd}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 1928–1931.
242. *Стороженко Д.А.* О термической устойчивости двойных сульфатов состава $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Me = NH_4 , Rb, Cs). — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1162–1166.
243. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Мороченец Е.П., Трунов В.К.* Синтез и рентгенографическое исследование $\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2$ (Ln = La ÷ Lu). — Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 1963–1966.
- 243а. *Прокофьев М.В., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* О двойном сульфате гольмия и рубидия. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1707.
244. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е., Берлин Н.Б.* Двойные сульфаты редкоземельных элементов с цезием $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 694–698.
- 244а. *Онищенко М.К., Скориков В.М., Шевчук В.Г.* Система $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°С. — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 1114–1116.
245. *Исхакова Л.Д., Стариков З.А., Мороченец Е.П., Трунов В.К.* Двойные сульфаты РЗЭ с рубидием состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1539–1542.
- 245а. *Саруханян Н.Л.* Синтез и кристаллическое строение двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием, аммонием и рубидием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИРЕА, 1985.
- 245б. *Vukovec P., Golić L.* The salts and double salts of rare earths. II. Crystal structure of cerium bis-sulfate tri-aquo praseodimate (III) monohydrate. — Vestn. Slov. kem. društ., 1976, sv. 22, s. 19–25.
- 245 в. *Vukovec N., Golić L., Šiftar J.* The salts and double salts of rare earths. VII. Structural study of dehydratati on differences between $\text{Cs}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}[\text{Lu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Vestn. Slov. kem. društ., 1979, sv. 26, s. 377–385.
246. *Eriksson B., Larsson L.O., Niinistö L., Skoglund U.* Crystal structure of ammonium samarium sulfate tetrahydrate. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 290–295.
247. *Staritzky E., Cromer D.T.* Ammonium neodymium disulfate tetrahydrate $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 554–555.
248. *Nathans M.W.* A differential thermal analysis study of the rare earth ethyl sulphates. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 22, p. 231–239.
249. *Сафьянов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Исхакова Л.Д.* и др. Кристаллическая структура двойного Cs, La-сульфата $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 346–348.
250. *Петров К.И., Воронская Г.Н., Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Исследование ИК-спектров двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 1275–1281.
- 250а. *Gatehouse B.M., Pring A.* The crystal structure of hydrogen cerium(III) sulfate hydrate, $[\text{H}_3\text{O}][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. — J. Solid State Chem., 1981, vol. 38, p. 116–120.
- 250б. *Lindgren O.* The crystal structure of sodium cerium(III) sulfate hydrate, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Acta chem. scand., 1977, vol. A31, p. 591–594.
251. *Blandin J., Rérat B.* Étude radiocristallographique du sulfate double octohydraté de cérium et d'ammonium. — C. r. Acad. sci., 1956, t. 242, p. 1740–1742.
252. *Лютин В.И., Сафьянов Ю.Н., Исхакова Л.Д.* и др. Исследование двойных сульфатов щелочей и редких земель. Синтез и структура $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 1315–1318.
- 252а. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Трунов В.К., Илюхин В.В.* Кристаллическое

строение $\text{RbLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Ho, Yb). — Координац. химия, 1984, т. 10, с. 981–987.

253. *Фараг И.С.А., Асланов Л.А., Порай-Кошиц М.А.* и др. Кристаллическая структура двойного сульфата празеодима и калия состава $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1056; — То же. Рукопись деп. в ВИНТИ 03.01.73, № 5318–72 Дел.
254. *Варфоломеев М.Б., Волгин Ю.М., Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Рентгенографическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия состава $2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Кристаллография, 1970, т. 15, с. 1069–1071.
255. *Сизова Р.Г., Воронков А.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 1073–1076.
256. *Поспелова Л.А., Кокунова В.Н., Зайцев Л.М.* О комплексной природе сульфатоцериатов. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 2354–2360.
257. *Липис Л.В., Ильяшенко В.С., Егоров В.Н.* и др. Изучение колебательного спектра воды в простых и некоторых двойных сульфатах европия, гадолиния и тербия. — Журн. прикл. спектроскопии, 1970, т. 13, с. 866–874.
258. *Поспелова Л.А., Кокунова В.Н., Зайцев Л.М.* Термогравиметрическое исследование сульфатоцериатов. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 2349–2353.
259. *Wolf H.* Über einige Salze des Ceriums. — Ztschr. anorg. Chem., 1955, Bd. 45, S. 89–115.
260. *Стороженко Д.А.* О термической устойчивости сульфатов натрия (калия) и гадолиния. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1158–1161.
261. *Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Конарев М.И.* и др. Двойные цезиевые сульфаты европия, гадолиния, тербия. — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 677–687.
262. *Волк В.И., Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Липис Л.В.* Двойные сульфаты европия, гадолиния и тербия с литием. — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 2432–2441.
263. *Белоусова А.П., Плющев В.Е.* Изучение диаграммы плавкости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Y}_2(\text{SO}_4)_3$. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, т. 13, с. 6–8.
264. *Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С., Конарев М.И., Коновалов Л.Н.* Физико-химические свойства двойных натриевых сульфатов европия и тербия. — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 906–914.
265. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—R}_2(\text{SO}_4)_3$, R = Pr, Nd, Yb. — Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 789–791.
266. *Величко А.В., Зайцева Л.Л.* Диаграмма плавкости системы $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Li}_2\text{SO}_4$. — Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 2799–2802.
267. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Исследование фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Dy}_2(\text{SO}_4)_3$. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1977, т. 18, с. 740–741.
268. *Волк В.И., Зайцева Л.Л., Ильяшенко В.С.* Диаграммы состояния систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—R}_2(\text{SO}_4)_3$ (R = Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}). — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 2818–2824.
269. *Волк В.И., Зайцева Л.Л.* Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2845–2848.
270. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Исследование взаимодействия сульфата лития с безводными сульфатами редкоземельных элементов. — В кн.: Всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1975, с. 102.
271. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Рентгенографическое исследование двойного сульфата лития и празеодима $\text{LiPr}(\text{SO}_4)_2$. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1977, т. 18, с. 116.
272. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Рентгеноструктурное исследование некоторых безводных сульфатов РЗЭ. — В кн.: Второе всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1978, ч. 1, с. 114.
273. *Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Ковба Л.М., Покровский А.Н.* Кристаллическая структура двойного сульфата лития и празеодима $\text{LiPr}(\text{SO}_4)_2$. — Кристаллография, 1978, т. 23, с. 406–408.
274. *Сиротинкин С.П., Чижов С.М., Дегтярев П.А.* и др. Рентгеноструктурное исследование некоторых двойных сульфатов щелочных и редкоземельных элементов состава $\text{MR}(\text{SO}_4)_2$. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 885–887.
275. *Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Кристаллическая структура двойного сульфата $\text{LiEu}(\text{SO}_4)_2$. — Кристаллография, 1977, т. 22, с. 966–970.

276. *Чижов С.М.* Изучение двойных сульфатов натрия и РЗЭ. — В кн.: Химия и физика твердого тела. Л., 1980, с. 184–188. — То же. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 09.10.80, № 870 хп—Д 80 Деп.
277. *Чижов С.М., Покровский А.Н.* Диаграмма состояния систем сульфат натрия—сульфат РЗЭ. — В кн.: Второе совещ. по химии и технологии редких и рассеянных элементов: Тез. докл. Ереван, 1981, с. 108.
278. *Чижов С.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Двойные сульфаты натрия и редкоземельных элементов состава $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$. Фазы постоянного состава. — В кн.: Второе всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1978, ч. 1, с. 202.
279. *Chizov S.M., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* X-ray investigation of double sulfates of sodium and rare earth elements with composition $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$. — J. Less-Common Metals, 1980, vol. 75, p. 105–110.
280. *Чижов С.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Кристаллическая структура $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$. — Кристаллография, 1981, т. 26, с. 834–836.
281. *Sirofinkin S.P., Tchijov S.M., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* Structure cristalline de sulfates double de sodium et de terres rares. — J. Less-Common Metals, 1978, vol. 58, p. 101–105.
282. *Чижов С.М., Покровский А.Н.* Изучение термической устойчивости двойных сульфатов натрия и РЗЭ состава $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$. — Журн. неорганической химии, 1982, т. 27, с. 2971–2974.
283. *Клевцова Р.Ф.* Кристаллическая структура литий-лантанового молибдата $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$. — Кристаллография, 1975, т. 20, с. 746–750.
284. *Чижов С.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Кристаллическая структура $\alpha\text{-NaTm}(\text{SO}_4)_2$. — Кристаллография, 1982, т. 27, с. 997–998.
285. *Чижов С.М., Покровский А.Н.* Рентгенографическое изучение сульфатов натрия и РЗЭ состава $\text{Na}_6\text{R}_2/3(\text{SO}_4)_4$ /Ред. Журн. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1982, 8 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 05.02.82, № 554–82 Деп.
286. *Keester K.L., Eysel W.* New compounds $\text{MNa}_6(\text{SO}_4)_4$ with vanthoffite structure. — Acta crystallogr. B, 1977, vol. 33, p. 306–307.
287. *Большаков К.А., Федоров П.И.* Двойные системы сульфата натрия с сульфатами меди(II) и железа(III). — Журн. неорганической химии, 1963, т. 8, с. 2577–2579.
288. *Большаков К.А., Федоров П.И.* Изучение систем сульфат натрия—сульфат кобальта и сульфат натрия—сульфат никеля. — Журн. общ. химии, 1956, т. 26, с. 348–350.
289. *Сперанская Е.И., Барская И.В.* Рентгенографическое и термическое исследование сплавов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$. — Журн. неорганической химии, 1961, т. 6, с. 1392–1396.
290. *Calegari G.G., Marrotta D.* The system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—PbSO}_4$. — Gazz. chim. ital., 1912, vol. 42, p. 674–679.
291. *Бакулинская Е.Л., Бергман А.Г.* Изучение системы сульфат натрия—сульфат кадмия. — Журн. неорганической химии, 1956, т. 1, с. 1035–1039.
292. *Смирнова Н.Л., Акимова Н.В., Белов Н.В.* О кристаллохимии сульфатов. — Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 80–84.
293. *Евсеева Н.Н., Лепешков И.Н.* Исследование системы хлоридов и сульфатов натрия и цинка. — Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1953, т. 22, с. 162–166.
294. *Hofer H.H., Eysel W.* Ionic conductivity of Na_2SO_4 . 1. Solid solution. — Mater. Res. Bull., 1978, vol. 13, p. 265–270.
295. *Schubert H., Eysel W.* Crystal chemistry and cation conductivity in sodium sulfate—yttrium sulfate—sodium carbonate solid solutions. — In: Proc. 6th Intern. conf. therm. anal. Basel, 1980, vol. 2, p. 93–98.
296. *Hofer H.H., Eysel W., Alpen U.von.* Electrochemistry of sodium sulfate. (I). Solid solution with ambivalent cation substitution. — J. Solid State Chem., 1981, vol. 36, p. 365–370.
297. *Федоров П.П., Полоховская Т.М., Соболев Б.П.* и др. Выращивание монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и исследование его электропроводности. — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 598–599.
298. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* Etude des systemes $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Nd}(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Gd}(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Y}_2(\text{SO}_4)_3$. — Ann. chim. (France), 1978, vol. 3, p. 187–191.
299. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M., Korytnaia F.M.* Investigation of double sulfates of potassium and rare earth elements with composition $\text{KR}(\text{SO}_4)_2$. — J. Solid State Chem., 1977, vol. 22, p. 419–423.
300. *Дегтярев П.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Кристаллическая структура безводного двойного сульфата $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2$. — Кристаллография, 1978, т. 23, с. 840–843.
301. *Дегтярев П.А., Кorytnaia Ф.М., Покровский А.Н.* и др. Кристаллическая структура безводного двойного сульфата калия и неодима. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1977, т. 18, с. 705–707.
302. *Кудин О.В., Ефремов В.А., Покровский А.Н.* и др. Синтез и рентгенографическое исследование двойных сульфатов $\text{K}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$. — Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 95–97.
303. *Дегтярев П.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* О двойных сульфатах калия и РЗЭ состава $\text{K}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$. — Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 2113–2116.
304. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* Synthesis and investigation of anhydrous double sulfates $\text{K}_6\text{R}_4(\text{SO}_4)_9$ and $\text{K}_7\text{R}_3(\text{SO}_4)_8$. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 42, p. 1197–1198.
305. *Дегтярев П.А., Кorytnaia Ф.М., Покровский А.Н.* и др. Двойные сульфаты калия и редкоземельных элементов стехиометрического и нестехиометрического состава. — В кн.: Второе Всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1978, ч. 1, с. 114.
306. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* Double sulfates of potassium and rare earth elements of non-stoichiometric composition $\text{K}_{6+3n}\text{R}_{4-n}(\text{SO}_4)_9$ ($n = 0,4$). — J. Less-Common Metals, 1979, vol. 68, p. 107–110.
307. *Дегтярев П.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* Исследование диаграммы фазового равновесия $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Yb}_2(\text{SO}_4)_3$. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1978, т. 19, с. 125–126.
- 307а. *Самарцев Б.Г., Покровский А.Н.* Исследование двойных сульфатов $\text{CsYb}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{CsLu}(\text{SO}_4)_2$. — Журн. неорганической химии, 1982, т. 27, с. 2140–2141.
- 307б. *Белоусова А.П.* Исследование растворимости в системах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Me}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{Ln—Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}; \text{M—Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) при 25°C: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1978.
308. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* Система сульфат самария—сульфат калия—вода при 25°. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, с. 484–488.
309. *Исхакова Л.Д.* Физико-химическое исследование двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1970.
310. *Трунов В.К., Исхакова Л.Д., Соловьева Н.Н.* Рентгенографическое исследование двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием состава $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$. — Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 2005–2007.
311. *Erämetsä O., Korvela T.* Potassium samarium double sulfate $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$. — Suomen kem. В, 1969, vol. 42, N 3, p. 127–128.
312. *Vickery R.C.* The chemistry of yttrium and scandium. L.: Pergamon press, 1960. 123 p.
313. *Кorytnaia Ф.М., Покровский А.Н.* Продукты дегидратации двойных сульфатов калия с европием и тербием. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 535–537.
314. *Прокофьев М.В.* Физико-химическое исследование двойных сульфатов рубидия и РЗЭ: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
315. *Niinistö L.* Preparative and structural studies on ammonium sulfates and sulfates of some trivalent metals especially lanthanoids. — Chem. Commun. Univ. Stockholm, 1973, vol. 13, p. 1–34.
316. *Кравченко Л.Х., Ручкин Е.Д., Вальцев В.К.* Осаждение из расплава солей. V. Получение и физико-химическое исследование сульфатов аммония и редкоземельных элементов церивой подгруппы. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1968, вып. 4, № 9, с. 56–61.
317. *Niinistö L., Toivonen J., Valkonen J.* The crystal structure of ammonium tetrasulfatolanthanate (III) $(\text{NH}_4)_3\text{La}(\text{SO}_4)_4$ — an example of decacoordinated lanthanum. — Finn. Chem. Lett., 1980, N 3, p. 87–92.
318. *Исхакова Л.Д., Ефремов В.А., Трунов В.К.* Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)_5\text{Pr}(\text{SO}_4)_4$. — Координац. химия, 1981, т. 7, с. 1417–1421.

319. Клевцов П.В., Винокуров В.А., Клевцова Р.Ф. Цезий-висмутый молибдат $Cs_2Bi(MoO_4)_4$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, т. 11, с. 1711–1713.
- 319а. Лазоренко Н.М., Серга Е.В., Стороженко Д.А., Шевчук В.Г. Система $K_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 70 и 100°С. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 2268–2270.
- 319б. Онищенко М.К., Скориков В.М., Шевчук В.Г. Системы $Cs_2SO_4 - Pr_2(SO_4)_3 - H_2O$ и $NiSO_4 - Pr_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 75°С. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1099–1102.
- 319в. Онищенко М.К., Скориков В.М., Шевчук В.Г. Системы $Cs_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ и $Cs_2SO_4 - Ce_2(SO_4)_3 - H_2O$ при 75°С. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 555–557.
320. Прокофьев М.В., Покровский А.Н., Ковба Л.М. О двойных сульфатах рубидия и редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 2114–2121.
321. Самарцев Б.Г., Прокофьев М.В., Покровский А.Н. и др. Условия получения, нестехиометрия и свойства двойных сульфатов цезия, рубидия и редкоземельных элементов. — В кн.: Второе Всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1978, ч. 1, с. 184.
322. Прокофьев М.В., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое исследование сульфатов $Rb_3Ln(SO_4)_3$. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1979, т. 20, с. 571–574.
323. Саруханян Н.А., Исакова Л.Д., Трунов В.К. Кристаллическая структура $RbEu(SO_4)_2$. — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 452–456.
324. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Диаграмма состояния системы $Cs_2SO_4 - La_2(SO_4)_3$. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1978, т. 19, с. 727–728.
325. Самарцев Б.Г. Физико-химическое исследование двойных сульфатов цезия и РЗЭ: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
326. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. О двойных сульфатах цезия и редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2721–2724.
327. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. и др. Рентгенографическое исследование двойных сульфатов состава $Cs_3La(SO_4)_3$ и $CsLa(SO_4)_2$. — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 2112–2113.
328. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое исследование сульфатов изоструктурных $CsNd(SO_4)_2$. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 468–471.
329. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Рентгенографическое исследование сульфатов, изоструктурных $Cs_3Nd(SO_4)_3$. — Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1980, т. 21, с. 190–192.
330. Самарцев Б.Г., Покровский А.Н., Ковба Л.М. Структура $Cs_3Yb(SO_4)_3$. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 394–396.
331. Bukovec N., Kaučič V., Golič L. Caesium lanthanum bis(sulfate). — Acta crystallogr. B, 1980, vol. 36, p. 129–130.
332. Bukovec N., Golič L., Bukovec P. et al. Die Synthese und Kristallstruktur von Caesium-Praseodym-Sulfat. — Monatsh. Chem., 1978, Bd. 109, S. 1305–1310.
- 332а. Белокосков В.И., Бондарь С.А., Трофимов Г.В. Система $K_2SO_4 - Ce_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - H_2O$ при 150–200°С. — В кн.: Физико-химические основы редкометаллового сырья. Апатиты: Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. фил. АН СССР, 1983, с. 43–54.
- 332б. Белокосков В.И., Сковородская В.П., Трофимов Г.В., Спасибенко Т.П. Система $Ce_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 150–200°С. — Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2828–2833.
- 332в. Белокосков В.И., Бондарь С.А., Трофимов Г.В. Система $Rb_2SO_4 - Ce_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - H_2O$ при температуре 150–200°С. — В кн.: Физико-химические основы редкоземельного сырья. Апатиты: ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. фил. АН СССР, 1983, с. 54–64.
333. Шевчук В.Г., Молодкин А.К., Стороженко Д.А. и др. Термографическое и рентгенографическое изучение двойного сульфата $Cs_3Gd(SO_4)_3$. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 2421–2422.
334. Ремизов В.Г., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г. Исследование термической устойчивости двойных сульфатов скандия и щелочных металлов. — Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 2362–2367.
335. Ремизов В.Г., Коротаева Л.Г., Дударева А.Г. и др. Диаграмма плавкости системы $Li_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, с. 461–462.
336. Ремизов В.Г., Коротаева Л.Г., Дударева А.Г. и др. Система $Na_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2308–2310.
337. Комиссарова Л.Н., Башков Б.И., Шацкий В.М. Исследование комплексных сульфатов скандия с рубидием и цезием. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1507–1512.
338. Коротаева Л.Г., Ремизов В.Г., Дударева А.Г. и др. Системы сульфат калия и рубидия-сульфат скандия. — Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2197–2199.
339. Ремизов В.Г., Коротаева Л.Г., Дударева А.Г. и др. Система $Cs_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$. — Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, с. 2319–2320.
340. Korytnaya F.M., Rokrovskii A.N., Degtyarev P.A. Investigation of phase equilibria in the systems $K_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$, $Rb_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$ and $Cs_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$. — Thermochim. acta, 1980, vol. 41, p. 141–146.
341. Корытная Ф.М., Покровский А.Н. О двойных сульфатах скандия и щелочных металлов состава $M_3Sc(SO_4)_3$. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1980, т. 21, с. 390–392.
342. Корытная Ф.М., Путилин С.Н., Покровский А.Н. Исследование двойных сульфатов щелочных металлов и скандия методом высокотемпературной рентгенографии. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1716–1720.
343. Корытная Ф.М., Покровский А.Н. Исследование фазовых диаграмм $M_2SO_4 - Sc_2(SO_4)_3$, где $M = K, Rb, Cs$ /Ред. Журн. Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. М., 1984. 5 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 05.02.84, № 1072 Деп.
344. Bernard J., Perret R., Couchot P. Mise en évidence d'une nouvelle famille monoclinique des sulfates doubles anhydres $M^I M^{III}(SO_4)_2$. — C. r. Acad. sci. C, 1970, t. 271, p. 1066–1069.
345. Perret R. Etude cristallographique du sulfate double de scandium et de potassium. — Bull. Soc. fr. minér. et cristallogr., 1970, t. 93, p. 493–494.
346. Graeber E.J., Rosenzweig A. The crystal structures of yavapaiite, $KFe(SO_4)_2$, and goldichite, $KFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Amer. Miner., 1971, vol. 56, p. 1917–1933.
347. Manoli J.M., Herpin P., Pannetier G. Structure cristalline du sulfate double d'aluminium et de potassium. — Bull. Soc. chim. France, 1970, N 1, p. 98–101.
348. Pannetier G., Manoli J.M., Herpin P. Mise en évidence d'une nouvelle $A^I B^{III}(SO_4)_2$, avec $A^I = K, NH_4, Rb$ et $B^{III} = In, Tl^{III}$: Essai de comparaison des sulfates doubles anhydres dans le groupe IIIb. — Bull. Soc. chim. France, 1972, N 2, p. 485–490.
349. Perret R., Rosso B. Caractérisation cristallographique des sulfates doubles des scandium. — C. r. Acad. sci. C, 1968, t. 266, p. 1038–1040.
350. Perret R., Couchot P. Dimorphisme présenté par les sulfates doubles anhydres $TlM^{III}(SO_4)_2$ et $NH_4 M^{III}(SO_4)_2$ ($M^{III} = Ga, Cr, Fe, V, Sc$). — C. r. Acad. Sci. C, 1972, t. 274, p. 55–58.
351. Erämetsä O., Nauka M. Studies of scandium sulfates. I. The double sulphates of scandium with ammonia. — Suomen kem., 1966, vol. 39, p. 242–245.
352. Сироткин С.П., Фомичев В.В., Петров К.И. и др. ИК-спектры поглощения двойных безводных сульфатов лития и РЗЭ. — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 946–949.
353. Важнов А.К., Покровский А.Н., Фомичев В.В. КР-спектры двойных сульфатов лития и РЗЭ. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 2861–2863.
354. Важнов А.К., Дягярев П.А., Фомичев В.В. ИК-спектроскопическое исследование безводных сульфатов калия и РЗЭ состава $K_3TR(SO_4)_3$. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 3016–3019.
355. Bukovec N., Bukovec P., Siftar J. KR-pectren der Caesium-bis sulfatometallate (III). — Monatsh. Chem., 1980, Bd. 111, S. 957–961.
356. Полищук В.И., Гайгерова Л.С., Покровский А.Н. Изучение люминесцентных свойств безводных двойных сульфатов европия и щелочных элементов состава $MEu(SO_4)_2$. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 1805–1808.
357. Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И. Опыт структурной классификации сульфатов. — Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 662–669.
358. Kookoros P.A., Rentzeperis P.G. Crystal structure of cadmium sulfate. — Ztschr. Kristallogr., 1963, Bd. 119, S. 234–237.

359. Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И. О кристаллической классификации сульфатов. — Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 629–632.
360. Горогоцкая Л.И., Бокий Г.Б. Щелочные структуры сульфатов. — Журн. структур. химии, 1972, т. 13, с. 644–654.
361. Sonneveld E.J., Wisser J.W. Structure and hydrogen bonding of NaHSO_4 . — Acta crystallogr., 1979, vol. 35, p. 1975–1977.
362. Sahl K. Refinement of the crystal structures of PbCl_2 , BaCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 . — Beitr. Miner. Petrogr., 1963, Bd. 9, S. 111–123.
363. Зигбан К., Мордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
364. Cheng G.C.H., Zussman J. Crystal structure of anhydrite. — Acta crystallogr., 1963, vol. 16, p. 767–768.
365. Филатова С.А., Горощенко Ю.Г., Антишко А.Н. Двойные сульфаты титана и лантана. — Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2937–2939.
366. Филатова С.А., Горощенко Ю.Г., Янкович В.Н. Двойные сульфаты титана с редкоземельными элементами цериевой подгруппы. — Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 956–959.
367. Jasim F., Idan K.R. Thermal and X-ray studies of binary rare earths sesquioxides–alkali persulfates systems. — In: Proc. 6th Intern. conf. therm. anal. Basel, 1980, vol. 2, p. 211–216.
368. Jasim F., Idan K.R. Thermal and X-ray studies of binary rare earths sesquioxides–alkali persulfates systems. — J. Therm. Anal., 1981, vol. 21, p. 249–262.
369. Hussain K.I., Jasim F. Thermal and X-ray studies of reactions between terbium (III, IV) oxide and persulfates of sodium and potassium. — Thermochim. acta, 1982, vol. 54, p. 87–92.
370. Igal J.R., Jasim F. Nonisothermal study of cerium(IV) oxide–alkali persulfate binary systems. — Thermochim. acta, 1982, vol. 54, p. 93–98.
371. Hussain K.I., Jasim F. Thermoanalytical behavior of europium (III) and erbium(III) oxides – alkali persulfates binary systems. — Thermochim. acta, 1982, vol. 55, p. 173.
372. Igal J.R., Hussain K.I., Jasim F. Thermoanalytical studies of lutetium oxide and ytterbium trioxide – alkali persulfate binary systems. — Thermochim. acta, 1982, vol. 58, p. 355–361.
373. Корытная Ф.М., Покровский А.Н. Об образовании тройных сульфатов щелочных и РЗЭ. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 2001–2002.
374. Путилин С.Н., Корытная Ф.М. Тройные сульфаты щелочных и редкоземельных элементов. — В кн.: Второе совещ. по химии и технологии редких и рассеянных элементов: Тез. докл. Ереван, 1981, с. 110.
375. Корытная Ф.М., Путилин С.Н., Покровский А.Н. Кристаллическая структура $\text{Li}_x\text{K}_3-x\text{Nd}_3(\text{SO}_4)_6$ / Ред. журн. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. Рукопись деп. в ВИНТИ 14.03.84, № 1435–84 деп.
376. Perret R. Scandium salts: Triple sulfates $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$. — C.r. Acad. sci. C, 1975, vol. 280, p. 1415–1417.
377. Гетьман Е.И., Мохосов М.В., Зволенко П.Т. Сульфатомолибдаты и изоморфизм в системах $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1496–1500.
378. Кокот И.Ф., Мохосов М.В., Кисель Н.Г. Взаимодействие MoO_3 с сульфатами щелочных металлов в расплавах. — Изв. вузов. Цветн. металлы, 1970, № 1, с. 87.
379. Мохосов М.В., Алексеев В.П., Бутуханов В.А. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука, 1981. 137 с.
380. Мохосов М.В., Кокот И.Ф., Луцыйк В.И. Взаимодействие средних молибдатов РЗЭ с сульфатами щелочных металлов в расплавах. — Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 3094–3097.
381. Хайкина Е.Г., Алексеев Ф.П., Мохосов М.В. и др. Двойные сульфатомолибдаты калия с некоторыми элементами иттриевой подгруппы лантаноидов. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, с. 1692–1693.
382. Балданова Д.Д., Евдокимов А.А., Фомичев В.В. Сульфатомолибдаты рубидия и лантаноидов. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 2687–2689.
383. Балданова Д.Д., Евдокимов А.А., Соколовский Б.И. и др. О р-модификациях $\text{MLn}[(\text{MoO}_4)_4]_5(\text{SO}_4)_0,5$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$). — Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 262.
384. Евдокимов А.А., Балданова Д.Д., Фомичев В.В. Сульфатомолибдаты цезия и лантаноидов. — Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1457–1459.
385. Мащичек И., Евдокимов А.А., Трунов В.К. Двойные сульфатовольфраматы рубидия и редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2119.
386. Евдокимов А.А., Мащичек И., Трунов В.К. и др. Двойные сульфатовольфраматы цезия и редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 2040–2044.
387. Трунов В.К., Рыбаков В.К. О структуре $\alpha\text{-RbLa}(\text{MoO}_4)_2$. — Журн. структур. химии, 1971, т. 12, с. 546–547.
388. Стицын В.И., Рыбаков В.К., Трунов В.К. О двойных вольфраматах рубидия и цезия с редкоземельными элементами. — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 830.
389. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф., Демнев А.В. Двойные рубидиевые молибдаты и вольфраматы скандия и индия и калий-индиевый вольфрамат, кристаллизующиеся в структурных типах $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$. — Кристаллография, 1972, т. 17, с. 545–551.
390. Польщикова З.Я., Трунов В.К. Рентгеновское исследование двойных вольфраматов $\alpha\text{-KLn}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Eu}$). — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 268–269.
391. Клевцова Р.Ф., Борисов С.В. Рентгеноструктурное исследование двойного молибдата $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$. — Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1333–1336.
392. Клевцова Р.Ф., Винокуров В.А., Клевцов П.В. Кристаллическая структура и термическая стабильность цезий-празеоимового молибдата $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$. — Кристаллография, 1972, т. 17, с. 284–288.
393. Vickery R.C. Polynuclear complexes of lanthanon sulfates. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1101–1104.
394. Issa J.M., Issa R.M., Ahmed Y.Z. Thorium (IV), cerium (III) and uranium (VI) chelates with some hydroxyanthraquinones. — Egypt. J. Chem., 1975, vol. 18, p. 427–444.
395. Торгонская Т.И., Усенко А.И., Скутов И.К. Аммиакаты сульфатов лантана, празеодима и неодима. — Координац. химия, 1983, т. 9, с. 1052–1056.
396. Пономаренко В.И., Куркутова Е.Н., Порай-Кошиц М.А. и др. Кристаллическая структура сульфата церия состава $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{O}(\text{NH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 360–362.
397. Алиева З.Ф., Шаламов А.Е., Сулайманкулов К.С. Рентгенофазовый анализ соединений мочевины с неорганическими солями. — Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1972, т. 22, № 2, с. 76–78.
398. Левина О.И., Малкова В.В., Седов В.В. Кристаллографические данные соединений $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. — В кн.: Структура и свойства кристаллов. Владимир: Влад. пед. ин-т, 1974, вып. 2, с. 172–174.
399. Еремин Ю.Г., Мартышова Т.И. Количественное осаждение сульфата церия в виде ацидокомплекса с ω -капролактамом. — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1630.
400. Трофимов Г.В., Белокосков В.И. Исследование системы $\text{CeO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25, 50, 75 и 100°С методом растворимости. — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 260–266.
- 400a. Lindgren O. The crystal structure of cerium(IV) sulfate tetrahydrate, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Acta chem. scand., 1977, vol. A31, p. 453–456.
401. Трофимов Г.В. Система $\text{CeO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 100–200°С. — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 2831–2834.
402. Meyer R.J., Aufrecht A. Die Sulfate des vierwertigen Cers. — Berichte, 1904, Bd. 37, S. 140–153.
403. Muthmann W., Stützel L. Ueber Cerisulfate. — Berichte, 1900, Bd. 33, S. 713–765.
404. Актиниды/ Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 702 с.
405. Трофимов Г.В., Бондарь С.А., Рой В.А. Система $\text{Ce}_2\text{SO}_4 - \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25–150°С. — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 3120–3126.
406. Бондарь С.А. Двойные сульфаты церия (IV) и щелочных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. фил. АН СССР, 1983.
407. Lindgren O. Cerium(IV) oxide sulfate hydrate, a new refinement. — Acta crystallogr., 1976, vol. B32, p. 3347–3348.
- 407a. Lindgren G. The crystal structure of $\text{Ce}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$. — Ark. kemi, 1956, vol. 10, p. 183–197.

4076. *Indgren O.* The crystal structure of a dimetric cerium(IV) sulfate $Ce_2(OH)_2(H_2O)(SO_4)_3$. — Acta chem. scand., 1977, vol. A31, p. 163–166.
408. *Кравцов В.И., Смирнова Л.Я., Бабищева О.А.* Потенциометрическое исследование комплексов церия в кислых сульфатно-перхлоратных электролитах. — Журн. электрохимии, 1977, т. 13, с. 1787–1792.
409. *Kunz A.H.* The reduction potential of the ceric-cerous electrode. — J. Amer. Chem. Soc., 1931, vol. 53, p. 98–102.
410. *Arthur A., Noves A.A., Garner C.S.* Strong oxidizing in nitric acid solution. I. Oxidation potential of cerous-ceric salts. — J. Amer. Chem. Soc., 1936, vol. 58, p. 1265.
411. *Hardwick I.J., Robertson E.* Association of ceric ions with sulphate (a spectral study). — Canad. J. Chem., 1951, vol. 29, p. 828.
412. *Бондарева Т.Н., Барковский В.Ф., Великанова Г.В.* Комплексные соединения церия (IV) с сульфат-ионами. — Журн. неорганической химии, 1965, т. 10, с. 127–131.
413. *Lee R., Andersson K.C.* Spectrophotometric studies on cerium (IV) sulfate complexion. — J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, p. 167–171.
414. *Головня В.А., Постелова Л.А.* Определение значений рефракций сульфатоцерийных соединений. — Журн. неорганической химии, 1961, т. 6, с. 1574–1581.
415. *King E.L., Pandow M.L.* The rate law and mechanism for the reaction of cerium(IV) and bromide ion in aqueous sulfate media. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 3063–3068.
416. *Харзеева С.Э., Серебренников В.В.* Исследование сульфатных комплексов Ce^{IV} с помощью инфракрасных спектров поглощения. — Журн. неорганической химии, 1967, т. 12, с. 3026–3030.
417. *Головня В.А., Постелова Л.А.* Синтез комплексных сульфатных соединений четырехвалентного церия. — Журн. неорганической химии, 1961, т. 6, с. 636–639.
418. Химия и технология редких и рассеянных элементов/ Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. шк., 1978. Ч. 2. 639 с.
419. *Головня В.А., Постелова Л.А., Болотова Г.Т.* Ацидокомплексные соединения церия (IV) и урана (IV). — Журн. неорганической химии, 1960, т. 5, с. 2204–2206.
420. *Mellor J.W.* A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. — L. ed., 1924, vol. 5, p. 653–654.
421. *Рогачев Д.Л., Бондарь С.А., Шульгина М.П.* и др. Некоторые характеристики двойных сульфатов церия (IV) с цезием и рубидием. — Журн. неорганической химии, 1979, т. 24, с. 2406–2408.
422. *Бугаенко Л.Т., Гуань-Линь Чуан.* Спектрофотометрия серноокислых комплексов церия (IV). — Журн. неорганической химии, 1963, т. 8, с. 2479–2482.
423. *Харзеева С.Э., Вяткина А.С., Серебренников В.В.* Дегидратация аквасульфатных комплексов церия. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 1861–1864.
424. *Рогачев Д.Л., Анцышкина А.С., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурное исследование некоторых сульфатов циркония, гафния и четырехвалентного церия. — Журн. структур. химии, 1972, т. 13, с. 260–265.
- 424а. *Рогачев Д.Л., Порай-Кошиц М.А., Кузнецов В.Я., Дикарева Л.М.* Структура $Ce(SO_4)_2$. — Журн. структур. химии, 1977, т. 15, с. 465–470.
425. *Sata H., Yoshima K.* Formation of ceriumsesquisulfides by the reactions of cerium (IV) sulfate and cerium(III) sulfate with hydrogen sulfide. — Nihon Daigaku Bunsigakubu Shizen Kagaku Kenhyneho Kehkyu Kigo, 1977, vol. 19, p. 15–20.
426. *Бондарь С.А., Трофимов Г.В., Попова Р.А.* и др. Термическое исследование двойных сульфатов церия (IV). — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, с. 1209–1212.
427. *Athavale V.T., Padmanabha J.C.S.* Studies on some metal-hydrazine complexes. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 1003–1012.
428. Анализ минерального сырья/ Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. Л.: ГНТИХЛ, 1956. 1056 с.
429. *Moeller Th., Kremers H.E.* Rare earths: Double Na_2SO_4 precipitation for separation of Tb and Y earths. — Industr. Eng. Chem. Anal. Educ., 1945, vol. 17, p. 44–45.
430. *Горощенко Я.П., Белокосков В.И., Бабкин Л.Г.* Распределение редкоземельных элементов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации двойных сульфатов. — Журн. прикл. химии, 1960, т. 33, с. 803–808.
431. *Котляров Р.В., Краузе И.Э., Паткин А.Н.* Некоторые вопросы переработки сырья, содержащего лантаноиды, химическим путем. — Докл. С.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1958, вып. 34, с. 219–225.
432. *Тер-Шмаонов Г.А.* Получение высокопроцентного концентрата окиси церия из отработанного полирита. — Докл. С.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1957, вып. 30, с. 228–231.
433. *Миронов Н.Н., Букин В.Ф.* К вопросу об очистке солей редкоземельных элементов перекристаллизацией. — Тр. по химии и хим. технологии, 1959, вып. 3, с. 527.
434. *Marsh J.K.* The separation of the lanthanons with the aid of ethylenediaminetetraacetic acid ("enta acid"). IV. Sodium lanthanon sulfate precipitation from sodium lanthanon enta solution. — J. Chem. Soc., 1952, p. 4804–4811.
435. *Marsh J.K.* Separation of the lanthanon with the aid of ethylenediamine-NNN'N'-tetraacetic acid. — J. Chem. Soc., 1950, p. 1819–1823.
436. *Kleinberg J., Taebel W.A., Audrieth L.F.* Sulfamic acid in the separation of the rare earths. — Industr. Eng. Chem. Anal. Educ., 1939, vol. 11, p. 368–369.
437. *Fernandes L.* Über die Fraktionierung der Cererden und die Trennung der verschiedenen Gruppen der seltenen Erden. — Gazz. chim. ital., 1924, vol. 54, p. 623–628; Цит. по: Chem. Zentr.-Bl., 1925, Bd. 1, S. 133.
438. *Rolla L., Cuttica V., Fernandes L.* Über die Trennung des Yttriums von den anderen Elementen des Gadolinits. — Gazz. chim. ital., 1924, vol. 54, p. 617–622; Цит. по: Chem. Zentr.-Bl., 1925, Bd. 1, S. 132.
439. *Якубович Е.Н., Белокосков В.И., Малцацкая Е.Н.* Экстракционная конверсия технических двойных сульфатов РЗЭ. — В кн.: Физико-химические исследования соединений металлов и их сплавов. Апатиты, 1981, с. 119–122.
440. Pat. 2222924 (US). Cerium sulfate/ L.Weiss; Chem. Abstr., 1941, vol. 35, p. 1947.
441. *Streaks T., Schonbuch G.* Redox anomaly of the cobalt(II)-cobalt(III) system and the Marcus theory. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1978, vol. 14, p. 235–237.
442. *Романов В.Ф.* Каталитические свойства соединений рутения (III) в реакции окисления гидразина сульфатом церия (IV). — Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 1119–1123.
443. *Thielemann H.* Zur Einwirkung von Cer(IV)-Sulfat auf die isomeren Kresole und das Phenol. — Ztschr. Chem., 1975, Bd. 15(8), S. 307–308.
444. *Meyer R.J.* Bibliographie der seltenen Erden. — Ztschr. anorg. Chem., 1905, Bd. 43, S. 416–492.
445. *Багиров С.Н.* Влияние солей церия и ростковых веществ нефти на углеводный и катехоламинный метаболизм и на биологическую активность центральной нервной системы. — Учен. зап. Азерб. мед. ин-та 1967, т. 26/27, с. 212–215.
446. *Багиров С.Н.* Влияние солей церия на нейрохимические сдвиги в симпатической нервной системе. — Учен. зап. Азерб. мед. ин-та, 1969, т. 30, с. 18–22.
447. *Mansour O.Y., Nagaty A.* Graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose by use of tetravalent cerium(IV). — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1974, vol. 12 (1), p. 141–152.
448. Pat. 6900878, 16/I–69 (Jap.). Yttrium compounds as catalysts in preparation of polyesters/ T. Toda, K. Yoda, N. Kohida; Chem. Abstr., 1969, vol. 70, N 115682m.
449. *Bahadur K., Iyotishmati U.* Effect of uranyl acetate on microbial fixation of nitrogen in the presence of lanthanum sulfate. — Zentr.-Bl. Bakteriöl., Parasitenk., Infektionskrankh. und Hyg. Abt. 2, 1976, Bd. 131, S. 157–162.
450. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973. 355 с.
451. *Боговина В.И., Новак В.П., Мальцев В.Ф.* Амперометрическое титрование ионов двухвалентного железа в оксалатных ваннах раствором серноокислого церия (IV). — Завод. лаб., 1963, т. 29, с. 654–655.
452. *Кольгоф И.М., Бельчер Р., Стенгер В.А., Марсуяма Дж.* Объемный анализ. М.: ГНТИХЛ, 1961. Т. 3. 288 с.
453. *Walden G.H., Hammett L.P., Chapman R.P.* Phenanthroline-ferrous ion: A reversible oxydation — indicator of high potential and its use in oximetric titrations. — J. Amer. Chem. Soc., 1933, vol. 55(7), p. 2649–2654.
454. *Koenig K.H.* Cation exchange selectivity of crystalline cerium(IV) phosphate-sulfates. — J. Chromatogr., 1977, vol. 102, p. 99–107.
455. *Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н., Ершович Т.А.* Буферизирующие свойства растворов сульфатов натрия, кадмия, меди и лантана при атомно-абсорбционном определении рутения, иридия, родия в растворах сложного состава. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 29, с. 2128–2131.

СУЛЬФИТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Первые сведения о сульфитах РЗЭ были получены более 100 лет назад [1, 2]. Однако достаточно объективная характеристика методов синтеза простых и комплексных сульфитов, их строения и физико-химических свойств дана в работах, выполненных за последнее десятилетие, в связи с открывшимися перспективами использования этих соединений для получения технически важных материалов.

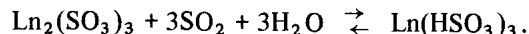
2.1. Средние сульфиты РЗЭ

Получение и растворимость

В ранних исследованиях [1-14] средние сульфиты Sc, Y и отдельных лантаноидов состава $Ln_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2\div6; 9\div72$) были выделены при пропускании SO_2 в водную суспензию свежесажденного гидроксида РЗЭ, либо обменным взаимодействием раствора щелочи, насыщенного SO_2 слегка растворимыми солями РЗЭ, либо растворением карбоната РЗЭ в сернистой кислоте.

В результате систематических исследований [15-23] за последние годы получены сульфиты практически всех РЗЭ (табл. 2.1). Общим методом их синтеза является пропускание сернистого газа через водную суспензию соответствующего оксида. Для скандия в качестве исходного вещества используется суспензия свежесажденного гидроксида, так как Sc_2O_3 непосредственно не реагирует с SO_2 [15]. Гидроксид используется и для получения сульфита гербия [21].

В присутствии избытка H_2SO_3 возможно образование бисульфитов РЗЭ [24], т.е. имеет место равновесие



Количество образующегося среднего сульфита увеличивается при нагревании и зависит от pH среды (осаждение среднего сульфита наблюдается при pH 3,5-5,5). Состав кристаллогидратов $Ln_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3, 4, 6$) зависит от условий кристаллизации (температуры и длительности). Сульфиты РЗЭ осаждаются в виде мелкокристаллических порошков, образованных призматическими или игольчатыми кристаллами. Получить достаточно крупные монокристаллы не удается [15-23].

Безводные средние сульфиты РЗЭ $Ln_2(SO_3)_3$ образуются при термическом разложении соответствующих кристаллогидратов в области температур 165-285°C [15-23, 25] (см. ниже).

Основные сульфиты скандия состава $Sc_2(SO_3)_3 \cdot ScOH(SO_3) \cdot nH_2O$ ($n = 2, 6$) получены при взаимодействии раствора $ScCl_3$ с 0,1 М раствором

Таблица 2.1

Состав и условия получения $Ln_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$

n	Ln	Условия синтеза	Условия кристаллизации	Литература
3	Sc, Y, Tb÷Lu	$t = 20^\circ C, pH 4-5,$ $\tau = 4\div6$ ч	Инертная атмосфера, $t = 20^\circ C, \tau = 1$ сут	[15-17]
	Gd	$t = 20^\circ C, pH 4-5,$ $\tau = 4\div6$ ч	Инертная атмосфера, $t = 10^\circ C, \tau = 2\div3$ сут	[18]
	Sm÷Dy, Tm	$t = 20^\circ C, \tau = 2$ ч	Под слоем парафина, $t = 60\div70^\circ C, \tau = 1\div3$ сут	[19-22]
4	Y, La, Pr, Er	$t = 20^\circ C, \tau = 2$ ч	Под слоем парафина, $t = 60\div70^\circ C, \tau = 1$ сут	[19]
	La	$t = 20^\circ C, pH 4-5,$ $\tau = 4\div6$ ч	Инертная атмосфера, $t = 20^\circ C, \tau = 1$ сут	[15]
6	Pr÷Gd	$t = 20^\circ C, pH 4-5,$ $\tau = 4\div6$ ч	Инертная атмосфера, $t = 20^\circ C, \tau = 2\div3$ сут	[18, 23]
	Sm÷Gd	$t = 20^\circ C, \tau = 2$ ч	Под слоем парафина, $t = 20^\circ C, \tau = 2\div7$ сут	[21]

$Na_2S_2O_3$ [26]. Состав кристаллогидрата определяется условиями осаждения: при pH 2 выделяется гексагидрат, при pH 4 - дигидрат основного сульфита. Полученные осадки содержат свободную серу [25].

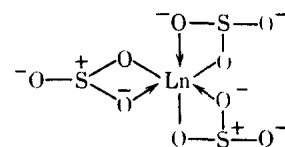
Возможно образование смешанных сульфитов РЗЭ состава $HoEr(SO_3)_3 \cdot H_2O, NdSm(SO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $LaHo(SO_3)_3 \cdot 4H_2O$ при пропускании SO_2 через водную суспензию соответствующих оксидов. Доказано [27], что они являются индивидуальными соединениями.

Растворимость средних сульфитов РЗЭ в воде [28, 29] существенно меньше по сравнению с растворимостью соответствующих сульфатов. Это обусловлено повышенной прочностью связи Ln-O вследствие меньшего деформирующего действия серы на кислород в анионе SO_3^{2-} по сравнению с SO_4^{2-} . Ниже приведены сравнительные данные по растворимости в воде (моль/л) сульфатов и сульфитов лантана и неодима при 28°C [29].

Ln	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
La	0,750	0,004
Nd	0,110	0,008

Растворение может быть связано [28, 29] с образованием как аквакомплексов $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$, так и ацидокомплексов $[LnX_n]^{(n-3)-}$, а также смешанных акваацидокомплексов $[Ln(H_2O)_{n-m}X_m]^{(m-3)-}$.

Существование в растворе комплексного аниона $[Ln(SO_3)_3]^{3-}$ доказано методом анионного обмена [30]. Для него предполагается структура с тремя четырехчленными замкнутыми циклами [30]



Растворы этих комплексов легко окисляются кислородом воздуха до

Таблица 2.2

Произведение растворимости для сульфитов РЗЭ
в разбавленных минеральных кислотах при 25°С [28]

Ln	ПР	Ln	ПР
La	$1,5 \pm 0,9 \cdot 10^{-22}$	Nd	$7,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-20}$
Ce	$5,9 \pm 2,8 \cdot 10^{-22}$	Sm	$7,8 \pm 3,8 \cdot 10^{-22}$
Pr	$4,8 \pm 2,2 \cdot 10^{-21}$		

Таблица 2.3

Термодинамические характеристики сульфитов РЗЭ
в водных растворах [31]

Соединение	$-\Delta H_f^{298,15^\circ}$, ккал/моль	$-\Delta G_f^{298,15^\circ}$, ккал/моль	$-S_f^{298,15^\circ}$, ккал/(моль·град)
La ₂ (SO ₃) ₃	797,6	707,4* 675,448	139,091
Ce ₂ (SO ₃) ₃	794,6	700,3* 671,852	134,091
Pr ₂ (SO ₃) ₃	750,1* 796,6	701,9* 673,154	-117,090* 135,291
Pr ₂ (SO ₃) ₃ · 2H ₂ O		898,8 }*	
Nd ₂ (SO ₃) ₃	792,0	696,4 } 669,34	133,691
Sm ₂ (SO ₃) ₃	789,20	695,5* 665,36	138,691
Eu ₂ (SO ₃) ₃	750,6	625,228	139,891
Gd ₂ (SO ₃) ₃	786,5	664,222	134,231
Tb ₂ (SO ₃) ₃	791,8	666,504	141,691
Dy ₂ (SO ₃) ₃	791,60	664,946	145,291
Ho ₂ (SO ₃) ₃	803	676,882	143,491
Er ₂ (SO ₃) ₃	797	669,732	148,491
Tm ₂ (SO ₃) ₃	796,60	666,326	148,091
Yb ₂ (SO ₃) ₃	782,2	657,066	147,691
Lu ₂ (SO ₃) ₃	779,6	650,858	163,931
Y ₂ (SO ₃) ₃	805,40	678,226	161,891
Sc ₂ (SO ₃) ₃	753,32	628,12	159,891

Примечание. Звездочкой отмечены данные для кристаллического состояния.

сульфатов, причем устойчивость к окислению уменьшается с возрастанием атомного номера РЗЭ [30].

Характеристика растворимости средних сульфитов РЗЭ в разбавленных растворах азотной, серной и соляной кислот представлена в табл. 2.2 [28]. Наблюдается увеличение растворимости по ряду сульфитов от La к Nd с последующим уменьшением ее при переходе от Nd к Sm. Это связано с изменением степени гидратации иона РЗЭ и прочности его связи с анионом. Преобладание первого из двух конкурирующих энергетических эффектов

вызывает увеличение растворимости в ряду La → Nd, а второго — уменьшение растворимости при переходе к сульфиту самария.

Термодинамические характеристики, имеющиеся в литературе для сульфитов РЗЭ в растворе и кристаллическом состоянии, представлены в табл. 2.3 [31].

Строение

В настоящее время на основании рентгенофазового анализа порошков кристаллогидратов и безводных сульфитов РЗЭ выделено несколько структурных типов, характерных для этих соединений [15–18, 23, 25].

Изоморфный ряд образуют тригидраты Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), кристаллизующиеся в триклинной сингонии, Z = 2 [20, 21]. Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 2.4. Предполагается изоструктурность тригидратов сульфитов Ho ÷ Lu и Y [15]. Соединение Sc, согласно [15], рентгеноаморфно.

Гексагидраты сульфитов Sm, Eu и Gd образуют изоморфный ряд моноклинной сингонии (табл. 2.4) [21]. Данные по строению других гидратов сульфитов РЗЭ противоречивы.

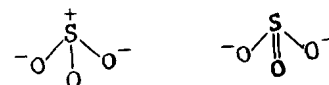
Для безводных сульфитов Ln₂(SO₃)₃ однозначные сведения об их кристаллической структуре также отсутствуют. Предполагается изоструктурность соединений Gd ÷ Lu, Y и соединений РЗЭ цериевой подгруппы [15–18, 23, 24]. В работе [20] установлена изоморфность безводных сульфитов Sm, Gd и Dy.

Исследование колебательных спектров подтверждает разнообразие структур кристаллогидратов и безводных сульфитов РЗЭ [15–18, 20, 21, 23, 25]. Частоты полос в ИК-спектрах и их интерпретация представлены в табл. 2.5 [17].

Наблюдается практически полное подобие спектров сульфитов Ln₂(SO₃)₃ · 6H₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu), Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Tb, Dy), Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Для кристаллогидратов Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O [15] в спектрах наблюдаются группы полос, соответствующих колебаниям сульфит-иона и молекул воды. Вероятно наличие в структуре системы водородных связей [15]. Минимальное искажение SO₃-групп и сохранение ими симметрии C_{3v}, характерной для свободно-го сульфит-иона [32–35], отмечается для Sc₂(SO₃)₃ · 3H₂O.

Изоструктурность кристаллогидратов сульфитов РЗЭ иттриевой подгруппы подтверждается данными колебательной спектроскопии (см. табл. 2.5) [17]. Судя по сложному характеру спектров этих соединений в области валентных и деформационных колебаний сульфит-иона, SO₃-группы сильно искажены и их координация ионом металла осуществляется одновременно через атомы O и S [36–42].

Отметим, что для иона SO₃²⁻ можно предположить две резонансные структуры [41]:



Взаимодействие кислорода с ионом металла должно обуславливать пре-

Таблица 2.4

Кристаллохимические характеристики гидратов сульфитов РЗЭ

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	a	град		V, Å ³
					β	γ	
Sm ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	9,528	8,798	6,647	105,07	94,91	90,50	535,8
Eu ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	9,528	8,779	6,623	105,53	94,60	90,59	531,7
Gd ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	9,525	8,770	6,604	105,49	94,24	90,94	529,8
Tb ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	9,523	8,782	6,574	105,75	94,02	90,73	527,5
Dy ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	9,509	8,772	6,571	105,72	93,91	90,77	526,1
Sm ₂ (SO ₃) ₃ · 6H ₂ O	20,736	7,104	16,498		110,84		

Таблица 2.5

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах Ln₂(SO₃)₃ · nH₂O

Соединение	ν (H ₂ O)	δ (H ₂ O)	ν ₁ , ν ₃	ν ₂ , ν ₄
Sc ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	3200–3600	1635	935, 1000, 1150	410, 505, 655
La ₂ (SO ₃) ₃ · 4H ₂ O	3200–3600	1630	870, 890, 935, 980, 1040, 1140, 1170	420, 462, 540, 630
Pr ₂ (SO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3200–3600	1650	855, 952, 1005, 1045, 1140	435, 545, 610, 620, 663
Gd ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	3200–3600	1635	865, 895, 950, 995, 1040, 1165	453, 482, 530, 632, 555, 660
Gd ₂ (SO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3200–3600	1645	865, 890, 845, 998, 1055, 1160	460, 485, 530, 553, 630, 663
Tb ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	3200–3600	1640	850, 890, 940, 1020, 1150	410, 450, 487, 565, 630, 665
Ho ₂ (SO ₃) ₃ · 3H ₂ O	3200–3600	1640	825, 855, 920, 930, 955, 1025, 1040, 1115, 1155	405, 445, 495, 533, 555, 625, 645, 665

Примечание. Частоты ν₁, ν₃ соответствуют валентным колебаниям сульфито-групп; частоты ν₂, ν₄ соответствуют деформационным колебаниям этих групп.

имущественный вклад первой структуры, а взаимодействие сера–металл – второй структуры.

Признаком координации сульфитогрупп через атом S является наличие валентного колебания ν = 975 см⁻¹; наличие же интенсивной полосы ниже 960 см⁻¹ является признаком реализации координации металл–кислород [41].

Для изоструктурных Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Tb, Dy), кристаллизующихся в структурном типе, отличающемся от других тригидратов сульфитов РЗЭ, координация SO₃-групп осуществляется однотипно через атом серы (см. табл. 2.5) [41]. По данным [17, 18], состояние сульфитогрупп в Gd₂(SO₃)₃ · 3H₂O отличается от соответствующих соединений Tb и Dy. Согласно [20, 21], напротив, Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) образуют один изоморфный ряд. Наличие в ИК-спектрах интенсивной полосы ν = 1000 см⁻¹ позволяет предположить [41], что группы SO₃²⁻ координированы металлом через атом серы.

Для La₂(SO₃)₃ · 4H₂O относительно простой характер спектра свидетельствует о наличии в структуре однотипных сульфитогрупп [15, 17]. Единое мнение относительно типа координации сульфитогрупп для гексагидратов сульфитов РЗЭ отсутствует. Согласно [21], соединения Sm, Eu, Gd относятся к одной группе и их ИК-спектры подобны спектрам тригидратов. Однако, по данным [18, 23], отмечается подобие спектров Ln₂(SO₃)₃ · 6H₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) и их отличие от спектра Gd₂(SO₃)₃ · 6H₂O (см. табл. 2.5). При этом сделан вывод о сильном искажении сульфитогрупп в ряду гексагидратов и реализации двух типов их координации.

При дегидратации сульфитов РЗЭ цериевой подгруппы наблюдалось изменение характера их ИК-спектра [18, 23], слабое в области валентных колебаний и существенное в области деформационных колебаний сульфитогрупп. Для сульфитов РЗЭ иттриевой подгруппы при обезвоживании наблюдалось существенное изменение характера спектров в области валентных колебаний сульфитогрупп [24]. Это позволило сделать вывод об изменении типа их координации, что, в свою очередь, свидетельствует о вхождении молекул воды во внутреннюю сферу тригидратов сульфитов РЗЭ иттриевой подгруппы. Для сульфита лантана не наблюдалось существенных изменений ИК-спектра при дегидратации [15].

Термическая устойчивость

Процессы термической дегидратации сульфитов РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп существенно различаются. При нагревании Ln₂(SO₃)₃ · 3H₂O (Ln = Ho÷Lu, Y) вначале образуется Ln₂(SO₃)₃ · 2,5H₂O, который при дальнейшем нагревании переходит в безводный сульфит. Нагревание безводных сульфитов приводит к их разложению с образованием оксосульфатов Ln₂O₂SO₄, сопровождающемуся экзотермическим эффектом; при дальнейшем нагревании образуется Ln₂O₃ C-типа [15, 25]. С уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается возрастание термической устойчивости сульфитов (табл. 2.6).

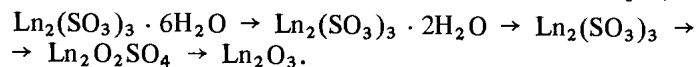
Термическое разложение гексагидратов сульфитов РЗЭ цериевой под-

Таблица 2.6

Термическое разложение гидратов сульфитов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кристаллогидрат (Ln)	n	Температура образования промежуточных продуктов, °С					Литература
		$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	Ln_2O_3	
Sc	3	50		150	385	600	[15]
Y	3	60		270	570	850	[15]
La	4		110	305	540	1100	[15]
Pr÷Eu	6		120–130	340–380	940–1000	1000	[23]
Gd	3;6			180–230	575–585	1000	[18, 20, 21]
Tb, Dy	3			250–270	565–580	900	[16]
Ho–Lu	3	75–85		250–280	600–700	980–1000	[24]

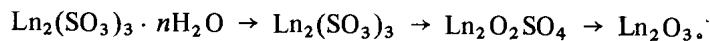
группы (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) протекает по схеме [21, 23]:



Ход термического разложения тригидратов сульфитов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy) отличается от разложения их гексагидратов только на стадии дегидратации вплоть до образования безводных сульфитов [16, 18, 20, 21]. Удаление кристаллизационной воды при нагревании тригидратов РЗЭ цериевой подгруппы протекает в одну стадию. Дальнейшее нагревание приводит к разложению безводных сульфитов (см. табл. 2.6).

Термическое разложение кристаллогидратов сульфитов РЗЭ от La до Er в восстановительной атмосфере (CO, H₂S) протекает с образованием оксосульфидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [18, 22] через стадии безводного сульфита и оксосульфата. Температуры образования оксосульфидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln = Y, La, Pr, Dy, Sm÷Gd, Er) при термическом разложении сульфитов в восстановительной атмосфере понижаются от La к Er (460–630° и 480–600°С в атмосфере H₂S и CO соответственно) [19, 22, 27]. Конечными продуктами разложения $\text{Eu}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере CO являются EuS и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. Оптимальная температура получения последнего 700–850°С [22]. Термическое разложение смешанных сульфитов РЗЭ в токе H₂ приводит к образованию оксосульфидов состава $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{O}_2\text{S}$ [27].

Таким образом, термическое разложение кристаллогидратов сульфитов РЗЭ существенно различается в зависимости от природы РЗЭ и количества кристаллизационной воды. Общим для всех рассмотренных соединений является образование безводных сульфитов и оксосульфатов в процессе их разложения на воздухе по схеме:



Термическое разложение сульфитов РЗЭ в восстановительной атмосфере приводит к образованию соответствующих сульфидов и оксосульфидов.

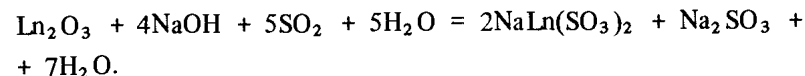
2.2. Комплексные сульфиты РЗЭ

Синтез и растворимость

Первыми были получены двойные сульфиты РЗЭ и щелочных металлов. При добавлении сульфита щелочного металла к раствору сульфита РЗЭ, получаемого при пропускании сернистого газа через суспензию карбоната РЗЭ, были получены кристаллогидраты (n = 2, 4) сульфитов Na–Ce, K–Ce, La, Dy и NH₄–Ce, La [43]. Несколько позже появились сообщения о синтезе двойных сульфитов РЗЭ с уранилом и медью [44] при пропускании SO₂ через водный раствор сульфита уранила (меди), в котором суспензированы гидроксиды РЗЭ.

Следует отметить, что систематические исследования условий синтеза и физико-химических свойств проведены только для двойных сульфитов РЗЭ и натрия и аммония.

Двойные сульфиты всего ряда РЗЭ и натрия были выделены при взаимодействии 10N раствора NaOH с растворами сульфитов РЗЭ, полученных пропусканием сернистого газа через водную суспензию соответствующих оксидов по реакции [46, 47]



Раствор щелочи медленно добавляли в раствор сульфитов (2–6 ч) при 20°С. Состав полученных соединений и условия кристаллизации представлены в табл. 2.7. При этих условиях выход комплексных сульфитов составлял 80–90% [46, 47]. Они осаждались в виде мелких игольчатых кристаллов, окрашенных в цвета, характерные для соответствующих оксидов РЗЭ.

Таблица 2.7

Состав и условия кристаллизации $\text{NaLn}(\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ln	n	Условия кристаллизации
Y, La, Pr ÷ Dy	2	t = 20°С, pH 4–5, τ = 48 ч
Ho ÷ Lu	1	t = 20°С, pH 4–5, τ = 24 ч

Таблица 2.8

Состав и условия образования комплексных сульфитов РЗЭ и аммония

Ln	$\text{Ln}^{3+} : \text{NH}_4^+$	n	Условия образования
Sm, Gd, Dy	1 : 3	1	t = 30°С, pH 8,0–6,5* ¹ t = 70°С, pH 8,0–6,5* ²
Sm, Gd	1 : 1	2	t = 70°С, pH 8,0–6,5
Dy	1 : 1	3	t = 30–40°С, pH 8,0–6,5
Sm, Gd	1 : 1	0	t = 80°С, pH 8,0–6,5
Gd	2 : 3	6	t = 50°С, pH 8,0–6,5

*¹ Образуется α-модификация. *² Образуется β-модификация.

Растворимость двойных сульфитов РЗЭ при 25° С

Соединение	S, г/100 мл р-ра	Соединение	S, г/100 мл р-ра
NaLa(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,04	KYb(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,53
NaYb(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,33	NH ₄ La(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,22
KLa(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,14	NH ₄ Yb(SO ₃) ₂ · nH ₂ O	0,71

Двойные сульфиты аммония и РЗЭ различного стехиометрического состава получены при добавлении концентрированного водного раствора аммиака ($d = 0,91 \text{ г/см}^3$) к раствору LnCl₃ при пропускании сернистого газа [48, 49]; состав соединений зависит от температуры и относительных количеств исходных реагентов (табл. 2.8). Существование аниона [Ln(SO₃)₃]³⁻, который характерен для соединений (NH₄)₃Ln(SO₃)₃ · H₂O (Ln = Sm, Gd, Dy), в растворах с pH 6 было установлено при помощи спектрометрических, потенциометрических исследований и методом анионного обмена [30, 45].

Сульфиты (NH₄)₃Ln(SO₃)₃ · H₂O были получены в двух кристаллических модификациях: низкотемпературной (α) и высокотемпературной (β). Кристаллы обеих модификаций имели игольчатую форму. Кристаллы других сульфитов аммония-РЗЭ имели пластинчатую форму. В процессе кристаллизации (NH₄)₆Gd₄(SO₃)₉ · 6H₂O наблюдалось образование двойников.

Для двойных сульфитов РЗЭ-Na, K и NH₄ характерна низкая растворимость в воде, которая несколько увеличивается по ряду Na → K → NH₄ и La → Yb [30, 45, 49] (табл. 2.9).

Строение

Исследование структуры было выполнено для комплексных сульфитов РЗЭ и аммония [48, 49]. В структуре β -(NH₄)₃Dy(SO₃)₃ · H₂O выявлено наличие субструктуры (подъёмка моноклинной симметрии, пр. гр P2/m [49, 50]). Атомы Dy занимают частные позиции 1(g) с координатами (1/2, 0, 1/2), атомы S — позиции 2(n) (x, 1/2, z) с заселенностью 0,75, а ионы NH₄⁺ располагаются в 1(c) (0, 0, 1/2) и 2(m) (x, 0, z). На рис. 2.1 представлена проекция субструктуры на плоскость (010). Хотя субструктура дает только упрощенную картину истинной структуры, исходя из больших расстояний Dy-S (3,30 и 3,41 Å) можно утверждать, что связь сульфитогрупп с диспрозием осуществляется через атомы кислорода [50].

Координационное число диспрозия в β -(NH₄)₃Dy(SO₃)₃ · H₂O, по предположению авторов [50], равно 7, причем шесть атомов кислорода принадлежат сульфитогруппам, соединяющим атомы Dy в направлении оси, и один атом — молекуле воды. Следует отметить, что к.ч. 7 часто реализуется в соединениях тяжелых РЗЭ [49, 51]. Тенденция к понижению к.ч. с уменьшением ионного радиуса [52] характерна для двойных сульфитов NH₄ и M³⁺. Так, в гексасульфитоферрате аммония (NH₄)₉[Fe(SO₃)₆]

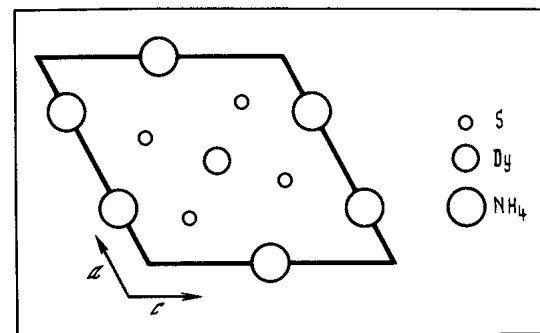


Рис. 2.1. Субструктура β -(NH₄)₃Dy(SO₃)₃ · H₂O
Проекция на плоскость (010)

сульфитогруппы связаны с Fe³⁺ через кислород, причем к.ч. Fe³⁺ равно 6. Координация сульфитогрупп ионом РЗЭ через кислородные атомы подтверждается и данными ИК-спектроскопии [48]. Все это позволяет отнести сульфиты РЗЭ и аммония не к двойным солям, а к комплексным соединениям.

Сульфиты NaLn(SO₃)₂ · H₂O (Ln = Ho, Er, Tm, Yb и Lu) изоструктурны и кристаллизуются в нижней сингонии. Их изоструктурность подтверждается однотипностью их ИК-спектров (табл. 2.10). Широкие полосы в области 3100–3600 и 1630–1645 см⁻¹ позволяют предположить наличие водородных связей в структуре кристаллогидратов. Число полос в области валентных колебаний сульфит-иона увеличено до 7, что превышает число нормальных колебаний сульфитогруппы и, по мнению авторов [46], указывает на различную координацию анионов SO₃²⁻ катионами РЗЭ.

Для дигидратов комплексных сульфитов РЗЭ и натрия (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) также характерна изоструктурность за исключением NaLa(SO₃)₂ · 2H₂O. При этом сульфиты РЗЭ цериевой подгруппы образуют ряд изоморфных соединений, отличных по структуре от соответствующих сульфитов РЗЭ иттриевой подгруппы [47]. В ряду NaPr(SO₃)₂ · 2H₂O—NaEu(SO₃)₂ · 2H₂O наблюдалось монотонное увеличение плотности от 3,00 до 3,09 г/см³. В ИК-спектрах этих соединений (см. табл. 2.9), которые имеют подобный характер, в области валентных колебаний сульфит-иона наблюдается до шести полос, что указывает на сильное искажение сульфитогрупп и их различную координацию катионами Ln³⁺.

Таким образом, структуры кристаллогидратов натриевых и аммониевых комплексных сульфитов РЗЭ отличаются по типу координации сульфитогрупп атомами металла. Если в сульфитах аммония связь ионов SO₃²⁻ с катионами осуществляется только через кислород, то в натриевых соединениях реализуются оба возможных типа координации — через атомы O и S.

Безводные комплексные сульфиты NaLn(SO₃)₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu), полученные термической дегидратацией кристаллогидратов, также образуют изоструктурный ряд [47]. Следует отметить резкое изменение ИК-спектров при переходе от кристаллогидратов к соответствующим безводным сульфитам. В области валентных колебаний сульфитогрупп вместо шести полос наблюдается одна широкая полоса при 910–925 см⁻¹.

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах NaLn(SO₃)₂ · nH₂O [27]

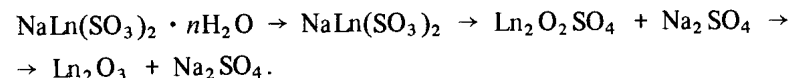
Ln	n	ν(H ₂ O)	δ(H ₂ O)	ν ₁ , ν ₃	ν ₂ , ν ₄
Y	2	3200–3600	1635	840, 860, 870, 930, 945, 965, 1000, 1035, 1140	455, 485, 550, 565, 625, 650, 667
La	2	3200–3600	1635	865, 885, 935, 980, 1030, 1145	430, 470, 530, 548, 615, 640
Pr	2	3200–3600	1650	810, 900, 935, 975, 1020, 1040, 1080, 1105, 1155	477, 525, 552, 640, 425
Gd	2	3200–3600	1640	835, 860, 925, 1000, 1080, 1145	468, 525, 572, 625, 640, 663
Tb	2	3200–3600	1635	870, 940, 960, 1000, 1025, 1040	470, 535, 560, 630, 665
Dy	2	3200–3600	1635	860, 880, 935, 965, 1000, 1030, 1050, 1145	460, 535, 545, 632, 665
Ho	1	3200–3600	1645	820, 850, 875, 945, 1030, 1050, 1150	450, 485, 545, 565, 630, 648, 672

Примечание. Обозначения ν₁–ν₄ аналогичны табл. 2.5. Наблюдается практически полное подобие спектров (сдвиг отдельных частот на 5 см⁻¹) следующих групп соединений: NaLn(SO₃)₂ · 2H₂O (Ln = Pr÷Eu) и NaLn(SO₃)₂ · H₂O (Ln = Ho÷Lu).

Это свидетельствует о том, что в структуре безводных сульфитов осуществляется единственный тип координации сульфитогрупп металлом через атомы кислорода [40, 41]. При обезвоживании натриевых сульфитов легких РЗЭ предполагается изменение типа координации SO₃-групп, ведущее к полной перестройке структуры кристаллогидратов натриевых комплексных сульфитов.

В сульфитах NaLn(SO₃)₂ иттриевой подгруппы при обезвоживании координация сульфитогрупп остается неизменной (число полос валентных и деформационных колебаний остается неизменным). Эти соединения, так же как и моногидраты NaLn(SO₃)₂ · H₂O, образуют изоморфный ряд [53]. Таким образом, можно утверждать, что кристаллогидраты комплексных сульфитов РЗЭ цериевой подгруппы и натрия существенно отличаются от соответствующих соединений РЗЭ иттриевой подгруппы по положению молекул воды. Если в первом случае вода входит в координационную сферу комплекса (о чем свидетельствует их перестройка при обезвоживании), то в втором случае вода скорее всего является внешнесферной. Включение воды во внутреннюю сферу комплексных сульфитов La ÷ Eu обусловлено, по-видимому, большими ионными радиусами катионов Ln³⁺.

Сведения о термической устойчивости имеются только для сульфитов РЗЭ и натрия. Процесс их термического разложения можно представить схемой [47, 53]



Обезвоживание кристаллогидратов комплексных сульфитов NaLn(SO₃)₂ · H₂O (Ln = Ho ÷ Lu) проходит в одну стадию, в то время как потеря кристаллизационной воды соединениями NaLn(SO₃)₂ · 2H₂O (Ln = Pr ÷ Gd, Y) протекает в две стадии (табл. 2.11). Обезвоживание NaGd(SO₃)₂ · 2H₂O происходит при гораздо более высоких температурах, чем всех остальных натриевых комплексных сульфитов.

Безводные комплексные сульфиты NaLn(SO₃)₂ (Ln = Ho ÷ Lu) устойчивы в довольно широком интервале температур (до 300–340°C) [53]. Дальнейшее нагревание приводит к образованию смеси Ln₂O₂SO₄ + Na₂SO₄. Разложение безводных сульфитов РЗЭ и натрия (цериевой подгруппы) происходит при t = 405 ÷ 445°C, что значительно ниже температур протекания аналогичного процесса для соединений РЗЭ иттриевой подгруппы (см. табл. 2.11).

Таблица 2.11

Термическое разложение NaLn(SO₃)₂ · nH₂O

Кристаллогидрат (Ln)	n	Температура образования промежуточных продуктов, °C			
		NaLn(SO ₃) ₂ · H ₂ O	NaLn(SO ₃) ₂	Ln ₂ O ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄	Ln ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₄
Y	2	115	165	515	1100–1200
La	2	105	185	525	1100–1200
Pr ÷ Eu	2	80–105	110–125	405–445	1100
Gd	2	140	260	445	1100
Tb, Dy	2	90–125	165–200	525–530	1100–1200
Ho ÷ Lu	1		160–180	480–515	1000

С уменьшением ионного радиуса от Y к Lu наблюдалось некоторое повышение термической устойчивости комплексных сульфитов [47, 53]. Из этой закономерности выпадают сульфиты Gd, Tb и Dy, переход которых в безводную форму проходит в две стадии и при более высоких температурах, чем для других сульфитов иттриевой группы. Для них характерна и более высокая температура образования смеси оксосульфата РЗЭ–сульфата натрия. Такие же отклонения от общей закономерности наблюдаются и для сульфита натрия–лантана.

2.3. Применение

Впервые возможности практического применения сульфитных соединений РЗЭ были рассмотрены для процессов очистки и разделения лантаноидов [30].

Процесс термического разложения сульфитов РЗЭ в восстановительной атмосфере (CO , H_2S , H_2) предлагается использовать для получения соответствующих оксосульфидов, которые являются технически важными люминофорами, применяемыми в цветном телевидении и других областях техники [27, 54, 55].

Сульфит европия может быть использован в качестве исходного соединения для получения моносulfида европия [56].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sarcar R.B.* Über einige Gadoliniumverbindungen. – Bull. Soc. chim. France, 1926, t. 39, p. 1390–1391.
2. *Crookes W.* About Scandium. I. – Proc. Roy. Soc. London A, 1908, vol. 80, p. 516–521.
3. *Mellor J.W.* A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. L.; N.Y.: Longmans, 1930. Vol. 10. 301 p.
4. *Crookes W.* About Scandium. II. – Proc. Roy. Soc. London A, 1910, vol. 84, p. 79–85.
5. *Meyer R. J.* Über das Scandium. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1914, Bd. 86, S. 254–290.
6. *Gastellani Bisi C., Clerici A.* Decomposizione termica di alcuni solfiti metallice. Nota V. Solfiti di scandio, ittrio, lantanio, neodimio, samario. – Gazz. chim. ital., 1963, vol. 93, p. 1444–1454.
7. *Higgins G.H., Street K.* Note on the ion exchange separation of europium, gadolinium and terbium. – Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5321–5322.
8. *Grossmann H.* Trennung des Thoriums und der Ceriterden. – Ztschr. anorg. Chem., 1905, Bd. 44, S. 229–236.
9. *Gastellani Bisi C., Cola M.* Decomposizione termica di alcuni solfiti metallici. Nota III. Solfiti di lantanio e samario. – Gazz. chim. ital., 1962, vol. 92, p. 447–453.
10. *Mayer S.W., Scharz S.D.* The association of cerous ion with sulfite, phosphate and perophosphate ions. – J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5106–5111.
11. *Batěk A.* Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfid. – Ztschr. anorg. Chem., 1905, Bd. 45, S. 87–88.
12. *Stefano F.* Some double salts of cerium tetrachloride. – Ann. chim. Appl., 1919, vol. 12, p. 130–136.
13. *Sarcar R.B.* Untersuchungen über einige seltenen Erden. – Ann. chim. (France), 1927, t. 8, p. 207–262.
14. *Clive A.* Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums. – Ztschr. anorg. Chem., 1902, Bd. 32, S. 129–163.
15. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Молодкин А.К., Петров К.И.* Сульфиты скандия, иттрия и лантана. – Журн. неорганической химии, 1976, т. 21, с. 1508–1512.
16. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Петров К.И., Молодкин А.К.* Тригидраты сульфитов гербия и диспрозия. – Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 2107–2120.
17. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Молодкин А.К., Петров К.И.* Тригидраты сульфитов некоторых редкоземельных элементов. – Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 85–87.
18. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Молодкин А.К., Петров К.И.* Кристаллогидраты сульфита гадолиния. – Журн. неорганической химии, т. 22, с. 3249–3252.
19. *Koskenlinna M., Niinistö L.* Preparation of some rare earth oxysulphides by decomposition of sulphites in reductive atmospheres. – Suomen kem. B, 1973, vol. 46, p. 326–329.
20. *Niinistö L., Koskenlinna M.* Studies of lanthanoid sulphites. II. Thermal decomposition of sulphite trihydrates of samarium, gadolinium, dysprosium. – Suomen kem. B, 1973, vol. 46, p. 245–250.
21. *Koskenlinna M., Niinistö L.* Studies of lanthanoid sulphites. III. Preparation and properties of two isomorphous series of lanthanoid sulphite hydrates. – Finn. Chem. Lett., 1975, vol. 3/4, p. 83–88.
22. *Leskelä M., Niinistö M.* Thermal decomposition of europium sulfite trihydrate in carbon monoxide. – Thermochim. acta, 1980, vol. 37, p. 125–130.
23. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Молодкин А.К., Петров К.И.* Гексагидраты

- сульфитов некоторых редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. – Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 3017–3021.
24. *Серебрянников В.В.* Химия редкоземельных элементов: Скандий, иттрий, лантаниды. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1959. Т. 1. 521 с.
 25. *Москаленко В.И., Варфоломеев М.Б., Молодкин А.К.* О термическом разложении тригидратов сульфитов некоторых редкоземельных элементов. – Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 2368–2371.
 26. *Кунцевич Г.К., Золотавин В.Л., Оносова С.П., Индик В.С.* О составе продуктов осаждения скандия тиосульфатом натрия. – Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 1807–1812.
 27. *Москаленко В.И.* Сульфитные соединения редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1977.
 28. *Серебрянников В.В.* Химия и технология редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1964. 421 с.
 29. *Серебрянников В.В., Алексеев Л.А.* Курс химии редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1963. 438 с.
 30. *Виккери Р.С.* Редкоземельные металлы. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 480 с.
 31. Термические константы веществ: Справ. Таблицы принятых значений. М.: ВИНТИ. 1978. Вып. 8. Ч. 1. 574 с.
 32. *Simon A., Waldmann K.* Structure of the sulphite ion. – Ztschr. phys. Chem., 1955, Bd. 204, S. 369–392.
 33. *Simon A., Kriegsmann H.* The characteristics of the SO bond. – Ztschr. phys. Chem., 1955, Bd. 204, S. 235–244.
 34. *Ионов С.П., Порай-Кошиц М.А.* Молекулярные орбиты сульфит-иона. – Журн. неорганической химии, 1956, т. 10, с. 1961–1965.
 35. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
 36. *Kierkegaard P., Nyberg B.* The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. – Acta chem. scand., 1965, vol. 19, p. 2189–2193.
 37. *Nyberg B., Kierkegaard P.* The crystal structure of ammonium cer(II) sulphite. – Acta chem. scand., 1968, vol. 22, p. 581–589.
 38. *Larsson L.O., Kierkegaard P.* The crystal structure of sodium sulphite. – Acta chem. scand., 1969, vol. 23, p. 2253–2266.
 39. *Larsson L.O.* The crystal structure of silver sulphite. – Acta chem. scand., 1969, vol. 19, p. 2261–2269.
 40. *Kierkegaard P., Larsson L.O., Nyberg B.* Structure of metal sulphites. – Acta chem. scand., 1972, vol. 26, p. 218–224.
 41. *Nyberg B., Larsson L.O.* Infrared absorption spectra of solid metal sulphites. – Acta chem. scand., 1973, vol. 27, p. 63–70.
 42. *Newman G., Powell D.B.* Infrared spectra and structures of metal-sulfite compounds. – Spectrochim. acta, 1963, vol. 19, p. 213–224.
 43. *Cuttica V.* Doppelsulfite des Ce, La und Dy mit den alkalischen Elementen. – Gazz. chim. ital., 1923, vol. 53, p. 769–772.
 44. *Cannari G., Fernandes L.* Sulfite and Thiosulfate der seltenen Erden. – Gazz. chim. ital., 1925, vol. 55, p. 440–453.
 45. *Vickery R.C.* Lanthanion sulfites and their separation by selective oxidation. – J. Chem. Soc., 1955, p. 2360–2367.
 46. *Москаленко В.И., Коротаева Л.Т., Молодкин А.К., Пенья Н.* Синтез и изучение свойств натриевых комплексных сульфитов лантанидов иттриевой подгруппы. – Журн. неорганической химии, 1976, т. 21, с. 1513–1516.
 47. *Москаленко В.И., Коротаева Л.Т., Молодкин А.К.* Синтез и изучение свойств натриевых комплексных сульфитов лантанидов цериевой подгруппы. – Журн. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 2072–2077.
 48. *Erämesta O., Niinistö L., Korvela T.* Studies on lanthanoid sulphites. I. Preparation of ammonium sulphites of samarium, gadolinium and dysprosium. – Suomen kem. B, 1972, vol. 45, p. 394–399.
 49. *Niinistö L.* Preparative and structural studies on ammonium sulphites and sulphates of some trivalent metals especially lanthanoids. – Chem. Commun. Univ. Stockholm, 1973, vol. 13, p. 1–34.

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДРУГИМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ КИСЛОТАМИ СЕРЫ

50. *Miinistö L., Larsson L.O.* On the crystal structure of β -Dy(NH₄)₃(SO₃)₃ · H₂O. — Acta chem. scand., 1973, vol. 27, p. 1059–1066.
51. *Larsson L.O., Miinistö L.* The crystal structure of ammonium hexasulphitoferrate(III). — Acta chem. scand., 1973, vol. 27, p. 859–867.
52. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective ionic radii and crystal chemistry. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1427–1441.
53. *Москаленко В.И., Коротаева Л.Т., Молодкин А.К., Пеня Н.* Изучение термической устойчивости NaZn(SO₃)₃ · H₂O. — Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 1747–1751.
54. *Грузик А.А., Абдулина Н.А.* Применение сульфитов редкоземельных элементов. — Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 965–970.
55. *Koskenlinna M., Leskelä M., Niinistö L.* Synthesis and luminescence properties of europium-activated yttrium oxysulphide phosphors. — J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, p. 74–78.
56. *Кравченко Л.Х., Соколов В.В., Соколова Т.Е., Стонога Ю.А.* Получение монохалькогенидов европия. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, т. 9, с. 132–133.

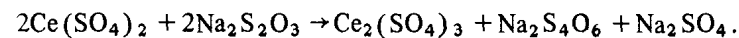
Из соединений РЗЭ с кислородсодержащими кислотами серы, помимо сульфатов и сульфитов, известны тиосульфаты, дитионаты, метаби-сульфиты, пиросульфаты, двойные тиосульфаты РЗЭ и щелочных металлов, а также комплексные соединения ди- и тетраионов с некоторыми органическими лигандами.

Основная часть работ, посвященных тиосульфатам РЗЭ, относится к концу прошлого века, имеет описательный характер и практически не содержит сведений о составе, свойствах и строении синтезированных продуктов. Исследования этих соединений не были стимулированы даже открытой в 1908 г. возможностью эффективного разделения РЗЭ с помощью тиосульфатного осаждения. Немногочисленные более поздние публикации малоинформативны и противоречивы. Сведения о ди-, тетраионах и метабисульфатах РЗЭ ограничиваются публикациями начала века и единичными работами 1950-х годов.

3.1. Тиосульфаты РЗЭ

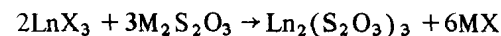
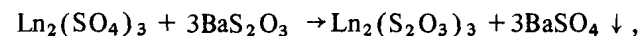
Получение

Известные способы получения тиосульфатов РЗЭ основаны на обменной реакции, протекающей в смеси растворов соли РЗЭ (сульфата, хлорида, нитрата) с раствором тиосульфата бария [1, 2] или тиосульфата натрия [2]. Четырехвалентный церий в нейтральной или близкой к нейтральной средах окисляет тиосульфат до тетраионата [3]



Реакция проходит количественно с отчетливым переходом окраски и резким скачком потенциала в точке эквивалентности.

Процесс образования тиосульфатов РЗЭ может быть представлен следующими схемами:



(X = Cl, NO₃⁻; M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺). Протекание последней обменной реакции и существование в растворах тиосульфатов РЗЭ было установлено методами термометрического и кондуктометрического титрования растворов солей РЗЭ растворами тиосульфатов щелочных металлов и аммония [4]. Результаты расчета констант диссоциации тиосульфатов РЗЭ по данным кондуктометрического титрования приведены в табл. 3.1 [5].

Взаимодействие скандия с тиосульфат-ионами в кислой среде (рН 2)

ролизированные формы сульфата скандия, содержащие свободную серу (17–28 мас.%). Присутствие в продуктах незначительного количества тиосульфат-ионов (0,7–2,3 мас.%) и ионов натрия (0,2–1,15 мас.%) объясняется сорбционными процессами. Вывод об отсутствии в продуктах реакции тиосульфата скандия подтвержден методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов тиосульфатного осадка, из которого свободная сера удалена экстракцией бензолом, и сульфата скандия, полученного осаждением из раствора ScCl_3 сульфитом натрия.

Методики анализа, предложенные в [15], были использованы для исследования состава продуктов, выделенных спиртовым высаливанием из смеси растворов соли лантана и тиосульфата натрия [16]. По данным [16], первоначально выделенный продукт со временем разлагается с выделением свободной серы, причем при использовании горячих растворов разложение начинается сразу после осаждения и усиливается по мере повышения температуры от 0 до 50°C. На состав осадка не влияет атмосфера синтеза, концентрация исходных растворов, природа спирта и его объем, молярное отношение реагентов $\text{LaCl}_3:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (которое менялось от 2:3 до 2:12), но значительно влияет величина pH исходных растворов и реакционной смеси. Продукты спиртового высаливания всегда представляют собой смесь сульфата лантана, свободной серы и некоторого количества тиосульфата лантана. Они содержат гидроксильные группы и ионы натрия (сорбированные или в виде тиосульфата).

Результаты работ [15, 16] хорошо согласуются с представлениями о чрезвычайной нестабильности тиосульфатов РЗЭ, качественно установленной в ранних публикациях. Таким образом, есть основания полагать, что тиосульфаты РЗЭ до настоящего времени не получены в свободном состоянии.

Комплексообразование в растворе и комплексные тиосульфаты

В водных растворах тиосульфатов щелочных элементов образуются высокозарядные ацидокомплексы РЗЭ с тиосульфат-ионами [4, 5]. Так, в присутствии тиосульфата натрия установлено существование комплексного иона $\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$, а в случае тиосульфатов калия или аммония — $\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [5]. Итрий в аналогичных условиях не образует комплексных тиосульфатов, что объясняется различным влиянием величины pH на устойчивость тиосульфатных комплексов РЗЭ цериевой и иттриевой групп [17]. Это предположение основано на установленной в [17] зависимости степени экстракции металла от величины pH смеси растворов соли РЗЭ и тиосульфата натрия.

Двойные тиосульфаты РЗЭ и щелочного металла (или аммония) были выделены из смеси соответствующих растворов с помощью спиртового высаливания [5]. В качестве исходных соединений использовались перхлораты, ацетаты и иодиды РЗЭ для получения комплексов с тиосульфатами натрия, калия и аммония соответственно. Выбор исходных веществ определялся требованиями хорошей растворимости побочного продукта реакции (соли щелочного металла или аммония) в спирте. Выделенные осадки перекристаллизовывали из минимального объема ледяной воды с помощью спиртового высаливания и высушивали в вакуум-

ном эксикаторе над P_2O_5 . По содержанию РЗЭ, щелочного металла (аммония) и общей серы состав продуктов отвечает формулам: $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_4$, $\text{K}_3\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$).

Двойные тиосульфаты бесцветны или слабо окрашены в тона, характерные для солей РЗЭ, хорошо растворимы в воде, но в растворе разлагаются с выделением коллоидной серы.

Известны также двойные тиосульфаты меди и РЗЭ. Синтез этих соединений осуществлен смешиванием эквимоллярных количеств растворов сульфата меди и соединения РЗЭ, предварительно насыщенных тиосульфатом натрия, с последующим высаливанием продуктов реакции спиртом. Так были получены светло-желтые комплексы состава $\text{Ln}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$) [18].

Тиосульфаты РЗЭ, подобно сульфатам, могут образовывать аддукты с органическими соединениями состава $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot n\text{L}$. Они получены только для легких РЗЭ ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) с уротропином ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, n = 3$) и антипирином ($\text{L} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}, n = 6$). Антипириновые комплексы выделяются из смеси концентрированных растворов нитратов и антипирина при добавлении насыщенного раствора тиосульфата натрия. Они характеризуются малой растворимостью в воде, которая значительно меньше, чем растворимость соединений с уротропином [19]. Уротропиновые производные менее устойчивы, поэтому методика их получения имеет специфику, которая заключается в следующем: в охлажденный раствор соединения РЗЭ уротропин вводят по каплям; образовавшийся осадок растворяют в минимальном количестве холодной воды, к раствору прибавляют тиосульфат натрия и выпавший мелкокристаллический осадок рекристаллизуют из ледяной воды. Соединения менее растворимы в воде, чем соответствующие нитраты; в разбавленных растворах они медленно разлагаются с выделением серы. При кипячении водного раствора соединения лантана образуется гидроксид лантана [19].

3.2. Метабисульфиты РЗЭ

Соединения состава $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_5)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}, \text{Er}$) образуются при взаимодействии бисульфита калия с растворами хлоридов или нитратов РЗЭ. РЗЭ цериевой группы образуют коллоидный осадок, который кристаллизуется при стоянии над маточным раствором. Продукт реакции бисульфита калия с солями тяжелых РЗЭ выделяется из раствора только через сутки в виде длинных игольчатых кристаллов, собранных в дру-
зы [20].

3.3. Пиросульфаты РЗЭ

Пиросульфаты РЗЭ были получены в безводной среде. Соединение иттербия состава $\text{Yb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3 \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ кристаллизуется из безводной смеси жидких диметилсульфоксида и SO_2 , в которой легко растворяется металлический иттербий (атмосфера сухого азота). Из раствора кристаллизуется сольват состава $\text{Yb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3 \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

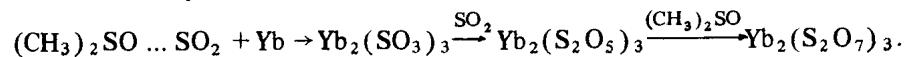
Металлические $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}$ также растворяются в смеси диметилсульфоксида и SO_2 , но состав образующихся продуктов не идентифи-

Таблица 3.2

Состав и характеристика кристаллогидратов дитионатов $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ln	n	Свойства
Y	18	Легко растворимая кристаллическая масса
La	24	Легко растворимые гексагональные таблочки
Ce	24	То же
	12	Бесцветные призмы
	5	Триклинные таблочки; разлагается при 300°C с выделением SO_3 ; $d = 2,888 \text{ г/см}^3$
	1	То же, $d = 2,631 \text{ г/см}^3$
Pr	12	Очень легко растворим в воде
Gd	x	Чрезвычайно гигроскопичен

цирован [21]. Предполагается, что процесс образования пиросульфата описывается следующей схемой:



3.4. Дитионаты РЗЭ

Дитионаты РЗЭ были получены взаимодействием сульфатов с дитионатом бария или растворением карбонатов РЗЭ в дитионовой кислоте. В процессе упаривания полученных растворов над серной кислотой или в вакууме выделяются кристаллогидраты дитионатов РЗЭ, состав и известные характеристики которых приведены в табл. 3.2 [10].

Попытка выделить тетрагидраты РЗЭ из раствора, содержащего соль РЗЭ и тетрагидрат натрия, не привела к успеху из-за чрезвычайной растворимости продуктов реакции или их плавления в кристаллогидратной воде [22].

3.5. Комплексы ди- и тетрагидратов РЗЭ

Ди- и тетрагидраты получены для легких РЗЭ (La, Ce, Pr) в виде аддуктов с уротропином и антипирином состава $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot n\text{L}$. Все дитионаты и тетрагидраты РЗЭ с уротропином образуются при взаимодействии смеси концентрированных растворов нитрата РЗЭ и органического соединения с насыщенным раствором дитионата натрия. Выпавшие осадки рекристаллизуют из минимального объема холодной воды [23]. Состав, растворимость и известные свойства дитионатов приведены в табл. 3.3 [19].

Соединения тетрагидратов с уротропином отвечают формуле $\text{Ln}_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$; они хорошо растворимы в воде, достаточно устойчивы в твердом виде и в растворе на холоду. При нагревании водного раствора происходит разложение соединения с выделением серы и гидроксида РЗЭ. Лантануротропинтетрагидрат плавится с разложением при 250°C.

Для получения комплексов тетрагидратов РЗЭ с антипирином

Таблица 3.3

Состав и свойства уротропи- и антипириндитионатов РЗЭ

Соединение	S, г/100 мл H_2O ($t = 35^\circ\text{C}$)	$t_{\text{разл.}}^\circ\text{C}$	Свойства
$\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	6,58	260	Белые кристаллы
$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	5,02	260	То же
$\text{Pr}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	3,35		Зеленые кристаллы
$\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	1,68		Бесцветные кристаллы, разлагаются при нагревании
$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	1,12		Зеленые блестящие кристаллы
$\text{Pr}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	0,94		

$\text{Ln}_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ смешивают холодные концентрированные растворы нитрата РЗЭ и антипирина, отфильтровывают выпавшие осадки, растворяют их в минимальном количестве холодной воды и к полученному раствору по каплям прибавляют холодный насыщенный раствор тетрагидрата натрия. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой, отжимают на фильтровальной бумаге и высушивают на воздухе. Соединения хорошо растворимы в воде, в твердом виде стабильны в течение нескольких дней [22].

3.6. Применение

Возможность практического применения рассмотренных классов соединений ограничена крайне малой их изученностью. Известен тиосульфатный метод разделения скандия и РЗЭ, используемый в комбинации с другими методиками для получения чистого оксида скандия [11–13]. Принципиальная возможность применения тиосульфатных комплексов РЗЭ для разделения элементов методом экстракции показана в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Urbain G. Über eine neue Methode der Fraktionierung der Yttererben. – C. r. Acad. sci., 1898, t. 126, p. 835–838.
2. Sarkar R.B. Über einige Cadoliniumverbindungen. – Bull. Soc. chim. France, 1927, t. 39, p. 1390–1391.
3. Рябчиков Д.И., Волкова В.Я. Тиосульфатные соединения некоторых редкоземельных элементов. – Докл. АН СССР. Химия, 1947, т. 55, с. 505–508.
4. Dutt N.K. Chemistry of rare earths. VI. Double thiosulphate of rare earths. – J. Ind. Chem. Soc., 1949, vol. 26, p. 405–414.
5. Dutt N.K. Chemistry of the rare earths. VII. Dissociation constant of thiosulphates of rare earths. – J. Ind. Chem. Soc., 1950, vol. 27, p. 191–194.
6. Коренман И.М., Загладимова Н.В. Комплексообразование скандия с неорганическими лигандами. – Тр. по химии и хим. технологии, 1966, вып. 1 (15), с. 80–87.
7. Sarkar R.B. Untersuchungen über einige seltenen Erden. – Ann. chim. (France), 1927, vol. 8, p. 207–262.
8. Гризлик А.А., Абдулина Н. О термическом разложении тиосульфата лантана. – Журн. неорганич. химии, 1971, т. 16, с. 1817–1822.

СЕЛЕНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

9. Гризик А.А., Абдулина Н.Г., Анисимова В.Н., Куцев В.С. О термическом разложении тиосульфатов р.з.э. — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 1812–1818.
10. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов: Скандий, иттрий, лантаниды. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1959. Т. 1. 521 с.
11. Петров К.И., Головин Ю.М., Абдулина Н.Г., Гризик А.А., Кравченко В.В. Исследование колебательных спектров тиосульфатов р.з.э. — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 1296–1300.
12. Meyer R.J. Über das Scandium. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1914, Bd. 86, S. 254–290.
13. Фишер В., Бок П. Получение чистых соединений скандия. — В кн.: Скандий. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 26–66.
14. Навтонович М.Л., Сутырин Ю.Е., Черняк А.С. К вопросу получения чистой окиси скандия. — В кн.: Исследования в области химии и технологии солей и окислов. М.: Наука, 1965, с. 56–62.
15. Кунцевич Г.К., Золотавин В.Л., Оносова С.П., Индик В.С. О составе продуктов осаждения скандия тиосульфатом натрия. — Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 1807–1811.
16. Pinto M.L., Guedes de Carvalho R.A. Lanthanum thiosulphate: Comments on the technique used in its preparation. — Rev. port. quim., 1973, vol. 15, p. 96–99.
17. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Тарасенко Л.Е., Быкадорова Н.И. Экстракция тиосульфатных комплексов редкоземельных элементов. — Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 427–428.
18. Canneri G., Fernandes L. Sulfite und Thiosulfate der seltenen Erden. — Gazz. chim. ital., 1925, vol. 55, p. 440–453.
19. Dutt N.K. Chemistry of rare earths. VIII. Urotropine and antipyrine complexes of thiosulphates of rare earths. — J. Ind. Chem. Soc., 1951, vol. 28, p. 533–534.
20. Терентьева Е.А. Исследование в области комплексных соединений редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ, 1951.
21. Harrison W.D., Gill J.B., Goodall D.C. Direct reaction of metals with the mixed non-aqueous system dimethyl sulphoxide-sulphur dioxide. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 540–542.
22. Dutt N.K., Goswami N. Chemistry of rare earths. XI. Urotropin and antipyrine complexes of tetrathionates of rare earths. — J. Ind. Chem. Soc., 1953, vol. 30, p. 275–277.
23. Dutt N.K., Murherjee H.G. Chemistry of rare earths. X. Urotropin and antipyrine complexes of thiocyanates and dithionates of rare elements. — J. Ind. Chem. Soc., 1953, vol. 30, p. 272–274.

Первые упоминания о селенатах РЗЭ относятся к 1873–74 гг. [1, с. 935–944; 2, с. 329–335]. Однако вплоть до 1928 г. эти сведения сводились в основном к синтезу и составу селенатов главным образом легких РЗЭ; основные данные об их растворимости представлены в работах 1908–41 гг. [3–7]. Никаких сведений о селенатах Eu, Tb, Ho, Tm, Lu не было вплоть до 1969 г. [8]. Наиболее интенсивное изучение селенатов РЗЭ началось в последние 15 лет, когда проводилось определение их физико-химических свойств, строения и термического поведения. Следует отметить, что до сих пор селенаты исследованы недостаточно; отсутствуют надежные данные о растворимости по всему ряду РЗЭ, составу и свойствам гидратов селенатов, кислых селенатов.

4.1. Средние и кислые селенаты РЗЭ

Синтез и растворимость

По свойствам и методам синтеза селенаты во многом похожи на сульфаты. Их получают из гидроксидов, карбонатов или оксидов РЗЭ, которые растворяют в селеновой кислоте (желательно, чтобы ее количество было близко к эквивалентному); из этих растворов при нагревании и испарении выделяются кристаллогидраты с различным содержанием воды.

Гидратный состав соединений зависит от условий кристаллизации. Как правило, чем выше температура кристаллизации, тем меньше содержание воды. Следует отметить, что ранние работы [1–13] в основном были направлены на изучение возможности получения различных по составу соединений, при этом варьировались условия синтеза и, как следствие этого, выделено большое количество разнообразных гидратов. К сожалению, существование всех этих соединений подтверждено лишь химическим и кристаллохимическим анализами. Работы последнего времени направлены на исследование физико-химических свойств; используют стандартные приемы синтеза; гидратный состав полученных селенатов гораздо беднее. В ряде случаев он не согласуется с результатами ранних исследований, хотя соединения получены, казалось бы, при одинаковых условиях. Например, при 25°C в водных растворах, по данным [14–18], устойчивы пентагидраты $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), а по данным [3–5] — высшие гидраты ($n = 8 \div 25$). Вероятно, эти расхождения связаны с очень медленным достижением равновесия. Кроме того, скорость перехода одного гидрата в другой мала, поэтому возможно существование гидратов в метастабильном состоянии, когда состав

выделяемых кристаллов зависит от состава затравочных кристаллов. Однако вследствие малой изученности селенатов об этом можно говорить только по аналогии с сульфатами.

Условия синтеза и гидратные числа селенатов РЗЭ приведены в табл. 4.1–4.3. Для получения разнообразных гидратов варьируют температуру кристаллизации. Часто используют понижение растворимости селенатов при повышении температуры, проводя насыщение при низкой, а кристаллизацию при более высокой температуре. Используют также высаливание спиртом, изменение концентрации H_2SeO_4 и другие приемы.

При синтезе селенатов для приготовления растворов обычно применяют не оксиды, а более реакционноспособные гидроксиды или карбонаты РЗЭ. Их растворяют в эквивалентном количестве H_2SeO_4 , часто поддерживая очень незначительный избыток гидроксидов или карбоната. После отфильтровывания раствор упаривают на водяной бане или кристаллизуют осадок в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 или H_2SO_4 при комнатной температуре. Полученные таким образом селенаты имеют состав $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln = La \div Nd$) и $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Sm \div Yb, Y$), $Lu_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (или $12 H_2O$) [14–24, 31, 32]. Следует отметить, что практически в таких же условиях, но при высушивании влажных кристаллов в эксикаторе были получены и другие кристаллогидраты $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$: $n=10(La)$, $9(Lu)$, $7(Pr, Sm, Eu \div Dy, Er \div Yb)$ [8]. Наибольшее число гидратов выделено для селената церия $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n=3 \div 12$), в том числе часть гидратов – при выдерживании раствора $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$ в термостате при различных температурах [7]:

$t, ^\circ C$	0–11,6	12,6–28,8	34–46	60–78	80,5–91	95,4–100
n	12	11	10	8	7	4

Селенат скандия, выделенный при упаривании раствора нитрата скандия и эквивалентного количества H_2SeO_4 и перекристаллизованный из водного раствора, имеет состав $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ [12, 27]. В то же время из кислых растворов $Sc_2(SeO_4)_3$ в H_2SeO_4 образуются $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 8$ и 10), а также кислый селенат $ScH(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [1, 12, 30]. Состав соединений скандия зависит от концентрации SeO_4^{2-} -иона: $ScH(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ выделяется из очень концентрированной селеновой кислоты, $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$ – при небольшом избытке H_2SeO_4 , $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ – из разбавленных селенатных растворов, а безводный $Sc_2(SeO_4)_3$ – из растворов с промежуточной концентрацией при добавлении $LiOH$ [12, 28–30, 31, 33]. Из раствора $Sc_2(SeO_4)_3$ под действием $HCOOH$ выделяется смешанное по аниону соединение, состав которого после промывания спиртом и эфиром отвечает формуле $Sc(HCOO)SeO_4 \cdot 2H_2O$ [12].

Кислые селенаты известны лишь для неодима и скандия, они получены при большом избытке H_2SeO_4 в растворе. Основной селенат упоминается лишь для скандия (см. табл. 4.2). Однако при повышенной температуре водные растворы мутнеют, подвергаясь гидролизу, вероятно, за счет образования основных селенатов, а также из-за восстановления до селенитов, которые малорастворимы и выпадают в осадок [3, 4, 6]. Оксоселенаты РЗЭ неизвестны, поскольку при нагревании $Se(VI)$ восстанавливается

Таблица 4.1

Синтез $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$

Ln	n	Условия синтеза	Литература
1	2	3	4
La	18–24	Кристаллизация при $t < 43^\circ C$	[3]
Nd	18–24	Кристаллизация при $0^\circ C$	[5]
Yb	15	Кристаллизация на холоду	[1, 2]
La	12	Кристаллизация при $t > 43^\circ C$	[3]
Ce	12	Кристаллизация при $0–11,6^\circ C$	[2, 7]
Pr	12	Кристаллизация при $t > 60^\circ C$	[4]
Nd	12	Кристаллизация при $25^\circ C$	[10]
Sm	12	Кристаллизация при $10^\circ C$	[6]
Lu	12	Кристаллизация над P_2O_5 при $t \approx 25^\circ C$ р-ра $Lu(OH)_3$ в H_2SeO_4	[19]
Ce	11	Кристаллизация при $12,6–28,8^\circ C$	[2, 7]
La	10	Кристаллизация из р-ра, полученного взаимодействием основного карбоната La с эквивалентным количеством H_2SeO_4 при нагревании ($t \approx 90^\circ C$) в атмосфере N_2 ; влажные кристаллы сушили в эксикаторе	[8]
Ce	10	Кристаллизация при $34–46^\circ C$ из конц. р-ра, полученного на холоду	[2, 7]
Gd	10	Кристаллизация над H_2SO_4 при $25^\circ C$	[1]
Ce	9	Испарение слабокислого р-ра селената церия на холоду	[2, 7]
Lu	9	Аналогично $La_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$	[8]
Y	9	Испарение р-ра при $25^\circ C$	[1, 2]
Ce	8	Кристаллизация из 40%-ного р-ра при $60–78^\circ C$	[2, 7]
Pr	8	Кристаллизация из подкисленного р-ра селената празеодима	[4]
Nd	8	Высаливание из р-ра гидрата ($n=5$) спиртом или кристаллизация над H_2SO_4	[8–10]
Sm	8	Кристаллизация при $10–100^\circ C$	[1, 6, 17, 20]
Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Y	8	Кристаллизация из р-ра карбоната или оксида РЗЭ в H_2SeO_4 при нагревании ($90^\circ C$)	[1, 2, 8, 20]
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	8	Кристаллизация из р-ра гидроксида в H_2SeO_4 над P_2O_5 при 25 или $45^\circ C$	[19, 21, 22]
Dy	8	Высаливание спиртом	[1, 2]
Ce	7	Кристаллизация в запаянной ампуле при $80–90^\circ C$	[2, 7]
Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Y, Gd, Y	7	Аналогично $La_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$	[8]
	7	Упаривание р-ра, полученного растворением основного карбоната РЗЭ в небольшом избытке H_2SeO_4 , с последующей кристаллизацией в темном эксикаторе над P_2O_5	[23]
Y	7	Обезвоживание гидрата ($n=8$) при $70^\circ C$	[19]
La	6	Выдерживание гидрата ($n=5$) во влажном воздухе	[3]

Таблица 4.1 (окончание)

1	2	3	4
Ce	6	Испарение р-ра в тепле	[2]
Nd	6	Аналогично $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[8]
Nd		Кристаллизация при $t > 60^\circ\text{C}$	[5]
Sm	6	Аналогично $\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[23]
Y	6	Обезвоживание гидрата ($n=8$) при 100°C	[2]
La	5	Кристаллизация из селенокислого р-ра над P_2O_5 при 25°C	[23, 24]
La, Pr, Nd	5	Твердая фаза в равновесии с насыщ. р-ром, $t = 25^\circ\text{C}$	[14–17]
La, Ce, Pr, Nd	5	Выпаривание р-ра оксида или карбоната в H_2SeO_4 на водяной бане	[2–5, 9, 10, 20]
Ce	4	Обезвоживание гидрата ($n=5$); $t = 100^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч; донная фаза при $95–100^\circ\text{C}$	[2]
Ce	3	Ацетат церия + H_2SeO_4	[2]
Dy	3	Аналогично $\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[23]
La ÷ Lu, Y	0	Обезвоживание гидратов при $170–220^\circ\text{C}$	[1, 4, 6, 19, 25, 26]

Таблица 4.2

Синтез селенатов скандия и неодима различного типа

Соединение	Условия синтеза	Литература
1	2	3
$2\text{NdH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Выпаривание р-ра селената, содержащего избыток H_2SeO_4	[5]
$2\text{NdH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из р-ра селената, содержащего избыток H_2SeO_4 при 25°C	[5]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	К р-ру $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ в H_2SeO_4 (небольшой избыток) прибавить конц. уксусную кислоту. Кристаллизация при комнатной температуре	[12]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из конц. р-ра $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в H_2SeO_4 над H_2SO_4	[1]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Выпаривание р-ра $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в 30%-ном избытке H_2SeO_4 до кристаллизации	[12]
	Упаривание р-ра $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и эквивалентного количества H_2SeO_4	[27]
	Кристаллизация из р-ра $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в 3М H_2SeO_4 над конц. H_2SO_4	[28]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$	Смесь насыщенного р-ра $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ в 90%-ной H_2SeO_4 упаривают при $100–110^\circ\text{C}$	[12]
	К р-ру Sc_2O_3 в H_2SeO_4 добавляют $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация в закрытом объеме при $\sim 90^\circ\text{C}$	[29]

Таблица 4.2 (окончание)

1	2	3
$\text{ScOHSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из упаренного р-ра $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в 10%-ном $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ при 25°C	[12]
$\text{ScH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из р-ра $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 60%-ной H_2SeO_4 над H_2SO_4 ; промывка уксусной кислотой, спиртом, эфиром	[12]
	Выпаривание р-ра Sc_2O_3 в конц. H_2SeO_4 при 50°C в течение недели	[30]

Таблица 4.3

Гидраты селенатов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ln	Гидратное число n^*
La	22–24; 12 [3]; 10 [8]; 6 [3]; <u>5</u> [3, 17, 19, 20, 24]
Ce	12; 11; 10; 9; 8; 7 [2, 7]; 6 [2, 8]; <u>5</u> [2, 20]; 4 [2]; 3 [2]
Pr	12 [4]; 8 [4]; 7 [8]; <u>5</u> [4, 14, 20]
Nd	18–24 [5]; 12 [10]; 8 [9, 10]; 6 [5]; <u>5</u> [5, 8–10, 20]
Sm	12 [6]; <u>8</u> [1, 6, 17, 20]; 7 [8]; 6 [23]
Eu	<u>8</u> [20]; 7 [8]
Gd	<u>10</u> [1]; <u>8</u> [1, 20]; 7 [8, 23]
Tb, Dy	<u>8</u> [1, 2, 19–21]; 7 [8]; 3 [23]
Ho	<u>8</u> [8, 19–21]
Er, Tm	<u>8</u> [1, 2, 19–21]; 7 [8]
Yb	15 [1, 2]; <u>8</u> [1, 2, 19–21]; 7 [8]
Lu	12 [19]; 9 [8]; <u>8</u> [21]
Y	9 [1, 2]; <u>8</u> [1, 2, 19–22]; 7 [8, 19, 23]; 6 [2]
Sc	10 [12]; 8 [1, 2, 12, 13]; <u>5</u> [12, 27, 28]

* Подчеркнуто значение n наиболее часто получаемого гидрата.

до $\text{Se}(\text{IV})$. Селенаты РЗЭ во избежание частичного восстановления следует хранить в темноте.

Что касается селенатов РЗЭ в других степенях окисления, известен лишь селенат $\text{Ce}(\text{IV})$. В отличие от селената $\text{Ce}(\text{III})$ он малорастворим и образуется при взаимодействии гидроксида $\text{Ce}(\text{IV})$ и H_2SeO_4 в виде $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и безводного соединения при концентрации H_2SeO_4 50 мас. % [11, 34]. Водой $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ гидролизует до основной соли. H_2O_2 восстанавливает $\text{Ce}(\text{IV})$ до $\text{Ce}(\text{III})$. Селенат $\text{Ce}(\text{IV})$ из-за своей малой растворимости двойных солей не образует.

Сопоставление гидратных чисел селенатов РЗЭ (см. табл. 4.3) позволяет проследить общую тенденцию к понижению значений n с увеличением атомного номера РЗЭ, хотя эта тенденция выражена не очень четко. Для

Температурная зависимость растворимости (S , г $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3/100$ г раствора) селенатов РЗЭ в воде

Соединение	Зависимость $S(t)$		
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	0	0,6	9,6
	33,55	32,87	30,90
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	36,4	46,2	51,4
	34,00	27,54	23,37
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	0,5	17,4	30,0
	26,59	23,88	24,50
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	59,5	63,6	67,0
	23,33	14,00	9,96
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	0	8,6	12,6
	31,10	30,79	30,30
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	26,2	30,0	30,8
	29,38	29,46	28,34
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	61,6	63,2	64,6
	26,14	19,44	17,13
	16,6	25,0	35,2
	33,60	30,21	26,42

Примечание. В числителе представлены значения температуры ($^{\circ}\text{C}$), в знаменателе — растворимости селенатов РЗЭ.

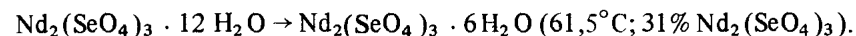
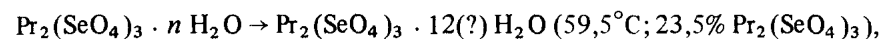
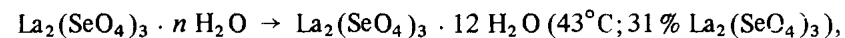
легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) наиболее легко кристаллизующим гидратом является пентагидрат $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, однако получен целый ряд гидратов с более высоким содержанием воды вплоть до $n = 18 \div 24$, которые образуются по мере снижения температуры. Для последующих РЗЭ (Sm \div Lu, Y) наиболее изучены и легче образуются октагидраты $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; гидраты с более высоким содержанием H_2O менее типичны, они получены только для Sm, Gd, Yb, Lu, Y.

Безводные селенаты получают нагреванием их гидратов при 180–220 $^{\circ}\text{C}$. Однако удаление последних остатков воды протекает медленно, при этом может происходить частичное разложение селената [2, 3]. Изотермическим нагреванием гидратов получены чистые безводные $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3$ (Ln = Tb \div Lu, Y), температуры обезвоживания выбраны на основании изучения термической устойчивости, однако величины этих температур не указаны [19].

В отличие от сульфатов растворимость селенатов РЗЭ до настоящего времени изучена недостаточно. Имеющиеся к настоящему времени данные по растворимости неполны и противоречивы, к тому же зачастую величины растворимости выражены в разных единицах и их трудно сопоставить. В табл. 4.4 приведены выборочные данные по температурной зависимости растворимости селенатов La, Pr, Nd и Sm в воде. Эта зависимость однотипна для соединений La, Pr, Nd [3–5]. В качестве примера она представлена на рис. 4.1 для селенатов празеодима и самария. Во избежание гидролиза при повышении температуры в растворы добавлялось незначительное количество селеновой кислоты, что могло несколько изменить величину растворимости.

Зависимость $S(t)$				Литература
21,8	25,4	33,6	40,6	[3]
31,31	30,54	31,29	31,15	
59,4	69,4	81,6	93,4	
15,92	8,51	3,78	1,97	
40,2	48,6	52,0	55,5	[4]
23,67	24,00	23,89	23,99	
75,0	81,0	92,0		
6,89	5,64	2,99		
13,0	15,0	17,6	23,6	[5]
29,24	29,81	29,16	28,92	
43,4	54,0	55,4	58,4	
27,90	29,30	30,00	30,67	
65,2	77,0	79,4	92,4	
16,8	8,33	6,98	3,19	
45,0	50,0	55,0	80,0	[6]
23,56	22,15	21,13	14,0	

На диаграммах температурной зависимости растворимости селенатов La, Pr и Nd наблюдается излом, который связан с тем, что в области низких температур кристаллизуются высшие гидраты $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 22 \div 24$); $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = ?$) и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 18 \div 22$ при 0 $^{\circ}\text{C}$ и 12 при $t < 60^{\circ}\text{C}$). Состав донной фазы в этой области трудно определить из-за вязкости растворов; вероятно, состав кристаллизующейся фазы меняется и первая почти горизонтальная ветвь растворимости не отвечает кристаллизации какого-либо одного гидрата. Растворимость в этой области слабо зависит от температуры. Переходные точки соответствуют следующим превращениям:



При температурах выше точек перехода растворимость с увеличением температуры уменьшается [3–5].

Кривая зависимости растворимости селената самария от температуры не имеет излома, растворимость плавно понижается с повышением температуры, состав донной фазы во всей изученной области от 10 до 100 $^{\circ}\text{C}$ не меняется и соответствует октагидрату $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6]. Однако нельзя считать, то эти цифры абсолютно точно характеризуют растворимость соединений в воде из-за введения небольших количеств H_2SeO_4 . Авторы контролировали соотношения Se : Ln в растворах при определении растворимости; эти соотношения слабо отличались от теоретического

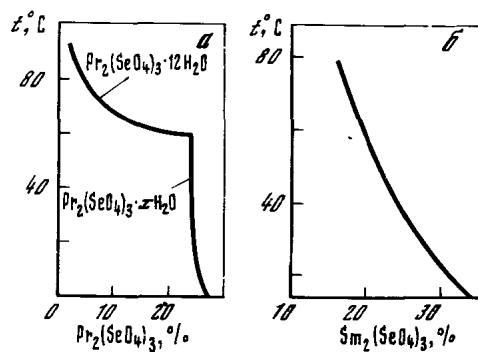


Рис. 4.1. Температурная зависимость растворимости селенатов празеодима (а) и самария (б) в воде

(вычисленного для раствора $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3$ в H_2O) при низких температурах до $\sim 50^\circ\text{C}$, но при более высоких температурах становились заметно меньше теоретической величины, что свидетельствует о протекании гидролиза. При низких температурах из-за высокой концентрации в растворах параллельные результаты существенно различаются между собой, особенно в случае селената неодима.

Данные по растворимости некоторых селенатов РЗЭ в H_2O при 25°C [14, 16, 17] представлены в табл. 4.5. Следует отметить, что величины растворимости для селенатов La, Pr и Sm неплохо совпадают с результатами [3–5], но для селената Nd они отличаются. Несмотря на близкие величины растворимости, составы донных фаз не совпадают: в работах [14, 16, 17] при 25°C в донных фазах в равновесии с раствором найдены $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а по данным [3–5] гидратное число селенатов La, Pr и Nd выше. Возможные причины такого несовпадения обсуждены ранее.

Зависимость растворимости селената церия (III) от температуры изучена в работе [7]. Как и в случае селенатов других РЗЭ, растворимость понижается с повышением температуры. Состав донных фаз меняется в

Таблица 4.5

Растворимость селенатов (г $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ /100 г раствора) в воде при 25°C [14, 16, 17] в сопоставлении с данными, полученными в работах [3–5, 7]

Соединение	Растворимость	Литература	Растворимость*	Литература
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	31,12	[17]	30,6	[3]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$			25,4	[7]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24,61	[14]	24,3	[4]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	39,68	[14, 16]	$\sim 28,5$	[5]
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29,86	[17]	30,2	[6]
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30,81	[17]		
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	50,06	[16]		

* Пересчитано на 25°C .

Таблица 4.6

Температурная зависимость растворимости гидратов селената церия в воде [7]

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизирующаяся фаза
	г безводной соли/100 г воды		
0		39,55	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
11,6	37		
12,6		36,9	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
26,0	33,84		
28,8		33,22	
34,2	33,15		$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
45,0	32,16		
45,9		31,89	
60,0	13,68		$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
60,8		13,12	
78,2	5,527		
80,5		4,56	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
91,0	2,02		
95,4	1,536		$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
98,0		1,785	
100,0		2,513	

Таблица 4.7

Температурная зависимость растворимости селенатов РЗЭ в воде [8]

Соединение	S (г $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3$ /100 мл раствора) при $t, ^\circ\text{C}$		
	20	25	80
$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	13,8	30,0	39,3
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	52,2	61,9	9,5
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,5	38,9	6,8
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28,3	30,8	10,1
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	43,0	43,5	16,1
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45,2	41,0	18,6
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	47,5	53,2	28,9
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48,7	53,3	30,7
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	56,3	60,8	40,4
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	74,6	74,7	50,5
$\text{Ho}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	76,0	81,0	53,8
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90,6	93,2	75,5
$\text{Tm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	79,7	80,1	47,6
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	81,7	82,9	45,3
$\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	80,8	83,4	51,0

Таблица 4.8

Влияние концентрации свободной H_2SeO_4 при различных температурах на растворимость (г/100 г раствора) селенатов La, Pr и Nd [3–5]

$t, ^\circ C$	$La_2(SeO_4)_3$		$Pr_2(SeO_4)_3$			
	$[H_2SeO_4],$ мас. %	S	$t, ^\circ C$	$[H_2SeO_4],$ мас. %	S	
35	0	31,2*	14,6	0	25,0*	
	2,08	28,96		4,7	20,97	
	7,80	24,07		0	24,7*	
83,6	0	3,25*	15,8	0,7	25,33	
	1,68	4,81		0	24,5*	
				0,86	25,01	
				28,6	0	24,2
				40,2	5,12	19,34
			0	24,0		
			0,84	23,85		

* Получено экстраполяцией.

зависимости от температуры от $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($95,4-100^\circ C$) до $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 12H_2O$ ($0-11,6^\circ C$) (табл. 4.6). Если пересчитать величину растворимости на мас. %, то оказывается, что эти величины удовлетворительно согласуются с величинами растворимости селенатов La–Pr (см. табл. 4.5). В работе [35] приведены следующие величины растворимости селенатов лантана и неодима при $25^\circ C$: 0,4386 (La) и 0,4084 моль/л (Nd), или 310 и 293 г/л соответственно.

Сопоставление растворимости селенатов в воде по всему ряду РЗЭ выполнено в интервале температур $20-80^\circ C$ [8]. (К сожалению, растворимость выражена в г соли/100 мл раствора и сопоставить эти величины с ранее приведенными можно только приблизительно.) Состав донной фазы

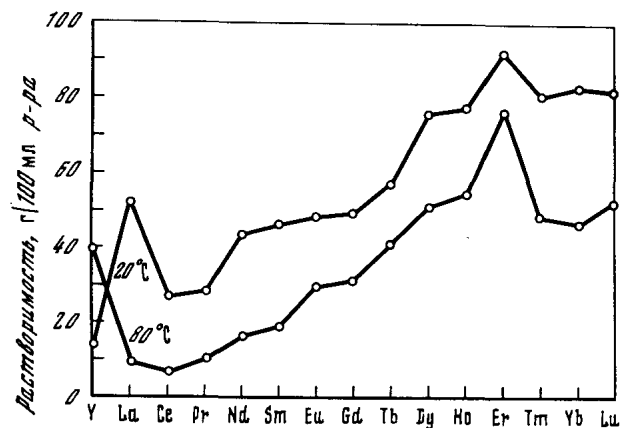


Рис. 4.2. Зависимость растворимости селенатов РЗЭ в воде от порядкового номера РЗЭ

$Nd_2(SeO_4)_3$					
$t, ^\circ C$	$[H_2SeO_4],$ мас. %	S	$t, ^\circ C$	$[H_2SeO_4],$ мас. %	S
0	0	31,10	30,0	0	28,5
	3,84	29,54		4,52	25,32
8,6	0	30,3*	40,0	0	28,3*
	5,87	26,29		60	7,9
	0	29,6*		0	29,8*
17,6	0	29,6*	55,4	0	29,8*
	8,6	25,23		1,66	27,29
	12,4	23,72		0	5,2
24,0	0	28,8*	84,8	44	7,55
	4,14	26,35			

не исследовался, однако кривые изменения растворимости от температуры немонотонны и имеют максимум, а для селената лантана, церия, иттрия и лютеция даже два максимума, и только после этих максимумов растворимость понижается с увеличением температуры. В случае самария эта зависимость не имеет максимумов и плавно снижается с увеличением температуры, что согласуется с данными работы [6]. Такой немонотонный ход кривых растворимости может свидетельствовать об изменении состава донной фазы по мере изменения температуры. Авторы не обсуждают возможности гидролиза. Кроме того, пробы отбирались из растворов через 18–24 ч после загрузки, что может быть недостаточно для достижения равновесия. В итоге при повышении температуры от 20 до $80^\circ C$ у всех селенатов, кроме селената иттрия, растворимость понижается, а у селената иттрия повышается приблизительно в 2 раза. Выборочные результаты представлены в табл. 4.6 и на рис. 4.2. Данные по зависимости растворимости $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ от температуры, полученные ранее (табл. 4.7) [7], слабо согласуются с данными работы [8] и подтверждают изменение состава донной фазы с повышением температуры.

Растворимость селенатов в заметной степени понижается при увеличении концентрации H_2SeO_4 в растворе. При малых добавках H_2SeO_4 растворимость несколько повышается, вероятно, вследствие подавления гидролиза (табл. 4.8).

Строение

Селенаты РЗЭ образуют две изоструктурные серии гидратов: $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln = La \div Nd$) [20, 36] и $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Sm \div Lu, Y$) [20–22, 37]. Все они кристаллизуются в моноклинной сингонии, $Z = 4$ (табл. 4.9). Пентагидраты $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln = La \div Nd$)

Кристаллохимические характеристики селенатов РЗЭ

Соединение	Сингония	Пр. гр.	Z	a, Å
Ce ₂ (SeO ₄) ₃ · 5 H ₂ O	Моноклиная	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	4	9,82
Sm ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,73
Eu ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,69
Gd ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,67
Tb ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,63
Dy ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,61
Ho ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,55
Er ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,52
Tm ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,48
Yb ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,47
Lu ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,44
Y ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	4	18,58
Yb ₂ (SeO ₄) ₃ · 8 H ₂ O	"	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	4	13,704
Sc ₂ (SeO ₄) ₃ · 5 H ₂ O	Триклиная	<i>P</i> 1	2	11,225
Sc ₂ (SeO ₄) ₃	Моноклиная	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	8,899
Sch(SeO ₄) ₂ · 2 H ₂ O	"	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	2	8,708
Ce(SeO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	Орторомбическая	<i>f</i> ddd	8	27,31

*¹ α = 91,35°; β = 100,10°; γ = 89,03°. *² Приведено значение *d*_{выч}.

не изоструктурны сульфатам РЗЭ, пр. гр. селенатов *P*2₁/*c* [36] или *P*2₁/*a* [38]. Кристаллохимические характеристики и структура известны лишь для Ce₂(SeO₄)₃ · 5 H₂O. В его структуре нельзя выделить островные комплексы. Каждая из трех независимых селенатных групп связана с четырьмя атомами церия, что приводит к образованию трехмерной сетки химических связей (-Ce-O-Se-). Селенатные группы (SeO₄)_I и (SeO₄)_{II} тетраэдратны: группа (SeO₄)_I тремя атомами O(2), O(3) и O(4) связана с тремя атомами Ce(1) и атомом O(1) с Ce(2), а группа (SeO₄)_{II} тремя атомами O(6), O(7) и O(8) с тремя Ce(2) и одним атомом O(5) с Ce(1) (рис. 4.3) [38]. Группа (SeO₄)_{III} является пентадентатной и связывает два атома Ce(2) и Ce(1), образуя с одним из последних металлоцикл с помощью атомов в O(9) и O(1) (атом O(9) — мостиковый для двух соседних атомов Ce(1)).

В рассматриваемой структуре для удобства описания можно выделить спирали, обвивающие винтовые оси. Они делятся на два типа: спирали первого типа состоят из атомов Ce(1) и групп (SeO₄)_I: -O'(3)-Ce(1)-O(2)-Se(1)-O(3)-Ce'(1)-O'(2)-Se'(1)-O''(3)-. Спирали второго типа включают атомы Ce(2) и группы (SeO₄)_{II}: -O(7)-Se(2)-O(8)-Ce(2)-O'(7)-Se'(2)-O'(8)-Ce'(2)-O''(7)-. Выделенные спирали соединены между собой атомами кислорода O(4) и O(6) вдоль оси *a* и атомами O(1) и O(5) вдоль оси *c*. Таким образом, трехмерная сетка химических связей образована атомами церия и селенатными группами (SeO₄)_I и (SeO₄)_{II}. Третья селенатная группа (SeO₄)_{III} лежит в прост-

<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å ³	<i>d</i> , г/см ³	Литература
14,05	10,69	92,0			[38]
6,93	13,77	102,42	1746	3,29	[31]
6,90	13,74	102,20	1735	3,33	[31]
6,90	13,71	102,17	1730	3,38	[31]
6,88	13,60	102,12	1719	3,39	[31]
6,88	13,67	102,05	1713	3,47	[31]
6,87	13,63	102,02	1701	3,48	[31]
6,85	13,62	101,98	1693	3,51	[31]
6,84	13,60	101,93	1683	3,58	[31]
6,82	13,59	101,88	1676	3,61	[31]
6,80	13,57	101,83	1667	3,62	[31]
6,87	13,64	102,00	1704	2,90	[22, 31]
6,831	18,507	101,90		3,60* ²	[37]
11,804	5,766	см.* ¹	751,8	2,67	[28, 33, 39]
9,212	15,179	124,83	1021,5	3,37	* ² [29, 33]
5,632	9,105	101,64	437,3	2,79	
12,38	5,736		1940	3,47	[34]

ранстве между четырьмя спиралями и связывает их между собой, дополнительно скрепляя трехмерный каркас кристаллической структуры.

Атомы Се имеют две позиции в структуре. Атом Се(1) (к.ч. 9) окружен по вершинам трехшпальной тригональной призмы двумя молекулами воды (O(16) и O(17)) и атомами кислорода трех селенатных групп (SeO₄)_I: одной группы (SeO₄)_{II} и двух (SeO₄)_{III}. Последние в отношении атомов Се(1) играют роль тридентатных мостиково-циклических лигандов: в ближайшее окружение каждого атома Се(1) входят кислородные атомы двух групп (SeO₄)_{III}, причем одна из них присоединяется через мостиковый атом O(9), вторая является бидентатно-циклической. Эта хелатная часть группы (SeO₄)_{III} охватывает ребро, соединяющее вершину центрирующей пирамиды полиэдра (атом O'(9)) с вершиной тригональной призмы (атом O(12)). В вершинах двух других центрирующих пирамид координационного полиэдра лежат две молекулы воды. В вершинах тригональной призмы расположены остальные атомы кислорода селенатных групп. Координационные полиэдры объединены в пары по общему ребру O(9)-O'(9). Межатомные расстояния от атома Се(1) до атомов O, расположенных в вершинах пирамид (2,62-2,70 Å), существенно больше, чем до атомов O, образующих тригональную призму (2,36-2,52 Å, если не считать ослабленной связи Се(1)-O(9), равной 2,79 Å).

Атом Се(2) (к.ч. 8) окружен по вершинам тетрагональной антипризмы двумя молекулами воды (O(14), O(15)) и шестью атомами O селенатных групп. Во внутреннюю сферу входят атомы O(1) от (SeO₄)_I, O(6), O(7),

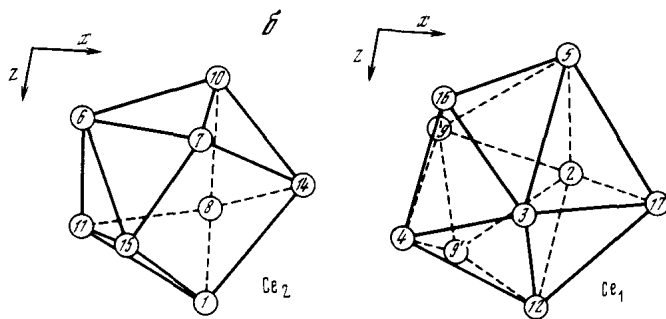
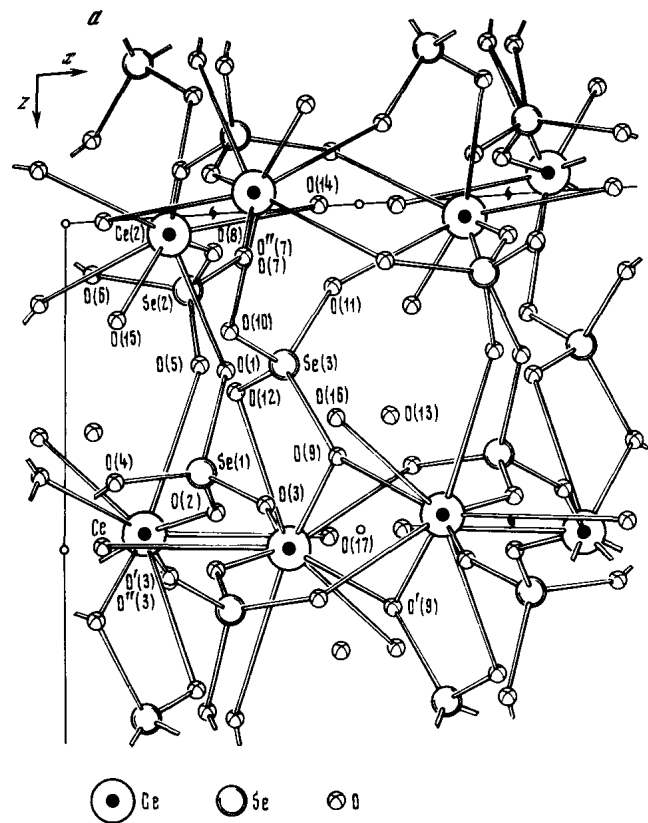


Рис. 4.3. Структура $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (a) и координационные полиэдры в структуре $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (б)

O(8) по одному от трех $(SeO_4)_{II}$ и O(10), O(11) по одному от двух $(SeO_4)_{III}$. Таким образом, все SeO_4 -группы по отношению к Ce(2) являются псевдомонодентатными. Координационный полиэдр имеет достаточно правильную форму.

В обоих полиэдрах атомы церия связаны с молекулами воды несколько слабее, чем с селенат-ионами. Средние значения по пяти кратчайшим расстояниям Ce(1)—O в девятивершиннике Ce(1) (без учета Ce—H₂O,

Ce—O(12) и Ce—O'(9)) и по шести кратчайшим расстояниям в восьмивершиннике Ce(2) (без учета Ce—H₂O) практически одинаковы (2,43–2,44 Å), общее среднее расстояние Ce—O в девятивершиннике 2,55 Å, в восьмивершиннике — 2,46 Å. Примерно так же различаются расстояния Ce—H₂O (2,46 и 2,56 Å соответственно).

Изоструктурность пентагидратов $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln = La \div Nd$) подтверждается методом ИК-спектроскопии. Их ИК-спектры однотипны и имеют более простой характер (особенно в области частот валентных колебаний Se—O) по сравнению с соответствующими $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Это выражается в меньшей величине расщепления полос, соответствующих основным частотам колебаний SeO_4^{2-} [36]. В области валентных колебаний по связи Se—O ($830\text{--}980\text{ см}^{-1}$), по данным [36], наблюдается до пяти полос поглощения, некоторые из них плохо разрешены и являются, по-видимому, сложными вследствие неэквивалентного положения SeO_4^{2-} в элементарной ячейке кристалла (табл. 4.10). В области деформационных колебаний SeO_4^{2-} ($400\text{--}470\text{ см}^{-1}$) проявляются три полосы, соответствующие полному снятию вырождения колебания $\nu_4(F_2)$ иона SeO_4^{2-} .

Наблюдаемый набор частот колебаний SeO_4^{2-} в случае пентагидратов (см. табл. 4.10) представляет собой спектр ионов, находящихся в точках с низкой локальной симметрией (вероятно, C_1). Различие в колебательных частотах ионов SeO_4^{2-} , расположенных в точках трех разных систем, выражено гораздо слабее, чем в случае сульфатов. Этот факт может быть связан с большей однородностью кристаллического поля в случае селенатов или со специфическими различиями между SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} -ионами. Четко выявляется разнотипный характер связи воды в структуре.

Изоструктурные октагидраты селенатов РЗЭ $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Sm \div Lu, Y$) образуют серию, изоструктурную соответствующим сульфатам $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Pr \div Lu$). Они кристаллизуются в моноклинной сингонии (см. табл. 4.9), пр.гр. $A2/a$ [22, 31] или $C2/c$ [21, 37], причем параметры элементарных ячеек практически линейно меняются по ряду РЗЭ в соответствии с изменением ионных радиусов (рис. 4.4) [22, 31]. Соответственно увеличению размера иона SeO_4 по сравнению с SO_4 параметры соответствующих селенатов больше, чем параметры сульфатов. Следует отметить, что при переходе к селенатам область существования октагидратов несколько сужается. В ряду октагидратов для сульфатов РЗЭ изоструктурность проявляется у $Pr \div Lu, Y$; изоструктурные им октагидраты селенатов образуются лишь начиная с Sm ($Sm \div Lu, Y$). В соответствии с изоструктурностью селенатов и сульфатов РЗЭ селенато- и сульфатогруппы взаимозаменяемы в структуре октагидратов, образуя смешанные кристаллы с параметрами, изменяющимися соответственно соотношению сульфато- и селенатогрупп (табл. 4.11).

Структура октагидратов изучена на примере $Yb_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [37]. Расположение атомов в структуре $Yb_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ такое же, как в структуре $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [41] (см. таб. 1.10 и рис. 1.3). Введение большего по размеру селенат-иона в структуру не вызывает какого-либо искажения в координационной геометрии; координационный полиэдр — промежуточный между квадратной антипризмой и додекаэдром. Средние расстояния и углы в селенатных группах близки к обычно находимым

Т а б л и ц а 4.10

Частоты (см^{-1}) SeO_4^{2-} и H_2O в ИК-спектрах $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($n = 5$ для $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$, $n = 8$ для $\text{Ln} = \text{Sm} \div \text{Yb}$)

Селенат	$\nu_1(\text{SeO}_4)^*$	$\nu_2(\text{SeO}_4)$	$\nu_3(\text{SeO}_4)$	$\nu_4(\text{SeO}_4)$
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	840		860 880 920 970	435 468
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	845		860 890 925 970	408 430
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	837		850 875 900 940	410 430
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	840		860 875 900 920 950	415 425
$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	837	328	875 905 943	345 373 410
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	837	325	878 900 940	355 372 410
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	833	325	874 900 940	370 405
$\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	840	330	875 910 950	355 372 410

* Для свободного SeO_4^{2-} -иона (см^{-1}): $\nu_1(A_1) = 833$; $\nu_2(E) = 335$; $\nu_3(F_2) = 875$;
 $\nu_4(F_2) = 432$.

Т а б л и ц а 4.11

Изменение параметров элементарных ячеек смешанных кристаллов
 $\text{Eu}_2[(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [31]

x	a, Å	b, Å	c, Å
0	18,32	6,75	13,56
0,2	18,39	6,77	13,58
0,3	18,42	6,79	13,60
0,5	18,46	6,82	13,63
0,6	18,49	6,83	13,67
0,8	18,53	6,86	13,70
1,0	18,69	6,90	13,74

Примечание. Для всех значений x $\beta = 102,25^\circ$.

$\nu(\text{OH})$ (ν_1, ν_3)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (ν_2)	$\omega(\text{Ln}-\text{OH}_2)$ (маятник)	$\rho(\text{Ln}-\text{OH}_2)$ (верн.)	Колебания Н-мостиков	Литература
3180 3350 3500	1610 1630				[36]
3180 3350 3500 3600	1610 1630	~730	600		[36]
3200-3600	1640	~730	600		[40]
3200-3600	1645	~730	600		[40]
3200 3360 3480	1640	680 720	590	2295	[21]
3200 3320 3500	1640	660 730	590	2300 2940	[21]
3200 3400 3500	1635	670 720	580	2400 2940	[21]
3200 3350 3500	1638	690 730	600	2300 2900	[21]

в других селенатах. Координационное число иттербия равно восьми. Межатомные расстояния $\text{Yb}-\text{O}(\text{SeO}_4)$ составляют 2,236; 2,266; 2,325; 2,385; $\text{Yb}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ —2,278; 2,314; 2,417; 2,462Å. Длины связи $\text{Se}-\text{O}$ в селенатных группах 1,612–1,657Å.

Колебательные спектры октагидратов селенатов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm} \div \text{Lu}$) подтверждают изоструктурность этой группы соединений. ИК-спектры селенатов однотипны и аналогичны спектрам сульфатов [21, 40]. В области $800-900 \text{ см}^{-1}$ (ν_1 и ν_3) проявляется до пяти (шести) полос, причем ν_1 всегда в виде одной полосы, а ν_3 расщеплена на 3–5 компонент. Однако отношение $\Delta\nu/\nu$ для селенатов почти вдвое меньше, чем для соответствующих сульфатов. Наблюдаемые различные типы деформационных колебаний молекул воды свидетельствуют о жесткой их координации (см. табл. 4.10).

Из характера ИК-спектров авторы [40] заключают, что эти соединения содержат SeO_4 -группы одного типа. Вероятно, система Н-мостиков и координационных связей такова, что SeO_4 -группы приблизительно равноценны как по искажению, так по выполняемой роли полидентатных лигандов. Каких-либо закономерных изменений в ИК-спектрах октагидратов по мере уменьшения радиуса Ln не прослеживается. Это обстоятельство, а также

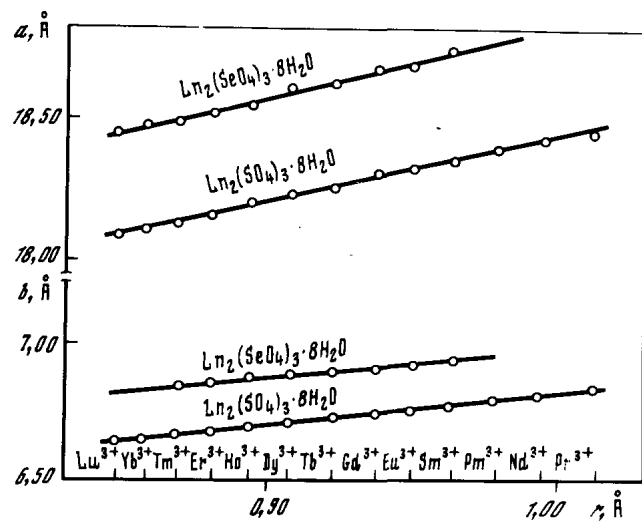


Рис. 4.4. Изменение параметров элементарных ячеек в ряду $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

кристаллизация в одном структурном типе двух классов соединений ($\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), отличающихся размером аниона, а внутри класса — значением ионных радиусов, по мнению авторов [40, 42], служат указанием на неплотность кристаллической упаковки и слабую связь между катионом и группой XO_4^{2-} .

Магнитные измерения, проведенные на монокристаллах $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$), подтвердили, что, как и в случае сульфатов, кристаллическое поле в селенатах, по крайней мере в первом приближении, имеет тетрагональную симметрию [43, 44].

Структура других гидратов селенатов, кроме пента- и октагидратов, практически не исследована. Упоминается, что структуры низших гидратов, полученных в процессе обезвоживания $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, отличаются от исходного октагидрата [21]. Отмечено [8] существование трех изоморфных серий гидратов селенатов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: I — $x = 10$ (La), 6 (Ce), 7 (Pr), 5 (Nd); II — $x = 7$ (Sm , Eu , Gd); III — $x = 8$ (Y); 7 (Tb , Dy), 8 (Ho), 7 (Er , Tm , Yb); отличается от них по структуре $\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Колебательные спектры $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ и Gd), $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23] однотипны с $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и наборы частот, характерные для SeO_4 -группы, отвечают понижению их симметрии (табл. 4.12). Весьма вероятно, что структуры этих соединений центросимметричны (пр. гр. $C_{2h}^2 - C2/c$).

В ряду селенатов РЗЭ наиболее подробно исследовано строение селенатов скандия. Изучены структуры $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{ScH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 4.9).

Пентагидрат селената скандия $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизуется в триклинной сингонии [28, 33, 39]. Координационное число скандия 6. Атомы скандия октаэдрически окружены кислородными атомами, принадлежащими селенатным группам

Таблица 4.12

Частоты (см^{-1}) селенатных групп в ИК- и КР-спектрах селенатов некоторых РЗЭ [23]

Соединение	ν_1		ν_2		ν_3		ν_4	
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		826		325		855		
	835	845	325	340	870	867	350	350
					900	898	375	378
					903			
					925		400	400
					940	948		
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		820		323		865		
	830	845	320	330	865	890	355	370
					895	895	375	375
					910			
					930		400	400
					935			
					960			
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		820		290		855		
	830	840	330	305	870	862	350	350
				325	895	895	380	380
					900			
					920		410	410
					935			
					940			
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		820		310		855		
	830	847	310	330	870	862	355	347
					897			
					898		380	382
					903			
					922			
					935		405	405
					944			

и молекулам воды. Характер окружения скандия атомами кислорода различен. В структуре пентагидрата присутствуют четыре различных атома скандия, два из них, $\text{Sc}(1)$ и $\text{Sc}(2)$, координируют по две молекулы воды и четыре селенатных кислорода, а два других, $\text{Sc}(3)$ и $\text{Sc}(4)$, по три селенатных кислорода и по три молекулы воды. Таким образом, все молекулы воды входят во внутреннюю координационную сферу атомов скандия (рис. 4.5). Длины связи $\text{Sc}-\text{O}$ в структуре меняются от 2,00 до 2,17Å.

Длины связи Sc—O в селенатах скандия

Соединение	Sc—O, Å	(Sc—O) _{ср} , Å	Литература
Sc ₂ (SeO ₄) ₃ · 5H ₂ O	2,00–2,18	2,09	[39]
(NH ₄) ₃ Sc(SeO ₄) ₃	2,01–2,18	2,10	[46]
Sc(HSeO ₃) ₃	2,04–2,16	2,10	[33]
Sc ₂ (SeO ₄) ₃	2,06–2,13	2,09	[29]
ScH(SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	2,048–2,118	2,09	[30]

Примечание. Координационное число скандия 6, полиэдр — октаэдр.

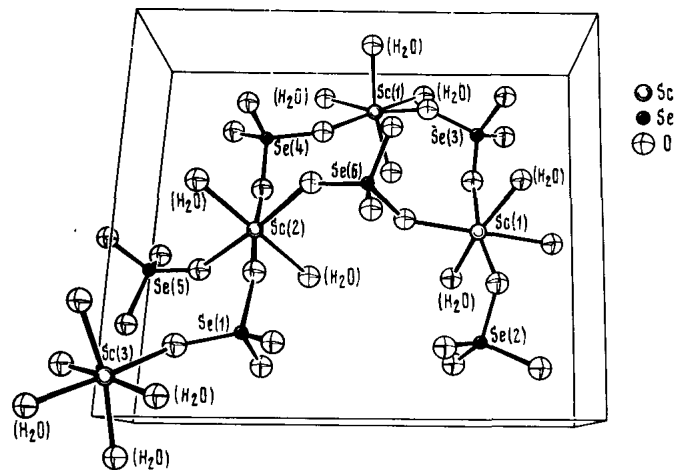


Рис. 4.5. Структура Sc₂(SeO₄)₃ · 5H₂O

Ось *a* вертикальна, *b* горизонтальна, *c* перпендикулярна плоскости листа

Средние значения длин связи Sc—O в структуре 2,08–2,10 Å, длина связи Sc—O (H₂O) (2,13 Å) несколько больше соответствующего расстояния Sc—O (селенат) (2,05 Å), что наблюдалось и у некоторых сульфатов РЗЭ. Вследствие этого координационный октаэдр атомов скандия, связанных с тремя молекулами воды, несколько больше искажен, чем для атомов скандия, связанных с двумя молекулами H₂O. Структура Sc₂(SeO₄)₃ · 5H₂O — каркасная. В ней атомы Sc(1) и Sc(2) связаны через селенатные группировки в бесконечные цепи Sc—O—Se—O—Sc вдоль оси *b*, к этим цепям присоединены через селенатогруппы оставшиеся атомы Sc(3) и Sc(4), образуя трехмерный каркас. Четыре селенатные группы связывают вместе два скандиевых октаэдра, а две селенатные группы — три скандиевых октаэдра. Структура усиливается водородными связями, образуемыми молекулами воды и атомами кислорода селенатных групп. Средняя длина связи Sc—O в селенатных группах составляет 1,63 Å, однако отклонения в длинах связи значительны: от 1,57 до 1,70 Å.

ИК-спектр Sc₂(SeO₄)₃ · 5H₂O характеризуется следующим набором частот (см⁻¹): 464; 645; 712; 762; 920; 1046; 1318; 1628; 1651; 3220; 3520. Полосы в области 920 и 464 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям SeO₄ [27, 45].

Каркасная структура характерна и для безводного селената скандия Sc₂(SeO₄)₃ [29, 33]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (см. табл. 4.9). Координационное число скандия 6. Атом скандия окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими шести SeO₄-группам. В структуре имеется два кристаллографически различающихся атома скандия. Один атом имеет очень регулярное окружение с расстоянием Sc—O, изменяющимся в пределах 2,069–2,106 Å; среднее расстояние Sc—O равно 2,085 Å. Другой атом окружен по тетрагонально удлинненному октаэдру, в результате чего расстояния Sc—O значительно различаются: от 2,060 до 2,127 Å. Среднее расстояние для этого атома скандия 2,091 Å.

Все четыре атома кислорода SeO₄-групп связаны с различными атомами скандия. В результате все расстояния Se—O очень близки и SeO₄-группа не искажена. Среднее расстояние Se—O равно 1,626 Å. Структурные группы ScO₆ и SeO₄ связаны друг с другом через общие кислородные атомы, образуя трехмерный каркас (рис. 4.6).

Кислый селенат скандия ScH(SeO₄)₂ · 2H₂O имеет слоистую структуру [30, 33] и относится также к моноклинной сингонии (см. табл. 4.9). Как и во всех селенатах, скандий имеет здесь шестерную координацию. Все шесть окружающих скандий атомов кислорода принадлежат шести селенатным группам. Структура состоит из слоев, образованных ScO₆- и SeO₄-полиэдрами и параллельных плоскости *xy*. Каждая селенатная группа связывает три атома скандия и каждый октаэдр ScO₆ — шесть селенатных групп (рис. 4.7). Слои очень правильные. Кислородные атомы, выступающие над и под слоем, связаны водородными связями с кислородом молекул воды, находящейся между слоями и не связанной со скандием. Эта слабая связь воды в структуре обуславливает малую устойчивость структуры соединения, которое дегидратируется уже при 70–120° С. Длина связи Sc—O меняется от 2,048 до 2,118 Å. Две противоположные связи Sc—O короче, чем остальные четыре связи, и октаэдр ScO₆ тетрагонально искажен. Длины связей Se—O в SeO₄-тетраэдрах близки и составляют 1,647; 1,647; 1,640 и 1,677 Å. В отличие от кислого селенита скандия, в котором расстояние

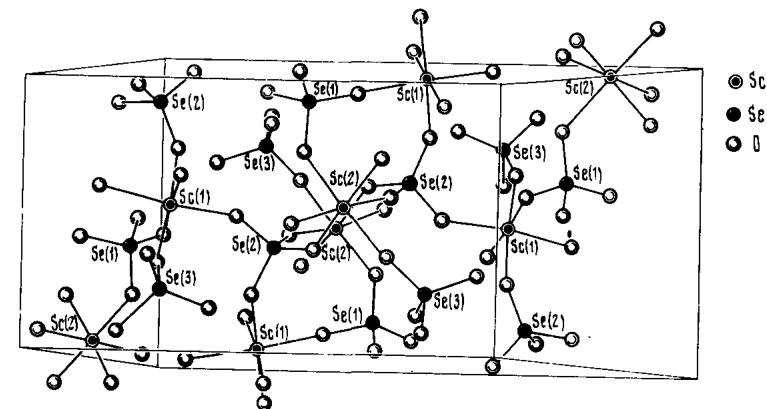


Рис. 4.6. Элементарная ячейка в структуре Sc₂(SeO₄)₃

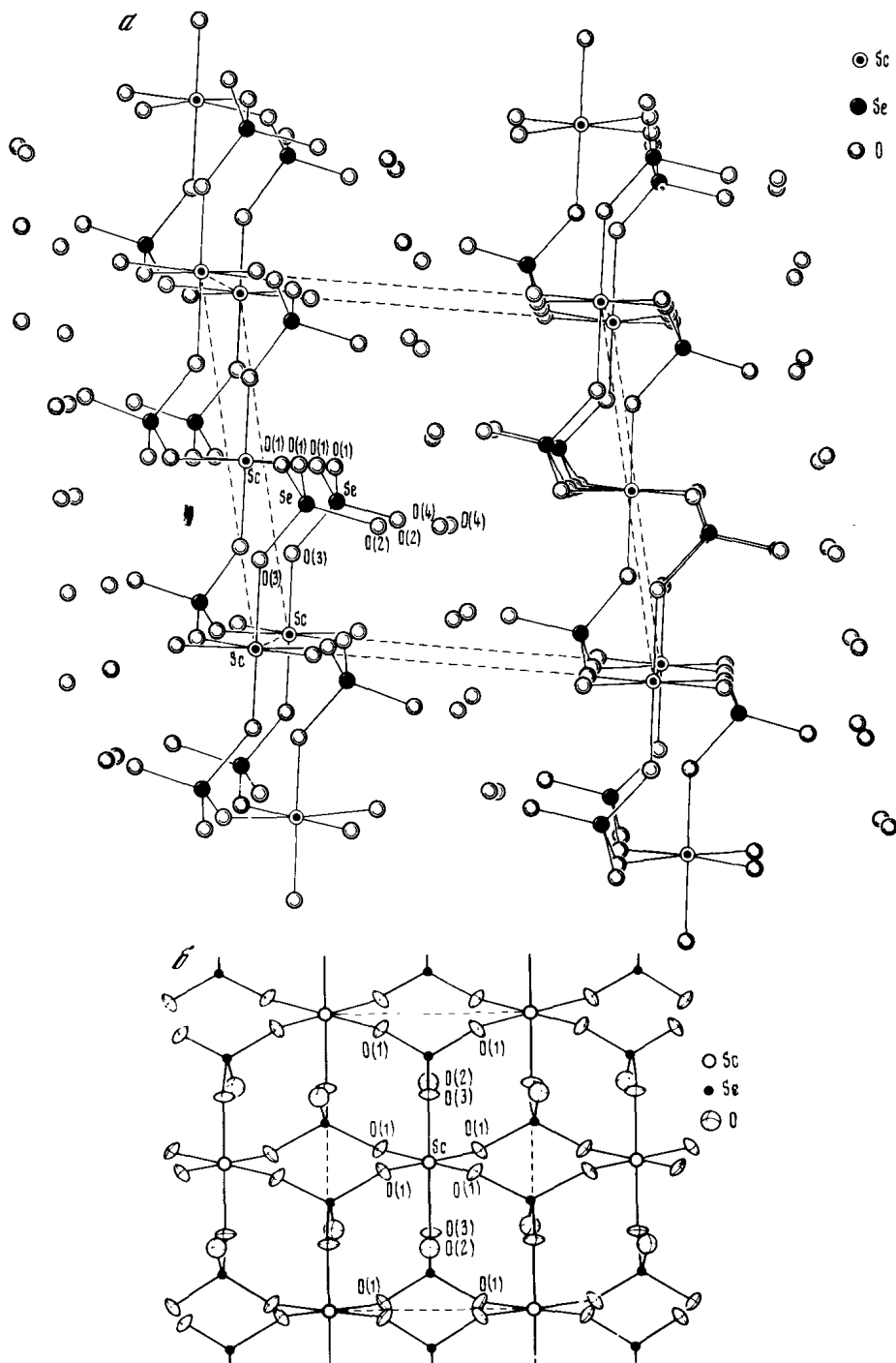


Рис. 4.7. Вид слоевой структуры $\text{ScH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b (слои параллельны плоскости xy) (а) и вид слоя в структуре $\text{ScH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ось x горизонтальна, ось z вертикальна) (б)

$\text{Se}-\text{OH}$ больше, чем $\text{Se}-\text{O}$, на $0,1\text{\AA}$, в кислом селенате это удлинение связи не проявляется, возможно, благодаря статистическому распределению водородных атомов.

В табл. 4.13 сопоставлены межатомные расстояния $\text{Sc}-\text{O}$ в структурах изученных селенатов, в том числе двойного селената и кислого селенита скандия.

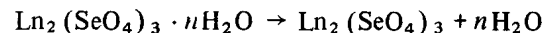
Селенат $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ изоструктурен с $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2$ и кристаллизуется в орторомбической сингонии (см. табл. 4.9) [34].

Термическая устойчивость

Поведение селенатов при нагревании резко отличается от поведения сульфатов, хотя селенаты и сульфаты РЗЭ обычно изоструктурны. Это связано с характерным для селенатов процессом восстановления до селенитов; за счет этого температура разложения обычно на 100° ниже по сравнению с сульфатами.

Как и в случае гидратов сульфатов, разложению селенатов РЗЭ предшествует обезвоживание гидратов, которое протекает в одну или несколько стадий. Данные различных авторов по поводу характера обезвоживания и состава промежуточных гидратов крайне противоречивы, что, вероятно, связано с разными условиями проведения эксперимента, различием чувствительности применяемой аппаратуры, а также с малой устойчивостью промежуточных гидратов и часто с разным исходным гидратным составом селенатов.

Дегидратация кристаллогидратов селенатов начинается при $50-120^\circ \text{C}$, окончание дегидратации наблюдается при $190-400^\circ \text{C}$. Температуры окончания дегидратации, по данным различных авторов, сильно различаются ($200-400^\circ \text{C}$). По данным [20], дегидратация всех селенатов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$) протекает аналогично, в две стадии, которым отвечают два эндотермических эффекта. На первой стадии теряется одна молекула воды, на второй — оставшая вода. Обезвоживание заканчивается при $\sim 210^\circ \text{C}$. Температуры дегидратации понижаются к концу ряда РЗЭ (табл. 4.14). По данным других исследователей [8, 19, 21, 24], дегидратация протекает более сложно и разнотипно, в одну-две или даже в три-четыре стадии и сопровождается изменением рентгенограмм продуктов. Однако эти результаты настолько различаются, что сделать сколько-нибудь надежные выводы о существовании определенных стабильных промежуточных гидратов невозможно (табл. 4.15). Только в процессе разложения $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделен и проанализирован устойчивый промежуточный гидрат $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [19], хотя, по данным [1], при 100°C образуется $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При обезвоживании $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 7, 8, 10, 11$) при 100°C образуется $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7]. Полная дегидратация в некоторых случаях заканчивается уже при 200°C , а в других только при 400°C . В основном реакция



с наибольшей скоростью протекает при $190-285^\circ \text{C}$. Температуры обезвоживания уменьшаются закономерно с ростом атомного номера РЗЭ, что

Таблица 4.14

Температуры разложения (°C) Ln₂(SeO₄)₃ · n H₂O [20]

Процесс	Селенаты						
	La	Nd	Eu	Y	Gd	Dy	Er
Дегидратация	200	195	225	210	200	180	170
Начало разложения	560	555	600	572	540	540	540
Полное разложение	900	900	900	900	900	900	900

Примечание. n = 5 для соединений La и Nd и n = 8 для соединений Sm ÷ Er, Y.

Таблица 4.15

Основные стадии дегидратации гидратов селенатов РЗЭ

Исходный селенат	t _{ДТА} (max), °C	t _{ТГ} , °C	Стадия дегидратации	Литература
La ₂ (SeO ₄) ₃ · 5H ₂ O	180	90–410	–8 H ₂ O	[24]
Tb ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	190	120–235	–8 H ₂ O	[19]
	100	100–150	–3 H ₂ O	[21]
	170, 210	170–400	–5 H ₂ O	
		(170, 200–400)	(–4H ₂ O; –1H ₂ O)	
Dy ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	190	120–270	–8 H ₂ O	[19]
	160	120–220	–8 H ₂ O	[21]
Ho ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	170	100–170	–6 H ₂ O	[19]
	210	180–265	–2 H ₂ O	
	170	110–260	–8 H ₂ O	[21]
Er ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	180	120–250	–8 H ₂ O	[19]
	130	90–130	–3 H ₂ O	[21]
	200	150–210	–4 H ₂ O	
	340	300–360	–1 H ₂ O	
Tm ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	180	120–240	–8 H ₂ O	[19]
	110	100–170	–3 H ₂ O	[21]
	190	170–200	–4 H ₂ O	
Yb ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	300	200–300	–1 H ₂ O	
	165	100–225	–8 H ₂ O	[19]
	160	120–200	–7 H ₂ O	[21]
Lu ₂ (SeO ₄) ₃ · 12H ₂ O	180	200–400	–1 H ₂ O	
	105	80–110	–2 H ₂ O	[19]
Lu ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	160	110–215	–10 H ₂ O	
	120	100–190	–7 H ₂ O	[21]
	180	280–320	–1 H ₂ O	
Y ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O	55	50–90	–1 H ₂ O	[19]
	170	160–190	–7 H ₂ O	
	110; 140; 170	100–180	–7 H ₂ O	[21]
	190	190–200	–1 H ₂ O	
Sc ₂ (SeO ₄) ₃ · 5H ₂ O	130	90–130	–5 H ₂ O	[27]

указывает на большую легкость отщепления воды для РЗЭ с меньшим ионным радиусом.

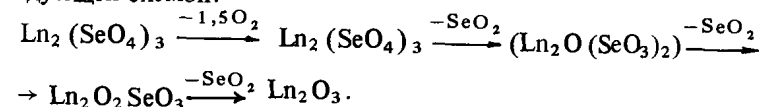
Образование безводных селенатов Ln₂(SeO₄)₃ в процессе дегидратации подтверждено химическим анализом [19]; установлено также, что уже при 200° C потеря воды у Y₂(SeO₄)₃ · 8H₂O сопровождается незначительным восстановлением Se(VI) → Se(IV) [20].

Температура обезвоживания Sc₂(SeO₄)₃ · 5H₂O значительно ниже, чем гидратов селенатов других РЗЭ. Его дегидратация осуществляется в одну стадию при 90–130° C и сопровождается незначительным восстановлением Se(VI) до Se(IV) [27].

При нагревании безводных селенатов иногда наблюдается слабовыраженный экзотермический эффект при 400–500° C; возможно, он связан со структурными изменениями. Разложение безводных селенатов РЗЭ начинается при ~600–650° C и протекает через несколько промежуточных стадий до диоксоселенита Ln₂O₂SeO₃, который является наиболее устойчивым промежуточным продуктом при разложении селената и при температуре >1000° C разлагается до оксида. Разложение Ln₂(SeO₄)₃ до Ln₂O₂SeO₃ протекает в две или три стадии, отмечаемые перегибами на кривой потери массы и эндотермическими эффектами. Три стадии разложения, четко видимые для селенатов La, Tb, Dy [19, 24], соответствуют восстановлению селената до селенита (эндотермический пик при 600–700° C) и образованию моно- и диоксоселенитов Ln₂O(SeO₃)₂ и Ln₂O₂SeO₃, состав которых подтвержден химическим анализом [19–21, 24, 27].

Температура восстановления селенат → селенит, по данным [21], повышается с увеличением атомного номера РЗЭ. При разложении селенатов тяжелых РЗЭ обычно вторая и третья стадии разложения безводного селената проявляются не так четко; очевидно, устойчивость монооксоселенатов Ln₂O(SeO₃)₂ понижается с увеличением атомного номера РЗЭ.

Таким образом, разложение безводных селенатов можно представить следующей схемой:



Кривые комплексного термического анализа разложения селенатов РЗЭ в целом похожи, однако их вид, количество и четкость проявляемых эффектов зависят от типа прибора и других факторов (см. табл. 4.15). Разложение диоксоселенитов до соответствующих оксидов происходит при температуре >1000° C. Температуры, соответствующие различным стадиям разложения, не показывают таких четко выраженных закономерностей в зависимости от атомного номера, как в случае сульфатов. Однако в работе [8] указано, что температуры образования и разложения основных солей уменьшаются с увеличением атомного номера. В основном все авторы согласны с приведенным механизмом разложения. Лишь по данным [8] предполагается образование оксоселенатов в качестве промежуточного продукта. Вероятно, этот вывод ошибочен, так как основан только на расчетах потери массы и не подтвержден химическим анализом промежуточных продуктов. В табл. 4.14 указаны температуры начала и окончания разложения селенатов легких РЗЭ, отдельные стадии разложения не выделены [20].

Таблица 4.16

Стадии разложения (°C) безводных селенатов РЗЭ

Исходный селенат	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow (\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2)_2$	$(\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2)_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$	Литература
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	625–600	660–760	760–855	1010–1050	[20, 24]
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	670*1	725–750*1	800–820*1	≥ 1000	[19]
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	550–600	610–680	680–820	> 950	[21]
$\text{Ho}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	640–700	700–750	750–820	1000	[19]
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	550–620	620–680	680–800	> 1000	[20, 21]
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	620–690	680–720	720–800	> 950	[19]
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	660–720	(800)	720–800	> 950	[19]
$\text{Tm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	600–650	650–800*2	650–800*2	> 960	[20, 21]
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	660–690*1	735–830*1	735–830*1	980–1000	[19]
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	600–680	680–840*2	680–840*2	900–980	[20]
$\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	690–700*1	720–755*1	720–755*1	900–970	[19]
$\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	600–670	670–840	670–840	900–970	[21]
$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	660–700	700–760	700–760	880–1000	[19]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	640–700	700–860*2	700–860*2	> 950	[21]
	650–720	720–790	720–790	> 950	[19]
	630–710	710–850	710–850	740–750	[20, 21]
	645–710	725–735	725–735		[27]

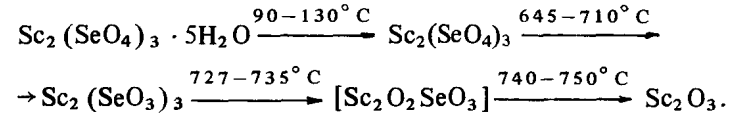
*1 Указаны температуры окончания эффекта.

*2 Приведены температуры эффектов превращения $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$.

Для селенатов Er ÷ Lu, Y и Sc разложение $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ протекает в две стадии; в табл. 4.16 представлены температуры прохождения процессов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$.

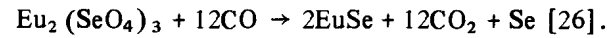
Селенат скандия начинает разлагаться приблизительно при той же температуре, что и остальные селенаты (645°C), однако сразу же за образованием оксоселенита (735°C) начинается его разложение до оксида (750°C). При выдерживании до постоянной массы разложение до Sc_2O_3 достигается уже при 645°C. По данным химического анализа в продуктах разложения $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$, полученных при нагревании до 710°C, обнаружено резкое увеличение содержания Se(IV) и уменьшение Se(VI), а в ИК-спектрах поглощения продуктов нагревания появляются характеристические частоты колебаний селенит-ионов и связи Sc–O. Образование Sc_2O_3 в продукте, полученном при 750°C, подтверждено химическим, кристаллооптическим и ИК-спектроскопическим методами [27].

Таким образом, разложение $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно выразить примерной схемой:



Как известно, кристаллизация безводных селенитов происходит в области 450–550°C, а при ~550°C для $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ наблюдается полиморфное превращение и далее начинается процесс разложения селенитов. Температуры образования селенитов в процессе разложения селенатов гораздо выше (650–700°C), поэтому следует предположить, что вследствие высокой температуры процессы кристаллизации и частичного разложения селенитов происходят одновременно, что и выражается в ряде слабовыраженных и нерасшифрованных эффектов на кривых комплексного термического анализа.

Восстановление селенатов РЗЭ приводит к образованию оксоселенидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$. С участием оксида углерода этот процесс начинается при 445°C (La) и 380°C (Gd) и при 700°C заканчивается в течение 2 ч [25]. В отличие от всех других селенатов $\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3$ восстанавливается до селенида Eu(II):



4.2. Водно-солевые системы $\text{Ln}'_2(\text{SeO}_4)_3 - \text{Ln}''_2(\text{SeO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

Изотермы растворимости систем $\text{Ln}'_2(\text{SeO}_4)_3 - \text{Ln}''_2(\text{SeO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследованы при 25°C для $\text{Ln}' - \text{Ln}''$: La–Sm(I), La–Eu(II), La–Yb(III), Pr–Nd(IV), Nd–Yb(V) [14–18]. Для всех этих систем характерно образование двух рядов твердых растворов на основе селенатов Ln' и Ln'' с разрывом сплошности. Эвтонические точки характеризуются средним составом (мас. %): I – 21,84 $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ и 10,85 $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3$; II – 20,74 $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ и 11,57 $\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3$; III – 20,74 $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ и 30,68 $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$; IV – 15,23 $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3$ и 15,93 $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3$; V – 13,30 $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3$ и 34,25 $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3$ (табл. 4.17). Диаграммы распределения относятся к IV типу систем по классификации Розебома (рис. 4.8).

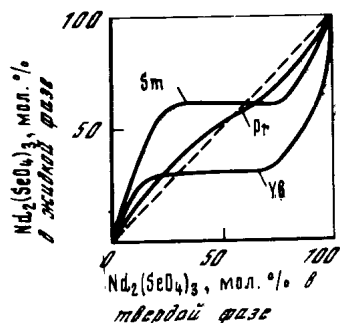


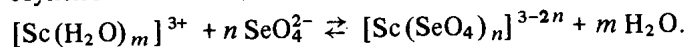
Рис. 4.8. Диаграммы распределения фаз в системах $Nd_2(SeO_4)_3 - Ln_2(SeO_4)_3 - H_2O$ ($Ln = Pr, Sm, Yb$) при $25^\circ C$

Существование двух рядов твердых растворов и наличие разрыва сплошности в изученных системах согласуется с разницей радиусов катионов Ln' и Ln'' и неизоструктурностью исходных селенатов.

4.3. Комплексообразование в селенатных растворах

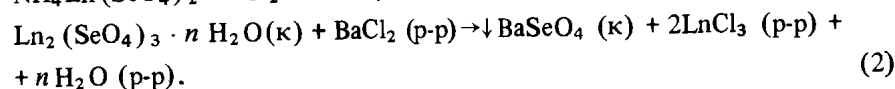
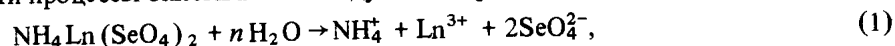
Данные по устойчивости селенатных комплексов имеются только для скандия. Система $Sc^{3+} - SeO_4^{2-} - H_2O$ изучена методом ионного обмена с применением радиоактивного изотопа ^{46}Sc . Методом катионного обмена (катионит КУ-2) установлено, что при $[SeO_4^{2-}] \leq 0,16M$ (25 и $35^\circ C$) и $< 0,1M$ ($45^\circ C$) в растворе образуются комплексные ионы $[ScSeO_4]^+$ и $[Sc(SeO_4)_2]^-$. Присутствие этих частиц в интервале концентраций SeO_4^{2-} $0,05 - 0,1667M$ ($25 - 45^\circ C$) подтверждено также методом анионного обмена на анионите Амберлит IRA = 400 [47, 48]. Концентрация иона $[Sc(SeO_4)_3]^{3-}$ в данных условиях весьма мала. Величины констант комплексообразования и термодинамических функций комплексообразования приведены в табл. 4.18 и 4.19. Комплексообразование Sc^{3+} с SeO_4^{2-} -ионами выражено слабее, чем с SO_4^{2-} -ионами.

Величины термодинамических констант в какой-то степени свидетельствуют о том, что на процесс образования комплексных ионов преимущественное влияние оказывает дегидратация иона Sc^{3+} . Вероятнее всего, изучаемый процесс комплексообразования является конкурирующей реакцией со ступенчатым замещением воды в составе аквакомплекса на адденд [47]:



4.4. Термодинамические свойства селенатов РЗЭ

Термодинамические свойства изучены для простых и комплексных селенатов РЗЭ [49-51]. Были измерены энтальпии растворения селенатов состава $NH_4Ln(SeO_4)_2$ в воде и энтальпии взаимодействия кристаллогидратов селенатов состава $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n=5$ или 8) с раствором $BaCl_2$. Эти процессы описываются следующими реакциями:



С использованием энтальпии реакций (1) или (2) были рассчитаны стан-

Таблица 4.17

Изучение систем $Ln'_2(SeO_4)_3 - Ln''_2(SeO_4)_3 - H_2O$ при $25^\circ C$

$Ln' \div Ln''$	Состав раствора, мас. %		Кристаллизующаяся фаза	Литература	
	$Ln'_2(SeO_4)_3$	$Ln''_2(SeO_4)_3$			
$La \div Sm$	31,12	0	$La_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$	[15, 17]	
	29,41	1,84			
	22,18	8,83	Твердые р-ры на основе селената лантана		
	21,19	10,61			
	21,64	11,04	Смесь двух твердых р-ров		
	19,00	11,97			
	0,94	29,32	Твердый р-р на основе селената самария		
	0	29,86			
	$La \div Eu$	31,12	0	$La_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$	[17, 18]
		25,61	5,59		
23,73		7,70	Твердый р-р на основе селената лантана		
20,81		9,90			
20,84		11,14	Смесь двух твердых р-ров		
20,74		11,82			
18,49		12,42	Твердый р-р на основе селената европия		
7,49		24,12			
5,13		25,04	$Eu_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$		
0		30,81			
$Pr \div Nd$	0	39,68	$Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$	[14]	
	2,82	35,78			
	13,71	18,34	Твердые р-ры на основе селената неодима		
	15,41	16,24			
	16,05	15,62	Смесь двух твердых р-ров		
	16,63	15,09			
	23,59	2,06	Твердые р-ры на основе селената празеодима		
	24,61	0			
	$Nd \div Yb$	39,68	0	$Pr_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$	[15, 16]
		30,22	11,02		
24,51		16,10	Твердый р-р на основе селената неодима		
17,72		27,30			
13,51		34,04	Смесь двух твердых р-ров		
13,08		34,46			
10,05		38,32	Твердый р-р на основе селената иттербия		
2,56		47,11			
0		50,06	$Yb_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$		

Таблица 4.18

Термодинамические константы комплексообразования в системе $Sc^{3+} - SeO_4^{2-} - H_2O$ ($T = 298 K, \mu = 0,5$)

Реакция	ΔG_{298}° , ккал/моль	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э.е.
$Sc^{3+} \cdot aq + SeO_4^{2-} \rightleftharpoons [ScSeO_4]^+$	-2,430	-2,274	+0,524
$Sc^{3+} \cdot aq + 2SeO_4^{2-} \rightleftharpoons [Sc(SeO_4)_2]^-$	-3,595	+39,15	+126,7

Таблица 4.19

Константы устойчивости в системе $\text{Sc}^{3+}-\text{SeO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ($\mu=0,5$; pH 4,0–4,5)

Константа	25°С	35°С	45°С
β_1	60,8 ± 2,4	56,4 ± 2,2	47,8 ± 1,9
β_2	435 ± 17	1405 ± 56	2152 ± 86

Таблица 4.20

Энтальпии (в ккал/моль) образования $\Delta H_{f,298}^\circ$, растворения $(\Delta H_{2,98}^\circ)_1$ и осаждения $(\Delta H_{2,98}^\circ)_2$ средних и двойных селенатов РЗЭ

Ln	$-\Delta H_{f,298}^\circ$		$(-\Delta H_{2,98}^\circ)_2$	$(-\Delta H_{2,98}^\circ)_1$
	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2$	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2$
La	1097 (n = 5)	474,3	27,96 ± 0,19	25,91 ± 0,65
Ce		472,7		26,1
Pr	1114,5 (n = 5)	473,7	9,7 ± 0,2	25,92 ± 0,66
Nd	1109,0 (n = 5)	471,2	29,20 ± 0,13	26,42 ± 0,71
Sm	1314,0 (n = 8)		7,7 ± 0,3	
Eu	1261,7 (n = 8)		21,47 ± 0,38	
Gd	1303,1 (n = 8)	468,0	15,90 ± 0,31	27,32 ± 0,09
Tb	1303,4 (n = 8)		20,96 ± 0,27	
Dy	1289,9 (n = 8)		34,22 ± 0,14	

дартные энтальпии образования селенатов указанных составов, содержащих La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy (табл. 4.20). Между энтальпиями образования безводных двойных селенатов и средних селенатов в водном растворе установлена линейная корреляция, с помощью которой оценена энтальпия образования безводного двойного селената церия (III), который авторам [51] получить не удалось из-за окисления церия (III) при синтезе. Энтальпия образования кристаллогидратов селенатов лантаноидов с одинаковым содержанием кристаллизационной воды убывают от Sm к Dy с аномальным отклонением на Eu, характерным для большинства термодинамических зависимостей в рядах соединений лантаноидов. В ряду $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd) монотонность изменения энтальпий образования не обнаруживается. Для комплексных селенатов $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2$ (к) наблюдается монотонное уменьшение величины ΔH_f° с небольшим отклонением у празеодима.

Между термодинамическими свойствами комплексных сульфатов и селенатов лантаноидов и аммония существует корреляция, свидетельствующая о симбатности изменения свойств в рядах этих изоструктурных солей.

4.5. Двойные селенаты РЗЭ

Получение

Впервые двойные селенаты РЗЭ были синтезированы Клеве в 1874 г. [1, 2], скандия – в 1914 г. [52]. К настоящему времени получено довольно большое количество двойных селенатов со всеми щелочными металлами и аммонием, причем труднее всего образуются соединения с литием. Состав и методы синтеза двойных селенатов представлены в табл. 4.21.

Таблица 4.21

Состав и методы синтеза двойных селенатов РЗЭ

Соединение	n	Метод синтеза	Литература
1	2	3	4
$\text{LiLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 6; 2	II III	[53] [54]
$\text{LiCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6; 2	III	[54]
$\text{LiEu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		III	[55]
$\text{LiHo}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		III	[56]
$\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		I	[57]
$\text{NaLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2 2,5 6; 2	I II III	[2] [53] [54]
$\text{NaCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,5; 2 6; 2	II III	[2, 58] [54]
$\text{NaPr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		II	[59]
$\text{NaNd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		IV	[9]
$\text{NaSm}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2 3	II III	[60] [60]
$\text{NaEu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		III	[61]
$\text{NaHo}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		III	[55]
$\text{K}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$		III	[56]
$\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4,5 6; 2; 0 "	I I, II III V	[57] [2, 53] [54] [62]
$2\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3$			[2]
$\text{KCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 6; 2; 0	II III	[58] [54]
$\text{KPr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2 3,5		[2] [59]
$3\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		I	[2]
$\text{KNd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 3,5 1	VI II IV	[9] [60] [10]

Таблица 4.21 (продолжение)

1	2	3	4
KSm(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	4 2,5 3; 2; 0	III II II	[61] [60] [2]
KEu(SeO ₄) ₂ · 3,5H ₂ O		III	[55]
3K ₂ SeO ₄ · Gd ₂ (SeO ₄) ₃ · 4H ₂ O			[2]
KHo(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O			[56]
KEr(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O			[2]
RbSc(SeO ₄) ₂		I	[57]
RbY(SeO ₄) ₂ · H ₂ O		II	[63]
RbLa(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	4 6; 1; 0 0	II III II	[53] [54] [64]
RbCe(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	4 6; 1; 0 0	II III II	[58] [54] [64, 65]
RbPr(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	1,5 0	II II	[59] [64]
RbNd(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	4 3; 0 1 0; 2	VI II II IV, VI	[9] [64] [60] [10]
RbSm(SeO ₄) ₂ · 2,5 H ₂ O		II	[60]
RbEu(SeO ₄) ₂ · 2,5H ₂ O			[55]
RbHo(SeO ₄) ₂ · H ₂ O		II	[63]
CsSc(SeO ₄) ₂		I	[57]
CsLa(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	0,5 6; 1; 0	II III	[53] [54]
CsCe(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	0,5 2 6; 1; 0	II II III	[58] [65] [54]
CsPr(SeO ₄) ₂		II	[59]
2Cs ₂ SeO ₄ · 3Nd ₂ (SeO ₄) ₃ · 7H ₂ O		II	[60]
2Cs ₂ SeO ₄ · Sm ₂ (SeO ₄) ₃ · 4H ₂ O		II	[60]
CsEu(SeO ₄) ₂ · H ₂ O		III	[55]
CsHo(SeO ₄) ₂ · 3H ₂ O		II	[66]
CsYb(SeO ₄) ₂ · 3H ₂ O		II	[66]
(NH ₄) ₃ Sc(SeO ₄) ₃		I	[46, 67]
NH ₄ La(SeO ₄) ₂		VII	[68]
NH ₄ La(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	6; 2 4,5; 4	III	[54] [2]
NH ₄ Ce(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	6; 2		[54]
NH ₄ Pr(SeO ₄) ₂		VII	[68]
NH ₄ Pr(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O			[2]
NH ₄ Nd(SeO ₄) ₂		VII	[68]
NH ₄ Sm(SeO ₄) ₂		VII	[2, 68]

Таблица 4.21 (окончание)

1	2	3	4
NH ₄ Sm(SeO ₄) ₂ · n H ₂ O	4 3	III	[61] [2]
NH ₄ Eu(SeO ₄) ₂		VII	[68]
NH ₄ Gd(SeO ₄) ₂		VII	[68]
NH ₄ Ho(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O			[56]
NH ₄ Er(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O			[2]

Примечания. I. Упаривание растворов эквимольных количеств селенатов РЗЭ и щелочного металла на водяной бане. Во избежание гидролиза при получении солей скандия раствор слегка подкисляют H₂SeO₄. II. Испарение раствора эквимольных количеств исходных селенатов при комнатной температуре. III. Обработка суспензии карбонатов Ln³⁺ и M⁺ стехиометрическим количеством H₂SeO₄ при слабом нагревании (50°С). Испарение полученного раствора на воздухе или под лампой. Сушка до постоянной массы в эксикаторе. Дигидраты получали обезвоживанием полученных гексагидратов при 100–110°С, безводные соли – обезвоживанием при 200–220°С (M = K), 130–150°С (M = Rb, Cs). IV. Упаривание раствора, содержащего эквимольные количества Ln₂(SeO₄)₃ и H₂SeO₄, нейтрализованного содой. V. Насыщение раствора Ln₂(SeO₄)₃ селенатом щелочного металла в некотором избытке M₂SeO₄ при охлаждении и pH 1–2. Кристаллы промывают холодной водой. VI. Высаливание спиртом из растворов эквимольных количеств M₂SeO₄ и Ln₂(SeO₄)₃ на холоду. VII. Синтез из расплавов NH₄NO₃ при взаимодействии оксидов РЗЭ с селенатом аммония по аналогии с получением двойных сульфатов.

Методы синтеза двойных селенатов сводятся к кристаллизации из растворов, содержащих эквивалентные количества компонентов. Варьирование условий кристаллизации позволяет выделять соединения с различным содержанием воды (табл. 4.21). Для кристаллизации более растворимых соединений необходимо упаривание растворов или высаливание их спиртом. Большинство двойных селенатов РЗЭ относится к типу MLn(SeO₄)₂ · nH₂O [M₂SeO₄ · Ln₂(SeO₄)₃ · 2nH₂O].

Скандий образует соединения состава M₃Sc(SeO₄)₃ · xH₂O (M = K, Na, NH₄) и MSc(SeO₄)₂ (M = Rb, Cs). Методом остаточных концентраций изучена растворимость в системах ScCl₃–M₂SeO₄–H₂O (M = Rb и Cs) при 25°С и установлено образование RbSc(SeO₄)₂ и CsSc(SeO₄)₂. Выделение осадков начинается при соотношении SeO₄²⁻: Sc³⁺ > 1,5 [69].

Строение

Двойные селенаты скандия M₃Sc(SeO₄)₃ (M = NH₄, K), Na₃Sc(SeO₄)₃ · 5H₂O и MSc(SeO₄)₂ (M = Rb, Cs) не изоструктурны [57, 67]. По данным кристаллооптического анализа большинство из них относится к низшим сингониям (табл. 4.22).

Соединения NH₄Ln(SeO₄)₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) [68] изоструктурны, имеют низкую симметрию. Величины молярных рефракций совпадают с теоретически вычисленными, что может свидетельствовать об ионном характере этих двойных солей. Двойные селенаты MLn(SeO₄)₂ · nH₂O (Ln = La, Ce; M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, n = 6 и 2), по данным [54], анизотропны, по-видимому, двусосны и относятся к низшей (моноклинной) сингонии. Плотности двойных солей представлены в табл. 4.23.

Т а б л и ц а 4.22

Кристаллооптические характеристики двойных селенатов скандия

Соединение	Кристаллооптические характеристики					Предполагаемая симметрия	Литература
	Осность кристаллов	N_g	N_p	Δ	Угол погасания, град		
$(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$	Двуосные	1,611* ¹	1,591	0,020	17–23	Моноклинная	[67]
$\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Одноосные	1,582	1,560	0,022	0	Ромбоэдрическая* ²	[46]
$\text{K}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$	Двуосные	1,554	1,525	0,029	0–39	Моноклинная	[57]
$\text{RbSc}(\text{SeO}_4)_2$	"	1,574	1,566	0,011		Моноклинная или триклинная	[57]
$\text{CsSc}(\text{SeO}_4)_2$	(?)	1,575	1,568	0,007		(?)	[57]

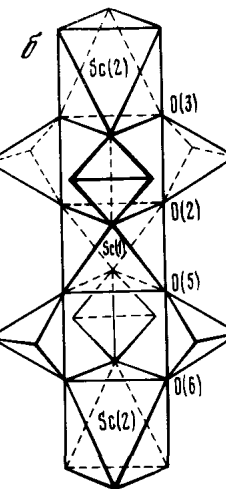
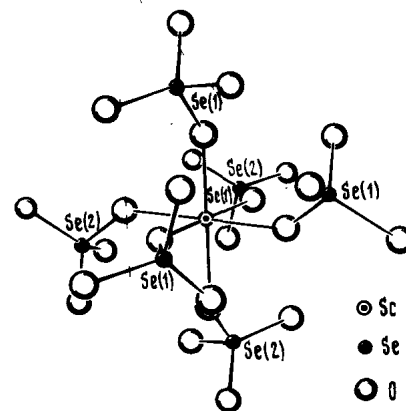
*¹ $N_g \approx N_m$. *² Определено по данным рентгеноструктурного анализа.

Т а б л и ц а 4.23

Плотность двойных селенатов РЗЭ при 25°С [54, 68]

Соединение	d , г/см ³	Соединение	d , г/см ³
$\text{LiLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,98	$\text{KCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,03
$\text{LiLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,78	$\text{KCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,60
$\text{NaLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,01	$\text{KCe}(\text{SeO}_4)_2$	4,02
$\text{NaLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,70	$\text{RbCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,16
$\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,99	$\text{RbCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,98
$\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,57	$\text{RbCe}(\text{SeO}_4)_2$	4,24
$\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2$	3,98	$\text{CsCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,24
$\text{RbLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,13	$\text{CsCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,05
$\text{RbLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,97	$\text{CsCe}(\text{SeO}_4)_2$	4,39
$\text{RbLa}(\text{SeO}_4)_2$	4,20	$\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,90
$\text{CsLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,24	$\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,35
$\text{CsLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,03	$\text{NH}_4\text{La}(\text{SeO}_4)_2$	3,732
$\text{CsLa}(\text{SeO}_4)_2$	4,35	$\text{NH}_4\text{Pr}(\text{SeO}_4)_2$	3,867
$\text{NH}_4\text{La}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,89	$\text{NH}_4\text{Nd}(\text{SeO}_4)_2$	3,913
$\text{NH}_4\text{La}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,32	$\text{NH}_4\text{Sm}(\text{SeO}_4)_2$	3,98
$\text{LiCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,02	$\text{NH}_4\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$	4,004
$\text{LiCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,80	$\text{NH}_4\text{Gd}(\text{SeO}_4)_2$	4,102
$\text{NaCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,06		
$\text{NaCe}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,78		

а

Рис. 4.9. Координация скандия в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$ (а) и фрагмент колончатой структуры $[\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3]_n^{n-}$ (б)

Соединения $\text{RbLn}(\text{SeO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$) относятся к моноклинной симметрии и индицируются в структурном типе $\text{CsLa}(\text{SO}_4)_2$. Кристаллохимические характеристики представлены в табл. 4.24.

Структурные данные имеются только для $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$. В этом соединении скандий, как в большинстве своих соединений, образует кислородные октаэдры ScO_6 (рис. 4.9). Однако октаэдры ScO_6 довольно необычным образом соединены между собой в направлении оси с гексагональной ячейки в колонны, образованные последовательно тремя SeO_4 -тетраэдрами и октаэдрами ScO_6 , причем по два атома кислорода каждой SeO_4 -группы принадлежат двум октаэдрам ScO_6 . Эти колонны соединены в плоскости (001), вероятно, водородными связями NH_4 -групп. По этим бесконечным колоннам $[\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3]_n^{n-}$ настоящая структура напоминает структуру $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В структуре имеются два различных атома Sc с двумя типами атомов O вокруг них; для Sc(1) три расстояния с O(2) 2,037 Å и три с O(5) 2,183 Å. Эти три атома O(2) образуют верхний, а три атома O(5) – нижний треугольник, перпендикулярный оси C_3 . Вследствие некоторого сжатия вдоль оси C_3 полиэдр ScO_6 лучше описывается как тригонально искаженный октаэдр. Для второго атома Sc(2) два расстояния Sc–O составляют 2,007 Å для O(3) и 2,185 Å для O(5). Средние расстояния Sc–O в $\text{Sc}(1)\text{O}_6$ и $\text{Sc}(2)\text{O}_6$ 2,11 и 2,10 Å, что близко к обычным расстояниям в селенатах скандия (см. табл. 4.13). Длина связи Sc–O также обычна для селенатных структур. Водородные связи в структуре, вероятно, не упорядочены [46]. Такое строение придает большую устойчивость соединению.

Измерения молекулярной электропроводности двойных селенатов скандия показывают, что при небольших разбавлениях триселенатоскандиаты натрия, калия и аммония $\text{M}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$ ведут себя как комплексные соединения, так как удовлетворяют значениям электропроводности четы-

Кристаллохимические характеристики двойных селенатов РЗЭ

Соединение	Снигония	Пр.гр.	Z	a, Å
RbLa(SeO ₄) ₂	Моноклинная	P2 ₁ /n	4	8,036
RbCe(SeO ₄) ₂	"	P2 ₁ /n	4	8,012
RbPr(SeO ₄) ₂	"	P2 ₁ /n	4	7,969
RbNd(SeO ₄) ₂	"	P2 ₁ /n	4	7,943
(NH ₄) ₃ Sc(SeO ₄) ₃	Гексагональная Ромбэдрическая	R3	6	15,567 9,570

рехионных электролитов. Диселенатоскандиаты рубидия и цезия MSc(SeO₄)₂ показывают несколько большие значения молекулярной электропроводности, чем это должно быть для двухионных электролитов [45, 57, 67]. Эквивалентная электропроводность растворов двойных селенатов MLn(SeO₄)₂ · nH₂O (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄; Ln = La, Ce) ((360 ÷ 430) · 10⁻³ Ом⁻¹ · л · моль⁻¹) соответствует уже присутствию четырех ионов в растворе [54].

В условиях электрофореза на бумаге, смоченной растворами K₂SO₄ и KLa(SeO₄)₂ и помещенной в CCl₄, лантан движется и к аноду, и к катоду, однако с течением времени движение к катоду начинает преобладать, что свидетельствует о сравнительно малой устойчивости лантаноселенатного комплекса [62].

Для безводных селенатоскандиатов щелочных металлов и аммония наблюдается полное снятие вырождения всех частот SeO₄²⁻-иона в ИК-спектрах (табл. 4.25). Высокочастотная компонента ν₃(SeO₄²⁻) (960 см⁻¹) близка к частоте преимущественно валентных колебаний связей Se=O (частота валентных колебаний связей Se=O в эфире селеновой кислоты лежит около 1015 см⁻¹). Наблюдаемое расщепление полосы ν₃ на три полосы, расщепление полосы ν₄, проявление очень интенсивной полосы ν₁ позволяют предположить, что селенатогруппа имеет симметрию C_{2v} или C_s [45, 67, 70, 71].

В случае соединений NH₄Ln(SeO₄)₂ (Ln = La ÷ Gd) валентные колебания SeO₄-иона также дают интенсивную полосу в области 800–1000 см⁻¹

Т а б л и ц а 4.25

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах двойных селенатов скандия [71]

Соединение	ν ₁ (A ₁)	ν ₃ (F ₂)	ν ₄ (F ₂)
Na ₃ Sc(SeO ₄) ₃ · 5H ₂ O	841	881, 900, 950	455, 465
K ₃ Sc(SeO ₄) ₃	837	881, 909, 960	446, 390
RbSc(SeO ₄) ₂	879	935, 955, 969	507, 412
CsSc(SeO ₄) ₂	879	910, 955, 970	468

b, Å	c, Å	β, град	V, Å ³	d, г/см ³		Литература
				изм.	выч.	
5,382	18,11	92,00	783,0	4,33	4,34	[64]
5,376	18,04	91,37	777,0	4,37	4,37	[64]
5,352	17,91	91,67	764,0	4,46	4,47	[64]
5,333	17,91	91,72	758,0	4,52	4,44	[64]
	9,871		2071,6	2,54	2,55	[46]
α = 108,83						

с максимумами, которые можно отнести к ν₃ и ν₁. Деформационные колебания ν₄ проявляются в виде нескольких максимумов в области 400–500 см⁻¹. Сильное расщепление полос и наличие частоты ν₁ связано со снятием вырождения в кристаллическом поле низкой симметрии [68]. Все это свидетельствует о том, что двойные селенаты являются типичными комплексными соединениями.

Растворимость

Растворимость двойных селенатов РЗЭ, так же как и простых селенатов, выше, чем соответствующих сульфатов. Систематических данных по растворимости двойных селенатов РЗЭ в воде нет, а имеющиеся данные отрывочны и ненадежны. Растворимость KLa(SeO₄)₂ · nH₂O в воде, определенная весовым и радиометрическим методами при 20°С, составляет 1,524 и 1,533 г/л соответственно [62]. В работе [9] приведены приблизительные величины растворимости двойных селенатов неодима в воде (табл. 4.26), которая несколько возрастает с повышением температуры.

Известно, что растворимость в ряду двойных селенатов скандия (Na₃Sc(SeO₄)₃ · 5H₂O, (NH₄)₃Sc(SeO₄)₃, K₃Sc(SeO₄)₃, RbSc(SeO₄)₂ и CsSc(SeO₄)₂) в воде резко уменьшается с увеличением порядкового номера щелочного катиона, в связи с чем наиболее легко выделяются соединения рубидия и цезия [45, 57].

Т а б л и ц а 4.26

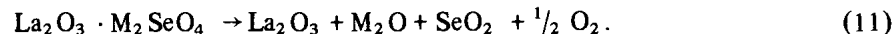
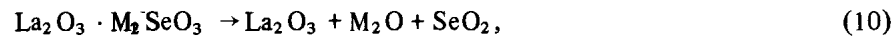
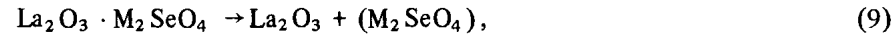
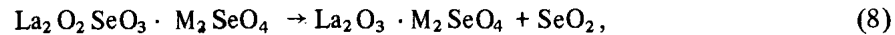
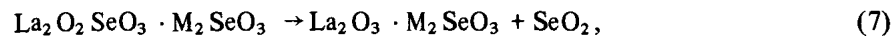
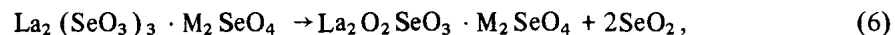
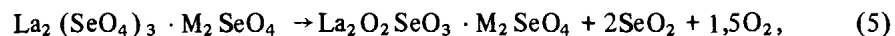
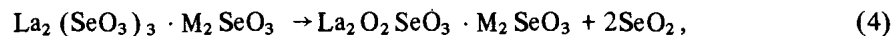
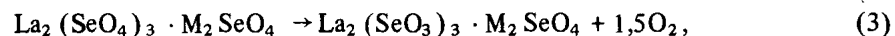
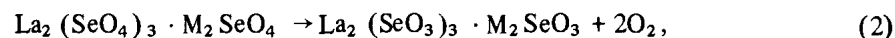
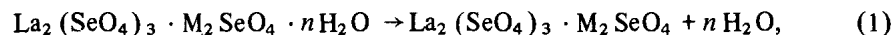
Растворимость двойных селенатов неодима в воде

Соединение	S, г безводной соли/100 г раствора	
	0°С	25°С
KNd(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O	15	25
RbNd(SeO ₄) ₂ · 4H ₂ O	12,5	13,6
NaNd(SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	7	7

Изучению термической устойчивости двойных селенатов РЗЭ и щелочных металлов посвящены две серии работ бразильских [53, 55, 58–60] и индийских [56, 61, 63, 65, 66] ученых, но до настоящего времени ими еще не охвачен весь ряд соединений. Состав промежуточных продуктов в ряде случаев подтвержден рентгенографическим, химическим и ИК-спектроскопическим анализами. Однако вследствие малой устойчивости в большинстве случаев выделить эти соединения не удастся, и ход разложения определяют, сопоставляя возможные реакции разложения по подсчету потери массы.

Первой стадией термического разложения двойных селенатов является дегидратация с образованием довольно устойчивых безводных соединений. Она протекает в одну или две стадии, причем на первой удаляется большая часть воды, а на последней $1-0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Процессы, происходящие при термическом разложении двойных селенатов РЗЭ и щелочных металлов (M^+), наиболее полно проявляются для соединений лантана. Их можно схематически представить следующими уравнениями:

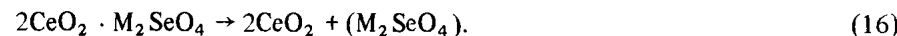
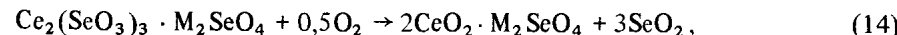
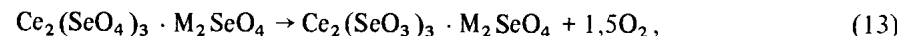
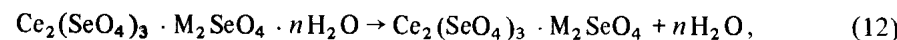


При разложении двойных селенатов других РЗЭ вследствие меньшей устойчивости промежуточных продуктов некоторые из этих стадий не проявляются. В случае соединений церия (III) и празеодима (III) дополнительные осложнения в процессы разложения вносит их окисление.

Данные по термическому разложению соединений лантана представлены в табл. 4.27. В ней цифрами обозначены номера реакций в представленной ранее схеме, к которой отнесен соответствующий эффект. Образование селенита РЗЭ по реакциям (2), (3) выявляется только для соединений лития ($500-585^\circ\text{C}$) и слабо для соединений натрия (615°C). Для соединений лантана с калием, рубидием и цезием, вероятно, образование селенита сопровождается одновременным его разложением до оксоселенита. В продуктах промежуточного разложения всех рассмотренных соединений установлено присутствие селенит- и селенат-ионов. Выше 900°C диоксоселенит лантана разлагается до La_2O_3 и SeO_2 , причем для соедине-

ний Li и Na происходит частичное восстановление M_2SeO_4 до селенита. Потеря массы на последних стадиях разложения зависит от природы щелочного металла. Для соединений La–Li и La–Na остаток от разложения состоит из La_2O_3 и части M_2O вследствие разложения селенитов лития и натрия до оксида M_2O , который частично испаряется (см. реакции (10), (11)). Селенаты K, Rb и Cs летучи и, вероятно, испаряются, не переходя в селениты (см. реакцию (9)); в итоге для двойных селенатов La–K, La–Rb и La–Cs остаток при температуре выше 1185 , 1115 и 900°C соответственно состоит только из La_2O_3 [53].

Термическое разложение $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит при более низкой температуре, чем это характерно для других двойных селенатов РЗЭ. После дегидратации разложение безводных двойных селенатов церия начинается уже при $317-333^\circ\text{C}$ и восстановление селената до селенита протекает одновременно с разложением до CeO_2 . В табл. 4.28 приведены температурные интервалы основных стадий разложения [58]:



Содержание селенит-иона в образцах, полученных при 350°C , максимально, к 400°C оно заметно уменьшается. Температуры прохождения стадий (13), (14) практически не зависят от природы щелочного металла, последние же стадии разложения целиком зависят от природы щелочного металла. Остаток от разложения двойных селенатов Ce–Na, Ce–K и Ce–Rb представляет собой смеси CeO_2 и Na_2O , K_2O или Rb_2O , для соли Ce–Cs остаток содержит только CeO_2 из-за полного испарения Cs_2SeO_4 . Соединения $\text{RbCe}(\text{SeO}_4)_2$ и $\text{CsCe}(\text{SeO}_4)_2$ при нагревании в токе азота разлагаются в одну стадию при $450-900^\circ\text{C}$ до Ce_2O_3 и M_2SeO_4 . Остатки, выдержанные затем при 650°C на воздухе, содержат CeO_2 и M_2SeO_4 [58, 65].

Процесс термического разложения двойных селенатов празеодима, так же как и в случае церия, осложняется окислением празеодима (III), однако разложение безводных двойных селенатов щелочных металлов начинается при довольно высокой температуре ($>520-550^\circ\text{C}$). Разложение протекает по схеме [59]:

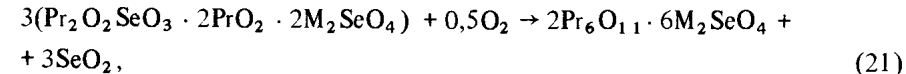
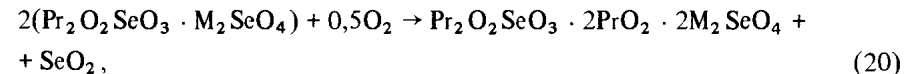
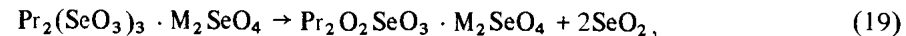
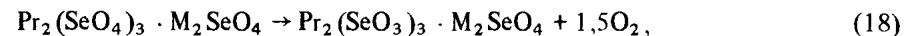


Таблица 4.27

Температуры (°C) основных стадий разложения $La_2(SeO_4)_3 \cdot M_2SeO_4 \cdot nH_2O$ [53]

Соединение	Стадии разложения по реакциям		
	(1)	(2)–(4)	
$La_2(SeO_4)_3 \cdot Li_2SeO_4 \cdot 8H_2O$	80–220	500–585; 710–865*	
$La_2(SeO_4)_3 \cdot Na_2SeO_4 \cdot 5H_2O$	140–240	615–690	
$La_2(SeO_4)_3 \cdot M_2SeO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 9$ ($M = K$), $n = 8$ ($M = Rb$)))	80–160	740	
$La_2(SeO_4)_3 \cdot Cs_2SeO_4 \cdot H_2O$	100–215	690	

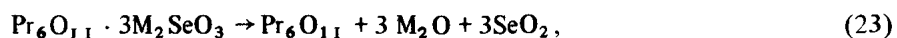
*Звездочкой помечены эффекты, относящиеся к реакциям (4), (7) и (10).

Таблица 4.28

Температуры (°C) основных стадий разложения $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot M_2SeO_4 \cdot nH_2O$ [58, 65]

Соединение	Стадии разложения по реакциям			Плавление
	(12)	(13), (14)	(15), (16)	
$Ce_2(SeO_4)_3 \cdot Na_2SeO_4 \cdot 4H_2O$	63–89 117–240	317–540	1030–1185	760
$Ce_2(SeO_4)_3 \cdot M_2SeO_4 \cdot 8H_2O$ ($M = K, Rb$)	63–130	333–550	977–1135	
$Ce_2(SeO_4)_3 \cdot Cs_2SeO_4 \cdot H_2O$	120–205	327–540	900–1060*	

*Помечен эффект, относящийся к реакции (16).

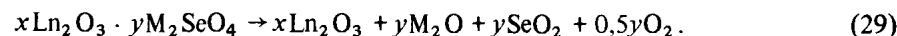
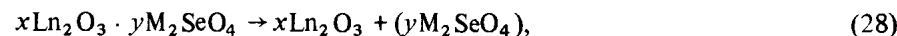
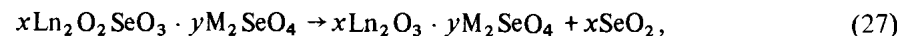
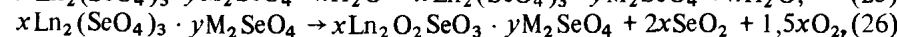
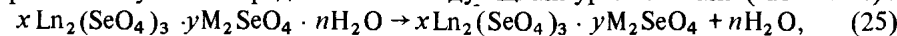


Образцы, полученные нагреванием безводных двойных селенатов празеодима при 600°C, содержат Pr(III) и часть селена в виде Se(IV), при 700°C они уже содержат Pr(IV) и весь селен в виде Se(IV). Температурные интервалы стадий разложения приведены в табл. 4.29. Последняя стадия разложения, как обычно, зависит от природы щелочного металла. Конечный продукт разложения соли натрия содержит Pr_6O_{11} и Na_2O (1275°C), в случае же солей K, Rb и Cs благодаря испарению соответствующего селенита в остатке содержится лишь Pr_6O_{11} .

Основные стадии разложения двойных селенатов неодима, самария и

Стадии разложения по реакциям			Плавление
(5)	(7), (8)	(9), (10)	
	900–1045*	1045–1060*– 1200	610
550–860	870–1050	1040–1250	740
580–810	900–1040	1040–1200	860
590–810		900–1200	850

европия могут быть представлены следующими уравнениями (табл. 4.30):



Разложение безводных соединений происходит при 500–700°C до оксоселенитов, которые затем разлагаются до оксидов при 760–950°C. Последующие стадии разложения обусловлены природой щелочного металла и поведением соответствующего M_2SeO_4 .

Для Li_2SeO_4 характерно быстрое разложение до Li_2SeO_3 ; промежуточным соединением является $Eu_2O_3 \cdot Li_2SeO_3$. Окончательные продукты разложения соли Eu–Li содержат Eu_2O_3 и Li_2O , в случае солей Na, K и Rb продукты разложения после 1200°C содержат Ln_2O_3 и оксиды щелочных металлов, количество которых заметно меньше теоретического; в случае соединений Ln–Cs, Sm–Rb, Eu–Rb, Eu–K в состав остатка входит лишь Ln_2O_3 [55, 60].

Схемы разложения двойных селенатов Na–Sm и K–Sm, представленные в [61], отличаются лишь интерпретацией промежуточных стадий разложения:

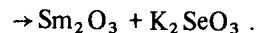
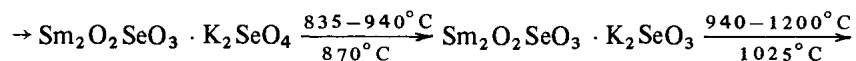
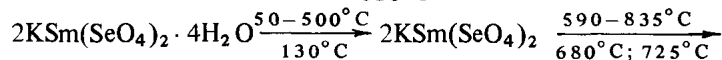
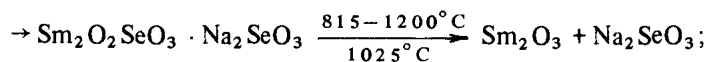
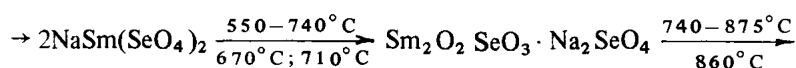
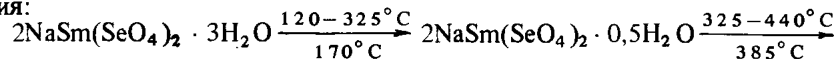


Таблица 4.29

Температуры (°C) основных стадий
разложения $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [52]

Соединение	Стадии разложения по реакциям	
	(17)	(18), (19)
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	143–210	535–690*
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7$ (M = K), $n = 3$ (M = Rb))	60–100	523–690
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SeO}_4$		550–660

*Плавнение или полиморфный переход при 731°C.

Таблица 4.30

Температуры (°C) основных стадий
разложения $x\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot y\text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm, Eu) [55, 60]

Соединение	Стадии разложения по реакциям	
	(25)	(26)
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd, Sm	136–200	540–680
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd; $n = 7$ Ln = Sm; $n = 5$	81–114 (–2H ₂ O) 127–167 (–5H ₂ O)	550–770
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd; $n = 1$ Ln = Sm; $n = 5$	132–150 125–173	
$x\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot y\text{Cs}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd, $x = 3, y = 2; n = 7$ Ln = Sm, $x = 1, y = 2; n = 4$	117–168 125–160; 170–218	560–680
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ M = Li, $n = 5$ M = Na, $n = 6$ M = K, $n = 7$ M = Rb, $n = 5$ M = Cs, $n = 2$	114–130; 167–217 114–210 90–143; 143–210 114–175 178–218	

*Разложение через стадии образования $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SeO}_3$ и $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$.

(В схеме и далее верхние цифры – температурный интервал потери массы по ТГ, нижние – температуры минимумов эндозффектов по ДТА.)

Термическое разложение двойных солей гольмия и иттербия протекает также через образование большого числа промежуточных малоустойчивых соединений, из которых, вероятно, самым устойчивым является диоксо-

Стадии разложения по реакциям

(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
720–834	870–970	1000–1250	1000–1250	
680–840	850–980	1200	1200	1000–1184
650–760	760			1065

Стадии разложения по реакциям

(27)	(28)	(29)	Плавнение
760–930		1050–1240	
850–980	1030–1170		950 905
850–910	970–1130		950 905
850–1100	850–1110		900
810–914*		1000–1184*	
800–910		1010–1234	
850–943	1035–1180		
850–950	950–1150		
850–942	950–1160		

селенит. Число промежуточных стадий разложения заметно уменьшается в ряду соединений от Li к Cs. Температурные интервалы основных стадий термического разложения $\text{MLn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ho, Yb) представлены в табл. 4.31. Дегидратация соединений протекает в одну или две ступени, температура окончания дегидратации также снижается в ряду соедине-

Таблица 4.31

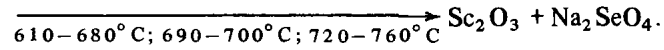
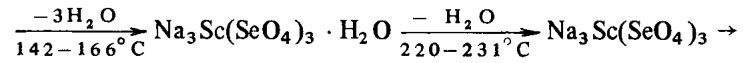
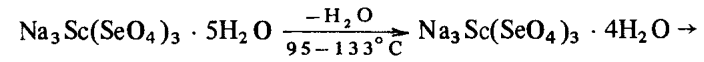
Температуры (°C) основных стадий разложения $M Ln (SeO_4)_2 \cdot n H_2 O$ (Ln = Ho, Yb; M = Li, Na, K, Rb, Cs) [56, 63, 66]

Стадия разложения	M = Li, Ln = Ho, n = 4	M = Na, Ln = Ho, n = 3	M = K, Ln = Ho, n = 4	M = Rb, Ln = Ho, Yb* n = 1	M = Cs, Ln = Ho, Yb* n = 3
$M Ln (SeO_4)_2 \cdot n H_2 O \rightarrow$		130–350	160–250		55–100
$\rightarrow M Ln (SeO_4)_2 \cdot n' H_2 O \rightarrow$		(n' = 0,5)	(n' = 1,5)		(n' = 1)
$\rightarrow M Ln (SeO_4)_2$	100–450	350–420	350–460	215–400	160–350
$\rightarrow [Ln_2 (SeO_3)_3] + M_2 SeO_4 \rightarrow$	615–670	515–650	580–850	647–688	600–750
$\rightarrow [Ln_2 O (SeO_3)_2] + M_2 SeO_4 \rightarrow$	670–800	650–680	900–950	675–705	775–950
$\rightarrow [Ln_2 O_2 SeO_3] + M_2 SeO_4 \rightarrow$	830	700	950–1200	705–775	825–950
$\rightarrow [Ln_2 O_3 + (M_2 SeO_4)]$	1200	790–1200*2		825–950	950–960
Плавление $M_2 SeO_4$				965–985	

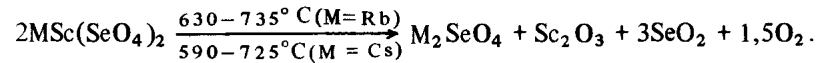
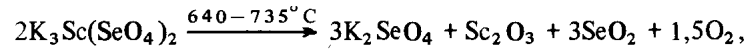
*1 Фазовый переход $M Yb (SeO_4)_2$: 500°C (M = Rb); 575°C (M = Cs). *2 $M_2 SeO_4$ разлагается до $M_2 SeO_3$.

ний от Li к Cs. Тригидраты Cs–Ho (Yb) обезвоживаются до моногидратов, устойчивых в интервале 100–160°C. Двойные селенаты гольмия и иттербия $CsLn(SeO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $CsLn(SeO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CsLn(SeO_4)_2$ одинакового состава изоструктурны. Последние два соединения получены изотермическим нагреванием исходных гидратов при 100 и 400°C соответственно. Аналогично полученные $RbLn(SeO_4)_2$ (Ln = Ho, Yb), по-видимому, неизоструктурны [56, 63, 66].

Характер термического разложения двойных селенатов скандия заметно отличается от разложения двойных селенатов других РЗЭ прежде всего гораздо более низкими температурами разложения до оксида скандия. $Na_3Sc(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ разлагается в семь стадий, три из которых относятся к дегидратации, а четыре последующие – к распаду соединения, сопровождающемуся образованием селенита и его разложением до Sc_2O_3 :



Разложение $K_3Sc(SeO_4)_3$, $RbSc(SeO_4)_2$ и $CsSc(SeO_4)_2$ протекает в одну стадию при 640–735, 630–735 и 590–725°C соответственно. По данным химического и ИК-спектроскопического анализов промежуточных продуктов, полученных нагреванием солей до 650 и 700°C, установлено сначала увеличение, а затем уменьшение содержания селенит-иона, что подтверждает образование малостабильных промежуточных селенитов. Конечными продуктами разложения являются Sc_2O_3 и M_2SeO_4 (K_2SeO_4 и Rb_2SeO_4 могут частично восстанавливаться до M_2SeO_3):

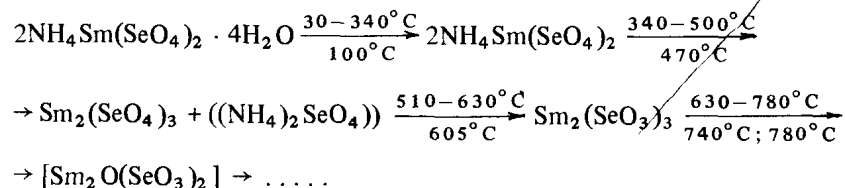


В статических условиях селенатоскандиаты разлагаются до Sc_2O_3 и M_2SeO_4 уже при 640°C [45, 72, 73].

Термическое разложение двойных селенатов аммония имеет свои особенности, связанные с возможностью окисления аммонийной группы за счет селенат-иона. Поэтому при разложении этих соединений наблюдаются экзотермические эффекты, соответствующие разложению соединения при температуре 400°C. Температуры разложения $Ln_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4$ несколько увеличиваются в ряду РЗЭ и составляют 410–500 (La), 415–480 (Pr), 400–490 (Nd), 440–510 (Sm), 425–510 (Eu) и 430–520°C (Gd) [51].

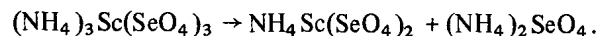
Более подробно изучен процесс термического разложения $NH_4Sm(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$, для которого приведена полная схема разложения

при нагревании до 800°С [61]:



$\text{NH}_4\text{Ho}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ разлагается аналогично, но температуры стадий на 30–50° ниже [56]. Двойные селенаты аммония гораздо менее устойчивы, чем соответствующие сульфаты, разложение которых начинается при температуре приблизительно на 100° выше. Образующийся $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ сублимирует с разложением.

Разложение $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$ протекает по многостадийной схеме. Вначале соединение превращается в диселенат при 260°С:



Эта стадия, видимо, сопровождается частичным разложением $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$. При 340°С протекает разложение $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, затем образование (462°С) и разложение (648°С) селенита скандия, которое заканчивается при 750°С. В продуктах разложения, полученных на двух первых стадиях, содержится элементный селен и соединения Se(IV); количество Se(VI) с увеличением температуры резко понижается [73].

Термическая устойчивость селенатоскандиатов увеличивается по ряду $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3 < \text{Na}_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{CsSc}(\text{SeO}_4)_2 < \text{RbSc}(\text{SeO}_4)_2$ [45, 74].

4.6. Применение

Физико-химические свойства селенатов РЗЭ практически не изучены в плане их возможного применения. В конце прошлого века различие в растворимости в ряду селенатов РЗЭ успешно использовалось для разделения легких РЗЭ методом фракционной кристаллизации [1, 10].

Восстановление селенатов оксидом углерода является удобным способом получения оксоселенидов РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$, нашедших применение в качестве люминофоров [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pascal P.* Nouveau traité de chimie minérale. P.: Masson et Cie, 1959. Т. 7. 1473 p.
2. *Серебрянников В.В.* Химия редкоземельных элементов: Скандий, иттрий, лантаниды. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1959. Т. 1. 521 с.
3. *Friend J.A.N.* The selenates of lanthanum and their solubilities in water. – J. Chem. Soc., 1932, p. 1597–1602.
4. *Friend J.A.N.* The solubility of praseodymium selenate in water. – J. Chem. Soc., 1932, p. 2410–2413.
5. *Friend J.A.N.* The selenates of neodymium and their solubilities in water and in selenic acid solutions. – J. Chem. Soc., 1931, p. 1802–1809.
6. *Friend J.A.N.* Samarium selenate and its solubility in water. – J. Chem. Soc., 1941, p. 112–113.
7. *Cingolani M.* Seleniati di cerio. – Gazz. chim. ital., 1908, vol. 308, p. 292–307.

8. *Giolito I., Giesbrecht E.* Rare-earth selenates. – Ann. Acad. brasil. cienc., 1969, vol. 41, p. 517–526.
9. *Meyer J., Kittelman C.* Zur Kenntnis der Neodymselenate. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1931, Bd. 195, S. 121–126.
10. *Friend J.A.N., Round A.A.* Neodymium selenate. – J. Chem. Soc., 1928, p. 1820–1822.
11. *Meyer J., Schulz F.* Zur Kenntnis der Ceriselenate. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1931, Bd. 195, S. 127–128.
12. *Trousil Z.* Sur les sulfates et sélénates de scandium. – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1938, vol. 10, p. 290–304.
13. *Sarcar P.B.* Recherches sur quelques terres rares. – Ann. chim. (France), 1927, t. 8, N 10, p. 207–262.
14. *Серебрянников В.В., Батырева В.А., Цыбукова Т.Н.* Система $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3\text{--Nd}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Nd}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 1947–1951.
15. *Серебрянников В.В., Цыбукова Т.Н.* О тройных водных системах селенатов лантана–самария, неодима–иттербия. – В кн.: Реакционная способность веществ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978, с. 24–26.
16. *Серебрянников В.В., Батырева В.А., Цыбукова Т.Н.* Системы $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3\text{--Yb}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Yb}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1981, т. 26, с. 2837–2840.
17. *Серебрянников В.В., Цыбукова Т.Н.* Системы $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Sm}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Eu}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°С. – Журн. неорганической химии, 1979, т. 24, с. 2545–2548.
18. Системы $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Eu}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3\text{--Yb}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°С/Т.Н. Цыбукова. – В кн.: Новые неорганические материалы. Томск, 1979, с. 32–36, ил., библиогр. 2 назв. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 19.11.79, № 3186–79 Деп.
19. *Nabar M.A., Paralkar S.V.* Studies on selenates. II. Thermal decomposition of heavier rare-earth selenate hydrates. – Thermochim. acta, 1976, vol. 17, p. 239–246.
20. *Белик Н.П., Серебрянников В.В.* Термическая устойчивость селенатов редкоземельных элементов. – Труды Том. ун-та. Сер. химия, 1971, т. 204, вып. 5/6, с. 285–288.
21. *Hajek B., Novotna N., Hradilova J.* Studies of thermal decomposition and infrared spectra of the rare earth selenate octahydrate $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = yttrium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium). – J. Less-Common Metals, 1979, vol. 66, p. 121–136.
22. *Perret R., Clerc F., Rosso B.* Paramètres cristallins du séléniate d'yttrium octahydrate. – Bull. Soc. chim. France, 1969, N 3, p. 777–778.
23. *Gupta M.K., Surendra L., Kaushik S.M., Jere G.V.* Solid state effects on selenate vibrations in yttrium and some rare earth selenates. – J. Solid State Chem., 1982, vol. 43, p. 359–363.
24. *Nabar M.A., Paralkar S.V.* Studies on selenates. I. Thermal decompositions of lanthanum selenate pentahydrate. – Thermochim. acta, 1976, vol. 15, p. 390–392.
25. *Белик Н.П., Серебрянников В.В.* Исследование взаимодействия селенатов редкоземельных элементов с окисью углерода. – Труды/Том. ун-та. Сер. химия, 1971, т. 204, вып. 5/6, с. 109–111.
26. *Белик Н.П., Серебрянников В.В.* О восстановлении селената европия. – Труды/Том. ун-та. Сер. химия, 1971, т. 204, вып. 5/6, с. 405.
27. *Хаяси Тэцу, Коротаева Л.Г., Иванов-Эмин Б.Н.* Термическое разложение пентагидрата селената скандия. – Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 2921–2924.
28. *Niinistö L., Valkonen J., Larsson L.O.* On the structures of scandium sulphate and selenate pentahydrates. – Finn. Chem. Lett., 1975, N 2, p. 45–48.
29. *Valkonen J.* Anhydrous scandium selenate. – Acta crystallogr. B, 1978, vol. 34, p. 1957–1959.
30. *Valkonen J.* Crystal structure of scandium hydrogenselenate dihydrate. – Acta crystallogr. B, 1978, vol. 34, p. 3064–3066.
31. *Rosso B., Perret R.* Etude radiocristallographique des sélénates octahydratés de terres rares du samarium au lutétium. – C.r. Acad. sci. C, 1970, t. 270, p. 997–999.
32. *Батырева В.А., Козик В.В., Серебрянников В.В.* и др. Селенаты РЗЭ. – В кн.: Синтезы соединений редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1983, ч. 1, с. 71–72.

33. *Valkonen J.* Structural studies on scandium compounds formed by selenium oxoacids. – Ann. Acad. sci. Fenn. A, 1979, vol. 188, p. 1–36.
34. *Nabar M.A., Ajaonkar V.R.* Studies on selenates. III. Crystal chemical data for zirconium and cerium selenate tetrahydrates. – J. Appl. Crystallogr., 1978, vol. 11, p. 56–57.
35. *Алексеевко Л.А., Серебрянников В.В.* О растворимости соединений редкоземельных элементов. – Труды/Том. ун-т. Сер. химия, 1962, т. 154, с. 99–102.
36. *Петров К.И., Иванов В.И., Воронская Г.Н.* Инфракрасные спектры поглощения пятияводных селенатов лантана, церия, празеодима и неодима. – Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 337–338.
37. *Hiltunen L., Niinistö L.* Ytterbium selenate octahydrate, $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. – Cryst. Struct. Commun., 1976, vol. 5, p. 567–570.
38. *Асланов Л.А., Ахмед Фарраг И.С., Порай-Кошиц М.А.* Кристаллическая структура пентагидрата селената трехвалентного церия/Ред. Журн. физ. химии, 1973, 10 с. Рукопись деп. в ВИНИТИ 03.01.73, № 5315–73 Деп.
39. *Valkonen J., Niinistö L., Eriksson B.* et al. The crystal structure of scandium selenate pentahydrate. – Acta chem. scand. A, 1975, vol. 29, p. 866–872.
40. *Петров К.И., Воронская Г.Н., Иванов В.И.* ИК-спектроскопическое исследование высших кристаллогидратов сульфатов и селенатов иттрия, лантана и редкоземельных элементов. – Журн. неорганич. химии, 1970, т. 15, с. 615–621.
41. *Hiltunen L., Niinistö L.* Ytterbium sulfates octahydrate, $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. – Cryst. Struct. Commun., 1976, vol. 5, p. 561–566.
42. *Петров К.И., Воронская Г.Н.* Колебательные спектры некоторых соединений РЗЭ с тетраэдрическими анионами. – В кн.: Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971, с. 286–299.
43. *Neogy D., Nandi J.* Magnetic measurements on ytterbium selenate octahydrate and the nature of its ligand field. – J. Chem. Phys., 1982, vol. 76, p. 2591–2595.
44. *Neogy D., Nandy J.* Magnetic behavior of dysprosium (+3) ion in dysprosium selenate octahydrate. – J. Phys. and Chem. Solids, 1983, vol. 44, p. 943–949.
45. *Хаяси Тэцу.* Синтез и изучение свойств селенатоскандиатов щелочных металлов и аммония: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1971.
46. *Valkonen J., Niinistö L.* Triammonium scandium selenate. – Acta crystallogr. B, 1978, vol. 34, p. 266–268.
47. *Колосов И.В., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Хаяси Тэцу.* Изучение комплексообразования скандия с селенат- и сульфат-ионами. – Радиохимия, 1967, т. 9, с. 473–476.
48. *Колосов И.В., Хаяси Тэцу, Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г.* Изучение взаимодействия иона скандия с селенат-ионами с помощью анионитов. – Журн. неорганич. химии, 1971, т. 16, с. 3107–3109.
49. *Смолякова К.Е., Ефремов А.А., Серебрянников В.В.* Энтальпия образования селенатов РЗЭ. – Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2452–2453.
50. *Супоницкий Ю.Л., Майер А.И., Федоров В.В., Кравченко Л.Х.* и др. Энтальпии образования селенатов празеодима, неодима и самария. – Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1284.
51. *Афанасьев Ю.А., Кравченко Л.Х., Бабина К.А.* Термохимия безводных двойных селенатов редкоземельных элементов цериевой группы и аммония. – Журн. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1622–1624.
52. *Meyer R.* Scandiumselenat $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. – Ztschr. anorg. Chem., 1914, Bd. 86, S. 257.
53. *Ionashiro M., Giolito I.* Studies on double selenates. I. Thermal decomposition of lanthanum and alkali metal double selenates. – Thermochem. acta, 1980, vol. 38, p. 285–291.
54. *Madrazo L.A., Ribas Bernal J.G., Arnaiz Garcia F.J.* Nuevas series de seleniats doubles. – Ion (Esp.), 1973, vol. 33, p. 242–245.
55. *Ionashiro M., Giolito I.* Studies on double selenates. V. Thermal decomposition of europium and alkali metal double selenates. – Thermochem. acta, 1982, vol. 56, p. 375–380.
56. *Nabar M.A., Paralkar S.V.* Thermal decomposition of double selenate hydrates of holmium with lithium, sodium, potassium and ammonium. – In: Proc. 6th Intern. conf. therm. anal., Basel, 1980, vol. 2, p. 175–180.
57. *Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Хаяси Тэцу, Ежов А.И.* Двойные селенаты скандия и щелочных металлов. – Журн. неорганич. химии, 1967, т. 12, с. 2895–2898.
58. *Giolito I., Ionashiro M.* Studies on double selenates cerium (III) and alkali metal double selenates. – Thermochem. acta, 1981, vol. 46, p. 77–82.
59. *Giolito I., Ionashiro M.* Studies on double selenates. III. Thermal decomposition of praseodymium and alkali metal double selenates. – Thermochem. acta, 1981, vol. 46, p. 83–88.
60. *Ionashiro M., Giolito I.* Studies on double selenates. IV. Thermal decomposition of neodymium, samarium and alkali metal double selenates. – Thermochem. acta, 1982, vol. 59, p. 231–237.
61. *Nabar M.A., Paralkar S.V.* Studies on selenates. V. Thermal decomposition of double selenate hydrates of samarium with sodium, potassium and ammonium. – Thermochem. acta, 1980, vol. 35, p. 287–292.
62. *Шведов В.П., Стрижов С.Г., Чин Цзе-Хоу.* Получение и некоторые свойства лантан-селената калия. – Радиохимия, 1959, т. 1, с. 622–623.
63. *Nabar M.A., Ajaonkar V.R.* Studies on selenates. VIII. The thermal decomposition of double selenate hydrates of holmium and ytterbium with rubidium. – Thermochem. acta, 1981, vol. 51, p. 381–385.
64. *Nabar M.A., Ajaonkar V.R.* Crystal chemical data on $\text{RbLn}(\text{SeO}_4)_2$, where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ or Nd . – J. Appl. Crystallogr., 1982, vol. 15, p. 573–574.
65. *Nabar M.A., Ajaonkar V.R.* Studies on selenates. IX. Thermal decomposition of double selenates of cerium(III) with rubidium and caesium. – Thermochem. acta, 1982, vol. 52, p. 351–354.
66. *Nabar M.A., Ajaonkar V.R.* Studies on selenates. VII. Thermal decomposition of double selenate hydrates of holmium and ytterbium with caesium. – Thermochem. acta, 1981, vol. 47, p. 309–314.
67. *Хаяси Тэцу, Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Зайцев Б.Е.* Двойной селенат скандия и аммония. – Журн. неорганич. химии, 1970, т. 15, с. 2060–2062.
68. *Ручкин Е.Д., Кравченко Л.Х., Вальцев В.К., Григорьева В.С.* Физико-химическое исследование двойных селенатов редкоземельных элементов цериевой группы и аммония. – Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1968, № 4, вып. 2, с. 139–143.
69. *Хаяси Тэцу, Коротаева Л.Г., Иванов-Эмин Б.Н.* Изучение взаимодействия в системе $\text{ScCl}_3 - \text{M}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . – Журн. неорганич. химии, 1972, т. 17, с. 3052–3054.
70. *Зайцев Б.Е., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Хаяси Тэцу.* Инфракрасные спектры поглощения селенатов и селенатоскандиатов щелочных металлов. – Журн. неорганич. химии, 1967, т. 12, с. 2614–2620.
71. *Зайцев Б.Е., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Ремизов В.Г.* Исследование методом ИК-спектроскопии соединений, содержащих ионы EO_4^{2-} . – В кн.: Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971, с. 300–309.
72. *Хаяси Тэцу, Коротаева Л.Г., Иванов-Эмин Б.Н.* Исследование разложения двойных селенатов скандия и щелочных металлов при нагревании. – Журн. неорганич. химии, 1971, т. 16, с. 1802–1806.
73. *Хаяси Тэцу, Коротаева Л.Г., Иванов-Эмин Б.Н.* Термическое разложение пентагидрата селенато-скандиата натрия. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, с. 1767–1770.
74. *Хаяси Тэцу, Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г.* Изучение термического разложения двойного селената скандия и аммония. – Журн. неорганич. химии, 1971, т. 16, с. 2656–2659.

СЕЛЕНИТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Первые сведения о селенитах РЗЭ (1874–1880 гг.) относятся к синтезу гидратов средних селенитов иттрия, скандия и лантана. Интерес к селенитам РЗЭ был связан с их малой растворимостью в воде и использованием их в аналитической практике. Поэтому исследования были посвящены выяснению условий их полного выделения в осадок, влиянию осадителя на растворимость в водных растворах. Типичным для взаимодействия РЗЭ с SeO_3^{2-} является образование средних, кислых, основных и двойных селенитов.

В последнее время уделяется большое внимание исследованию строения и термической устойчивости селенитов РЗЭ, знание которых необходимо для различных прикладных целей.

5.1. Средние и основные селениты РЗЭ

Получение

Общепринятый метод получения средних и основных селенитов РЗЭ основан на малой их растворимости в водных растворах. В различных вариантах их выделяют из растворов хорошо растворимых соединений РЗЭ (преимущественно хлоридов) при действии селенистой кислоты и ее солей [1, с. 830–832; 2–7]. Все селениты выпадают в осадок сразу же после взаимодействия растворимых форм исходных реагентов и выделяются в виде гидратов. Содержание воды зависит от условий синтеза (природы осадителя, концентрации раствора, температуры, использования спирта и т.д.).

Условия образования $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnOHSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подробно изучены методами потенциометрического и кондуктометрического титрования, а также методом остаточных концентраций. В ряде случаев эти условия определены по результатам изучения растворимости в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}$) и $\text{LnCl}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [4, 6, 8]. Их характеристики представлены в табл. 5.1 и на рис. 5.1 и 5.2.

По данным потенциометрического титрования 0,03 М растворов LnCl_3 раствором Na_2SeO_3 в сочетании с методом остаточных концентраций образование $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит при стехиометрическом соотношении $m = \text{SeO}_3^{2-} : \text{Ln}^{3+} = 1,5$. В этом случае при получении селенитов $\text{La} \div \text{Sm}, \text{Y}$ pH раствора 6–7 [4, 5], а при осаждении $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pH начала осаждения 3–3,5. Следует отметить, что образование среднего селенита скандия начинается сразу после введения первых порций Na_2SeO_3 в раствор ScCl_3 [6]. Увеличение содержания осадителя приводит к некоторому гидролизу средних селенитов $\text{La} \div \text{Sm}, \text{Y}$ [4]. Гидролиз $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot$

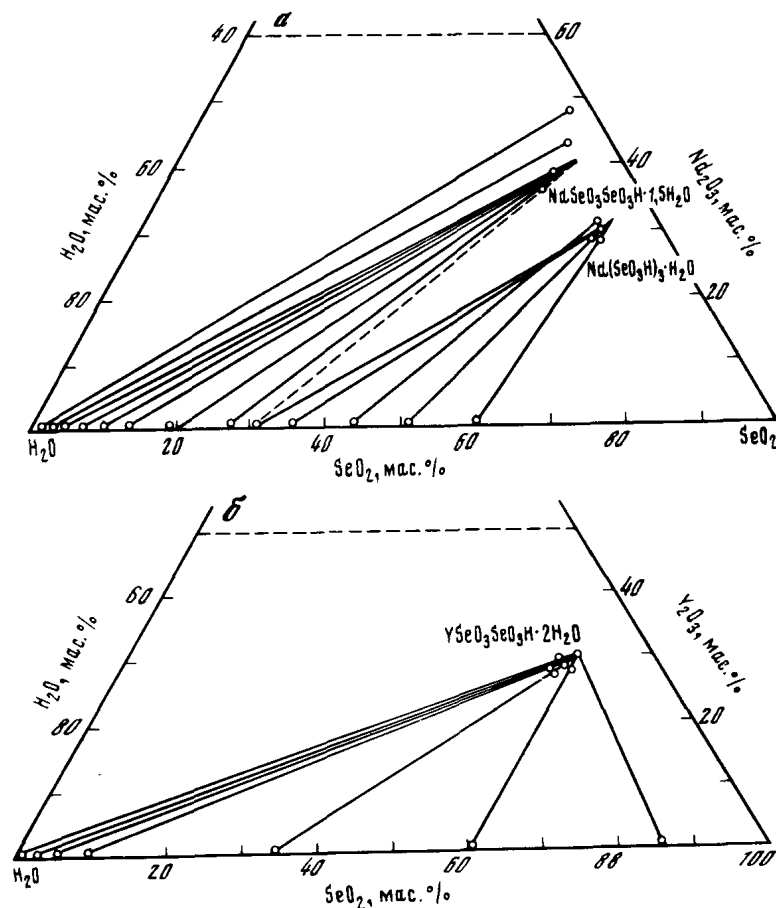


Рис. 5.1. Диаграммы растворимости систем $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (б)

$n\text{H}_2\text{O}$ в растворах, содержащих избыток Na_2SeO_3 , протекает в существенно большей степени [6].

При использовании селенистой кислоты H_2SeO_3 в качестве осадителя ее количество может превышать стехиометрическое соотношение, но незначительно [5]. В случае разбавленных растворов Ln^{3+} ($\sim 10^{-3}\text{M}$) для полноты осаждения вводят спирт (5–70 об.%) [7–12]. Величина pH раствора зависит от радиуса Ln^{3+} . Например, при взаимодействии растворов ScCl_3 и H_2SeO_3 pH составляет 1,56–2,00 (концентрация Sc $2,5 - 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) [6]. Следует отметить, что при изучении фазовых превращений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, t = 25^\circ\text{C}$) было установлено, что образование средних селенитов РЗЭ наблюдается при стехиометрическом соотношении компонентов. Изменение концентрации H_2SeO_3 приводит к загрязнению осадка основным или кислым селенитом [4]. В то же время в системе $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ средний селенит существует в присутствии некоторого избытка H_2SeO_3 [13].

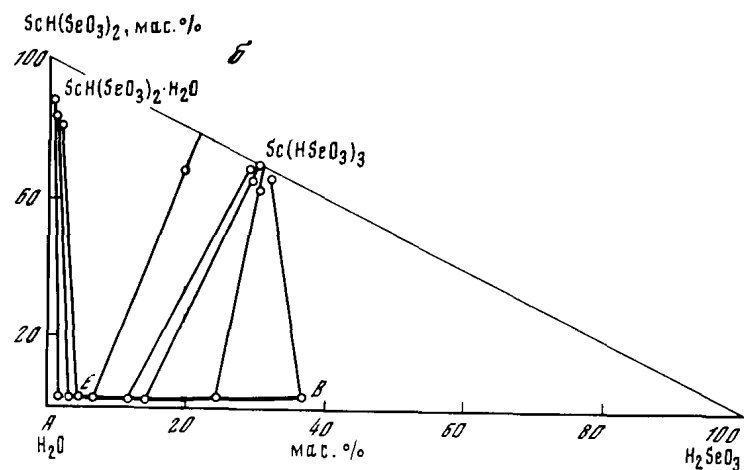
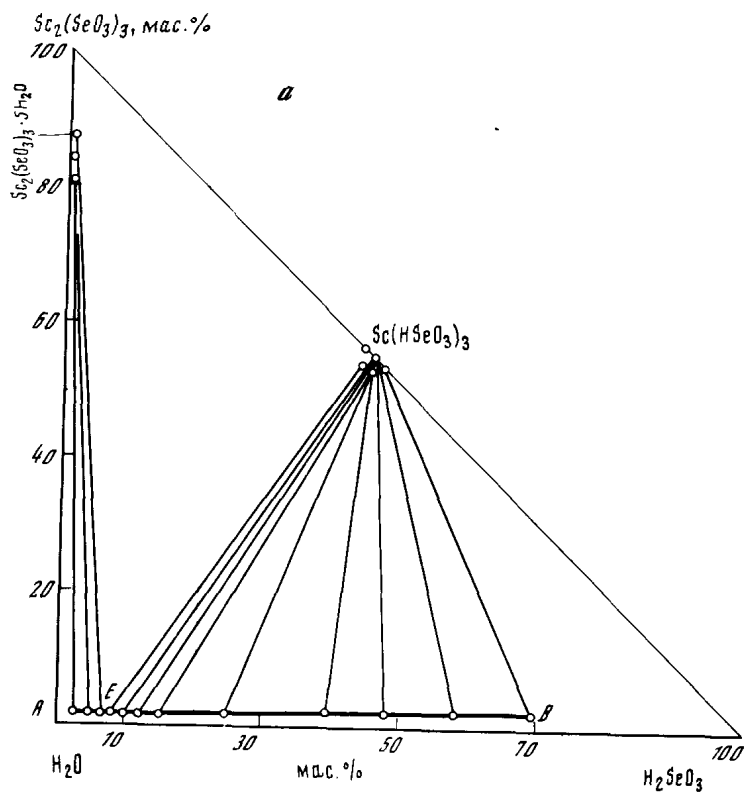


Рис. 5.2. Диаграммы растворимости систем $Sc_2(SeO_3)_3 - H_2SeO_3 - H_2O$ (а) и $ScH(SeO_3)_2 - H_2SeO_3 - H_2O$ (б)

Т а б л и ц а 5.1

Области существования селенитов РЗЭ в системах $Ln_2O_3 - SeO_2 - H_2O$
и $Ln_2(SeO_3)_3 - H_2SeO_3 - H_2O$ при $23^\circ C$

Система	Концентрация в растворе, мас.%		Соединение
	SeO_2	Ln_2O_3	
$Sc_2(SeO_3)_3 - H_2SeO_3 - H_2O$	0-4,40	$(4,0 \div 23,0) \cdot 10^{-6}$	$Sc_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$
	5,50-59,5	$(21,0 \div 5,3) \cdot 10^{-6}$	$Sc(HSeO_3)_3$
$ScH(SeO_3)_2 - H_2SeO_3 - H_2O$	1,10-3,57	$(9 \div 16,0) \cdot 10^{-5}$	$ScH(SeO_3)_2 \cdot H_2O$
	10,21-31,30	$(8 \div 11,0) \cdot 10^{-5}$	$Sc(HSeO_3)_3$
$Y_2O_3 - SeO_2 - H_2O$	1,72-70,00	$5 \cdot 10^{-3}$	$YH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$
$Nd_2O_3 - SeO_2 - H_2O$	0,86-20,0	$14 \cdot 10^{-3}$	$NdH(SeO_3)_2 \cdot 1,5H_2O$
	22,30-60,0	$(19 \div 68) \cdot 10^{-3}$	$Nd(HSeO_3)_3 \cdot H_2O$

Т а б л и ц а 5.2

Гидраты селенитов $Ln_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$

Ln	Гидратное число n	Литература
Sc	1, 5, 10	[13, 14, с. 328-329; 15]
Y	1, 2, 4, 12	[1, 15]
La	1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12	[1, 5, 16-19]
Ce	3, 7, 8, 10, 12	[1, 19, 20]
Pr	3, 5	[5, 19, 22]
Nd	2, 3, 4, 7, 8	[4, 19, 21, 23]
Sm	3, 4, 5	[5, 19, 24]
Eu	4	[5]
Gd	4, 5; 5, 7, 8	[5, 17, 19, 24]
Tb-Lu	4, 8	[5, 9, 23, 25]

Образование $Ln_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$ возможно и при взаимодействии водной суспензии гидроксида РЗЭ с раствором селенистой кислоты. Таким методом удалось получить только $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 2H_2O$ [4]. Для других РЗЭ небольшое отклонение от стехиометрии приводит к образованию основных или кислых соединений. В случае же скандия соотношение $SeO_2 : Sc$ может варьироваться в широких пределах (1,5-150), при этом pH раствора составляет 5,35-1,50 [6]. Водную суспензию селенитов РЗЭ выдерживают в течение 1-12 ч.

Таким образом, из водных растворов с использованием различных окислителей (Na_2SeO_3 , $NaHSeO_3$, H_2SeO_3) селениты РЗЭ выделяются в виде гидратов. В зависимости от условий получения они могут быть кристаллическими или рентгеноаморфными, содержать различное количество молекул воды (табл. 5.2, 5.3). В начале осаждения соединения выделяются, как правило, рентгеноаморфными. Их кристаллизация достигается при длительном выдерживании осадка под маточным раствором. Этот процесс протекает легче в случае использования селенистой кислоты. В частности,

Синтез средних и основных селенитов РЗЭ

Соединение	Условия синтеза	Литература
1	2	3
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$; осадок сушили при нагревании	[1]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{ScCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5 \div 2$, pH 3–3,5; $t = 20^\circ\text{C}$ $\text{ScCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5 \div 2$, pH 1,3–2; $t = 20^\circ\text{C}$; выдерживание суспензии 1 сут; осадки промывали водой, спиртом и сушили на воздухе	[13]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5 \div 2$; взаимодействие при $t = 80 \div 90^\circ\text{C}$; $\tau = 0,5 \div 1$ ч; выдерживание суспензии после охлаждения 2 сут; осадок промывали водой и спиртом и сушили на воздухе или над CaCl_2 Твердая фаза в системе $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале концентраций 0–5,1 мас.% H_2SeO_3 ; $t = 25^\circ\text{C}$	[13]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{ScCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; pH 4,5–6,5; $t = 20^\circ\text{C}$; осадок промывали водой и сушили на воздухе	[15]
$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $n = 2$ и 4)	$\text{YCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$; pH 6,0–6,5; осадок промывали водой и сушили на воздухе	[15]
$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{YCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$	[1]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (небольшой избыток); $t = 20^\circ\text{C}$	[17]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (небольшой избыток); pH 5,5–6,5; быстрое охлаждение и отделение от р-ра	[16]
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.) $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$	$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (0,1 М р-ры); $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$; осадок выдерживали 1 сут под маточным р-ром и сушили при $t = 20^\circ\text{C}$	[19]
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb} \div \text{Lu}$, $n = 4$; 9; $\text{Ln} = \text{Gd}$, $n = 4$; 5)	$\text{LnCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$ (0,05 М р-ры); $m = 1,5$; pH 4,5–6,5; $t = 20^\circ\text{C}$; осадки сушили на воздухе	[5, 23, 25]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	Разбавленный р-р LaCl_3 ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$) + Na_2SeO_3 ; $m = 1,5$; $t \approx 20^\circ\text{C}$; осадок сушили при 25°C	[18, 24]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $n = 9 \div 12$)	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$ (небольшой избыток); $t \approx 20^\circ\text{C}$	[1]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	Р-р $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) + избыток H_2SeO_3 (50–100%); pH 2–3; $t = 20 \div 30^\circ\text{C}$; выстаивание смеси 2–20 ч	[20]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	То же, но осадок выдерживали под маточным р-ром 10–15 сут	[20]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	Разбавленный р-р $\text{CeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t \approx 20^\circ\text{C}$; осадок сушили при 25°C	[21]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	Осаждение из р-ра $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ избытком Na_2SeO_3 ; к осадку прибавляли эквивалентное количество H_2SeO_3 (теплый р-р)	[1]

1	2	3
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$)	$\text{LnCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$ (0,05 М р-ры); $m = 1,5$; $t \approx 20^\circ\text{C}$; pH 4,5–7,5; Осадки сушили на воздухе при 25°C	[5, 24]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	PrCl_3 (10 мас.%) + Na_2SeO_3 ; $m = 1,5$	[26]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{SeO}_2$ (водные суспензии); $m = 1,5$	[4]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	NdCl_3 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) + H_2SeO_3 (значительный избыток); $t = 20^\circ\text{C}$	[17]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	Разбавленный р-р $\text{NdCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t \approx 20^\circ\text{C}$; осадок сушили при 25°C	[24]
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (0,1 М р-ры), $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$; осадок выдерживали 1 сут под маточным р-ром и сушили на воздухе	[19]
$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $\text{Ln} = \text{Tb} \div \text{Lu}$)	$\text{LnCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$; $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$	[23]
$\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	$\text{ScCl}_3 + \text{NaHSeO}_3$ (0,01–0,1 М р-ры); $m = 1,0$; pH 2,3–3,4; $t = 20^\circ\text{C}$ То же, суспензия выдерживается 3 сут; 0,05 М $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 0,05$ М ScCl_3 ; $m = 1,5$; pH 9–5; $t = 20^\circ\text{C}$; необходимо соблюдать порядок сливания р-ров Водная суспензия $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (0,01 моль Sc) + 0,1 М H_2SeO_3 ; $m = 1,5$; $t = 20^\circ\text{C}$; смесь интенсивно перемешивали (20 ч), выдерживали при периодическом перемешивании (15 сут) до установления равновесия; осадки промывали водой и сушили над CaCl_2 при 20°C	[6] [8]
$\text{Sc}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный)	ScCl_3 (0,005 М) + Na_2SeO_3 (0,05 М); $m = 0,5 \div 10$; pH 3,6–9,0; $t = 20^\circ\text{C}$; смесь выдерживали до установления равновесия (30 сут)	[6]
$\text{La}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $n = 0$; 3; 5) $\text{La}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.) $\text{La}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $n = 0$; 3; 5) $\text{La}_4\text{O}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный, $n = 0$; 2; 5) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.) $\text{La}_4\text{O}_5\text{SeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич., $n = 0$; 5)	LaCl_3 (суспензия $\text{La}(\text{OH})_3$) + H_2SeO_3 (33–85% от стехиометрического количества в соответствии с составом получаемого основного селенита); осаждение при $t = 20 \div 60^\circ\text{C}$; безводные соединения получены гидратацией соответствующих гидратов или путем термического разложения кислых селенитов	[16, 27, 28]
$\text{Ce}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (70–75% от стехиометрического количества); pH 3; $t = 20^\circ\text{C}$; длительное выстаивание (5–10 сут)	[29]
$\text{Ce}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)	$\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (30–50% от стехиометрического количества); pH 3; $t = 20^\circ\text{C}$; длительное выстаивание (5–10 сут)	[29]

Примечание. m – молярное отношение $\text{SeO}_3^{2-} : \text{Ln}^{3+}$.

кристаллический $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был получен только при взаимодействии суспензии $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и H_2SeO_3 [9].

Выделенные гидраты селенитов РЗЭ обычно промывают водой, затем в ряде случаев спиртом и высушивают на воздухе при обычной или повышенной температуре.

Безводные селениты РЗЭ образуются в процессе дегидратации и разложения средних и кислых селенитов. Помимо этого, $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) были получены методом твердофазного синтеза при нагревании оксидов РЗЭ и Se в запаянной ампуле или взаимодействием нагретых до 500°C Ln_2O_3 с парами SeO_2 [1, 27].

Сведения о синтезе основных селенитов РЗЭ весьма ограничены, и образование их из водных растворов описано только для соединений La, Ce, Pr и Sc [6, 27, 28]. Установлено, что на состав основных селенитов влияет природа осадителя, его концентрация, продолжительность выдерживания реакционной смеси и температура. Следует отметить, что получение соединения $\text{Sc}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ возможно лишь при определенной последовательности введения реагирующих компонентов. Основной селенит скандия такого состава образуется в щелочной среде, поэтому необходимо в раствор Na_2SeO_3 вводить необходимое количество скандия. Его образование было установлено и в процессе потенциометрического титрования раствора ScCl_3 раствором Na_2SeO_3 . Однако в условиях титрования оно неустойчиво и превращается в средний селенит. Помимо этого, безводные основные селениты РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ образуются в процессе термического разложения селенатов (см. главу 4) и селенитов.

Строение

Многие гидраты и безводные селениты РЗЭ образуются в аморфном состоянии и мелкокристаллической форме. В связи с этим сведения об их строении немногочисленны. В частности, не известны параметры элементарных ячеек. Имеются лишь разрозненные сведения о межплоскостных расстояниях, характеризующих структуры средних селенитов РЗЭ [13, 24, 28, 30].

Известно, что безводный селенит лантана может существовать в двух кристаллических модификациях, α - и β - $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ (их плотности 4,45 и 3,54 г/см³ соответственно) [27]. Селениты $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Eu}$) изоструктурны [19]. Соединения $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{изм}} = 2,8$ г/см³) [13], $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [28], $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [19] относятся к другим структурным типам. Вода в структуре $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ связана жестко, межпротонное расстояние ($r_{\text{H-H}} = 1,55$ Å) характерно для кристаллизационной воды [31].

По данным ИК-спектроскопии в соединениях $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Eu}$) и $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ симметрия координированного SeO_3^{2-} -иона C_{3v} понижена (наблюдается снятие вырождения колебаний типа E), и по значительной величине дублетного расщепления основных полос поглощения SeO_3 -групп можно заключить о наличии по крайней мере двух структурно неэквивалентных селенитных групп. Характер поглощения в области колебаний молекул воды свидетельствует о существовании водородных связей и двух типов воды (табл. 5.4).

В структуре $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ селенитные группы координированы по трем атомам кислорода практически равноценно и симметрия SeO_3^{2-} -иона почти не искажена (см. табл. 5.4). Отсутствие OH-групп в соединении выявлено методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Они практически полностью входят в молекулы кристаллизационной воды [31]. Следует отметить повышенную гигроскопичность $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$: на воздухе они всегда поглощают небольшое количество H_2O , которая имеет цеолитный характер.

Свойства

Все известные средние и основные селениты РЗЭ практически нерастворимы в воде, спирте, толуоле, уксусной кислоте и аммиаке, но хорошо растворимы в разбавленных минеральных кислотах, особенно при нагревании.

В сухом воздухе все селениты устойчивы, за исключением соединений Ce(III), которые при длительном нахождении во влажном воздухе подвергаются постепенному окислению до Ce(IV) [27]. Наиболее важные сведения по растворимости средних селенитов легких РЗЭ в воде [32] и разбавленных минеральных кислотах [33] приведены в табл. 5.5. Зависимость растворимости (S) $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ в воде от порядкового номера РЗЭ имеет вид

$$\lg S = -[A + B(Z - 57)],$$

где $A = 2,5229$; $B = 0,1075$; Z — порядковый номер элемента [32].

Селенит скандия характеризуется значительно меньшей растворимостью по сравнению с селенитами других РЗЭ. Величины S средних и кислых селенитов Sc сопоставимы, причем для $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ она минимальна ($1,4 \cdot 10^{-4}$ г $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ /л при 20°C) [13].

Термическая устойчивость

Сведения о процессах термической дегидратации и разложения гидратов селенитов РЗЭ в большинстве случаев носят весьма ориентировочный характер. Лишь при изучении термического разложения соединений Sc [13], La [27], Ce, Pr, Nd [35] выполнен химический анализ промежуточных продуктов и их рентгенографическая идентификация. Представление о процессах термического разложения $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для всех РЗЭ было сформировано на основании результатов термографического и термогравиметрического анализов, выполненных на воздухе.

Термическое разложение всех селенитов РЗЭ протекает по общей схеме: дегидратация \rightarrow ступенчатое удаление селенистого ангидрида с образованием промежуточных селенитов различного состава \rightarrow ступенчатое разложение основных селенитов \rightarrow образование в качестве конечного продукта оксида РЗЭ ($\sim 1200^\circ\text{C}$). За исключением соединения церия, характер процесса термического разложения селенитов РЗЭ на воздухе и в инертной атмосфере однотипен [5, 25]. Дегидратация кристаллических и рентгеноаморфных $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как правило, происходит в одну стадию при 60 – 230°C и заканчивается образованием рентгеноаморфных $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$. Лишь при

Т а б л и ц а 5.4

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах селенитов РЗЭ [19, 31]

Соединение	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	Колебания SeO_3 -группы	
		ν_4 (ас)	ν_2 (s)
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{*1}$	525	310, 330, 370	420, 460,
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			420, 470, 478
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{*2}$	266, 300	358, 386	444, 498
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{*2}$	256	338, 385	438, 495
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			440, 498
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{*3}$			442, 502
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{*3}$	245, 270	340, 390	445, 505
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	247, 270	340, 395	446, 506
$\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	475, 500	330	410

*¹ В спектре дейтерированного образца происходит расщепление $\nu(\text{OD})$ 2300, 2400, 2470, 2630 см⁻¹.

*² Колебания решетки 160, 196 см⁻¹.

*³ Колебания решетки 177, 195 см⁻¹.

Т а б л и ц а 5.5

Растворимость некоторых селенитов РЗЭ в воде и разбавленных минеральных кислотах при 20°С [32, 33]

Соединение	H_2O		HCl^{*1}	
	г соли/л	мМ	мг-ион Ln^{3+} /л	ПР
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$	1,976	3,0	8,87	$1,2 \cdot 10^{-28}$
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$	1,730	2,6	4,44	$3 \cdot 10^{-29}$
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$	1,192	1,8	1,46	$2 \cdot 10^{-32}$
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$	0,973	1,4	1,57	$5 \cdot 10^{-29}$
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$	0,613	0,9	1,03	$3,9 \cdot 10^{-33}$

*¹рН 2,4–3,1. *²рН 2,2–3,2. *³рН 2,3–3,5 (приведены рН равновесных растворов).

*⁴ По данным [34].

Колебания SeO_3 -группы		Колебания H_2O	
ν_3 (ас)	ν_1 (s)	δ	ν
770, 735	870	1650	3100–3420, 3530
675, 768, 790	838, 853	1650	3300
688, 742, 720, 760	835, 850	1642	3300
675, 696, 725, 758	824, 845	1640	3360
		1665	
675, 700, 728, 756	825, 844	1638	3335, 3450
		1665	
678, 700, 723, 756	822, 845	1640	3335–3520
		1670	
677, 700, 725, 758	823, 844	1640	3334–3520
		1670	
678, 702, 735, 760	826, 844	1642	3300–3521
		1670	
750	870	1650	2350, 3200–3400

HNO_3^{*2}		$\text{H}_2\text{SO}_4^{*3}$	
мг-ион Ln^{3+} /л	ПР	мг-ион Ln^{3+} /л	ПР
5,58	$1,2 \cdot 10^{-29}$	5,87	$1,3 \cdot 10^{-29}$
4,4	$7,0 \cdot 10^{-29}$	4,32	$3 \cdot 10^{-29}$
	$3,7 \cdot 10^{-29}^{*4}$		
1,39	$7 \cdot 10^{-33}$	1,69	$3 \cdot 10^{-32}$
1,42	$4 \cdot 10^{-28}$	1,62	$5 \cdot 10^{-29}$
1,07	$3,7 \cdot 10^{-33}$	1,35	$1,3 \cdot 10^{-32}$

кристаллизации, а иногда образование кристаллической формы и схема термического разложения зависят от предыстории получения образца, влияющей на гидратное число, и степени закристаллизованности соединения (табл. 5.6). Достаточно высокие температуры перехода из аморфного состояния в кристаллическое для соединений Sc, Y, La ÷ Gd и устойчивость

обезвоживании кристаллических селенитов Sc, Tb и Ho и рентгеноаморфных соединений Y и Ce на кривых ДТА и ТГА наблюдается не один эффект, что позволяет предполагать более сложную картину удаления воды.

Кристаллизация рентгеноаморфных безводных селенитов выявлена лишь для соединений Sc, Y и La ÷ Gd. При этом следует отметить, что температура

Таблица 5.6

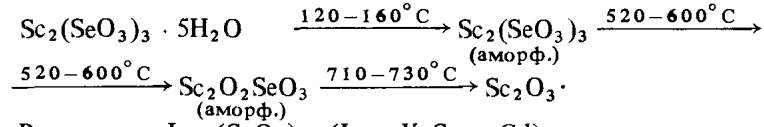
Дегидратация и разложение $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*, (\text{C})$

Соединение	Удаление H_2O	Кристаллизация $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	Экзотермический эффект	$\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$	Литература
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	90–150	450	При $> 500^\circ\text{C}$ полное разложение до Sc_2O_3				[24]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120–160				520–600	710–730	[13]
$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~90–180	430			700–900	1080* ³	[24]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~90–150	455			750–830	1000–1200	[24]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–230	500			800–960	1000	[5]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	90–150	420	При 465–590°C полное разложение до CeO_2				[24]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	90–150	490			900–970	1000	[5, 24, 35]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	90–150	460			900–920	1200	[24, 35]
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	90–150	460			700–800		[24]
	~60–150	545			700–850	1200	[5]
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	~60–150	470			700–850	1050* ³	[24]
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–135			525–590	590–790	1100–1200	[25]
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–135			545–620	620–820	1100–1200	[25]
$\text{Ho}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–210			510–590	640–764	1100–1200	[25]
$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–126			520–620	630–800	930* ³	[25]
$\text{Tm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–120			530–610	620–790	907	[25]
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~60–118			520–600	600–775	890* ³	[25]
$\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60–130			520–600	600–760	883	[25]

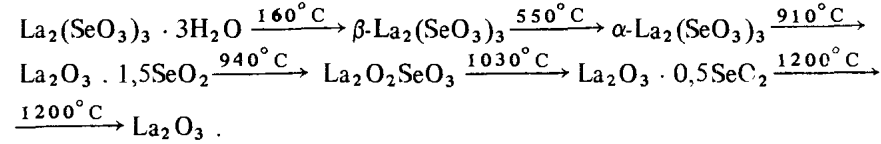
*¹ Значения температуры в большинстве случаев рассчитаны из экспериментальных кривых, представленных в [5, 24, 25]. *² Представлена температура разложения по стадии $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ или $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$. *³ Температура, соответствующая максимальной скорости разложения. Во всех остальных случаях даны температуры практически полного удаления SeO_2 . *⁴ В [5, 13, 25] использованы кристаллические соединения, в [24, 35] — рентгеноаморфные.

аморфных $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Tb} \div \text{Lu}$) вплоть до температуры их разложения характеризует аморфные безводные селениты как достаточно устойчивые при обычных условиях соединения.

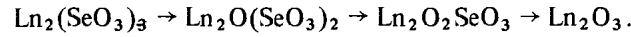
Безводные селениты РЗЭ начинают медленно терять SeO_2 уже при $t \geq 500^\circ\text{C}$, но быстрое их разложение наблюдается выше 700°C . Оно протекает через стадии образования основных селенитов различного состава. У исследователей нет единого мнения о составе образующихся оксоселенитов. Так, по данным [24], аморфный $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ после обезвоживания и кристаллизации $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ выше 500°C постепенно разлагается до Sc_2O_3 . Предположение о существовании промежуточного оксоселенита скандия дает возможность объяснить наличие небольшого плеча у высокотемпературного эндотермического эффекта. Кристаллический селенит скандия разлагается по схеме:



Разложение $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$ и Gd) протекает через стадию образования $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$. Лишь сведения о процессе термолитиза $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ противоречивы. Это можно связать с различающимся гидратным составом и особенностями строения исходных образцов. Кристаллический $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфный $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ разлагаются с образованием только одного промежуточного оксоселенита $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$. Кристаллический $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ разлагается по более сложной схеме, в которой отмечается существование двух кристаллических форм α - и β - $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ [27]:



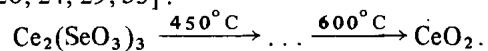
Термическое превращение селенитов Pr, Nd и тяжелых РЗЭ ($\text{Tb} \div \text{Lu}$) протекает через стадии образования двух промежуточных оксоселенитов [13, 25]:



Безводные оксоселениты $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, полученные в результате дегидратации $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $60\text{--}160^\circ\text{C}$ [8, 27], разлагаются с образованием тех же промежуточных оксоселенитов, которые обнаружены при термолитизе $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$.

Полное удаление SeO_2 при образовании Ln_2O_3 после разложения селенитов всех РЗЭ (кроме Ce и Sc) достигается продолжительным прокаливанием оксидов в интервале температур $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Разложение селенитов в восстановительной атмосфере (H_2 и H_2Se) изучено для соединений La и Ce. Термолитиз $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ сопровождается образованием селенидов La_2Se_3 и La_3Se_4 при 600°C [27]. Процесс разложения $\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$ в отличие от селенитов других РЗЭ начинается при более низкой температуре. На воздухе он сопровождается окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} , которое протекает в довольно

узком температурном интервале и заканчивается образованием CeO_2 [20, 24, 29, 35]:



Представленные схемы термоллиза селенитов РЗЭ согласуются с результатами изучения термической устойчивости селенатов, которые разлагаются через образование селенитов и оксоселенитов (см. главу 4).

5.2. Кислые селениты РЗЭ

Получение и растворимость

Для РЗЭ характерно образование кислых ди- и триселенитов состава $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Дигидроселениты получены для всего ряда РЗЭ. Их обычно синтезируют при взаимодействии избытка селенистой кислоты с растворами нитратов (сульфатов, хлоридов) РЗЭ или с суспензиями гидроксида или карбоната. При этом вначале наблюдается образование прозрачных растворов, из которых через некоторое время кристаллизуются кислые селениты [4, 36].

В отличие от других РЗЭ $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не удалось получить из среднего селенита при действии селенистой кислоты. Его получают при взаимодействии свежесажженных $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$ или раствора ScCl_3 с растворами кислых селенитов щелочных металлов [8]. Это связано с тем, что в растворах H_2SeO_3 кислый диселенит существует лишь при невысокой концентрации H_2SeO_3 . Условия синтеза и гидратный состав кислых диселенитов РЗЭ приведены в табл. 5.7.

Тригидроселениты $\text{Ln}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ известны лишь для Sc и легких РЗЭ (La ÷ Nd), причем $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ образуется сравнительно легко при обработке среднего селенита, гидроксида или раствора хлорида Sc избытком H_2SeO_3 и был получен еще в прошлом веке [2], в то время как гидроселенит $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2$ был выделен впервые в 1974 г. [8]. В растворах селенистой кислоты более устойчив триселенит скандия. Монокристаллы $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ были выращены при медленном упаривании азотнокислого раствора скандия, содержащего 65%-ную HNO_3 и 50%-ную H_2SeO_3 , в течение 14 сут или выдерживании смеси $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ и H_2SeO_3 при 160°C в течение 14 сут [38].

Тригидроселениты легких РЗЭ (Pr, Nd) обнаружены в системах $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (> 6 мас.% H_2SeO_3) и $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (≥ 20 мас.% SeO_2). Они также кристаллизуются из растворов среднего, основного селенита или гидроксида РЗЭ в присутствии избытка H_2SeO_3 [4]. Для La и Pr при взаимодействии $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ с избытком H_2SeO_3 ($t = 120 \div 130^\circ\text{C}$) в ампулах было получено соединение $\text{LnH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ с еще большим соотношением Se : Ln, чем у тригидроселенита. Условия получения тригидроселенитов приведены в табл. 5.7.

Образование кислых селенитов другого состава для РЗЭ не характерно. Из водных растворов соединений La удалось выделить кислый селенит с соотношением $\text{La}^{3+} : \text{SeO}_3^{2-} = 1 : 2,5$, который отвечает формуле $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1, 27]. В присутствии уксусной кислоты для

Таблица 5.7

Синтез кислых селенитов РЗЭ

Соединение	Условия синтеза	Литература
1	2	3
$\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Свежесажженный $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{p-p}$ $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2 : \text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 = 8 \div 10$, pH 2,65–2,50, $t = 20^\circ\text{C}$ Водная суспензия $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (1 мМ) + $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2 : \text{Sc}(\text{OH})_3 = 1,5 \div 3,0$, равновесные условия p-p ScCl_3 (0,01 М) + $\text{NaH}(\text{SeO}_3)_2$ (10-кратный избыток), $t \approx 100^\circ\text{C}$; смесь выстаивается 2 сут, осадок промывают водой и сушат на CaCl_2	[8]
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3$ (42,9–128,7 мас.%), $t = 60^\circ\text{C}$ Свежесажженный $\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$, $t = 20^\circ\text{C}$, осадки отмывают водой	[1]
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{YCl}_3 +$ избыток H_2SeO_3 , кристаллизация 14ч–6 сут Твердая фаза в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, концентрация H_2SeO_3 1,7 мас.%, $t = 25^\circ\text{C}$	[4]
$\text{LaH}(\text{SeO}_3)_2$	LaCl_3 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$) + избыток H_2SeO_3 (1200%), медленное упаривание p-ра (85–90°С)	[16,17,28]
$\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) + избыток H_2SeO_3 (200%), выстаивание для получения хорошо образованных кристаллов	[26]
$\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4,5$)	$\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ в p-ре HCl (1 : 1), восстановление перекисью водорода, длительное выдерживание смеси для получения кристаллических гидратов	[26]
$\text{PrH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	PrCl_3 (10%-ный p-p) + H_2SeO_3 (3-кратный избыток), $t = 20^\circ\text{C}$, осадок сушат на воздухе	[30]
$\text{NdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, концентрация SeO_2 ниже 20%, $t = 25^\circ\text{C}$ $\text{NdCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$, $\text{SeO}_2^{2-} : \text{Nd}^{3+} = 1,5 \div 10$, $t = 20^\circ\text{C}$	[4]
$\text{SmH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	[1]
$\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{GdCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	[1]
$\text{ErH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 +$ избыток H_2SeO_3	[1]
$\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ ($\text{Ln} = \text{La}, n = 1,5$; $\text{Ln} = \text{Ce}, n = 0$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, n = 2$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, n = 2,5$)	Суспензия основного карбоната + 25%-ный p-p H_2SeO_3 ; после растворения карбонатов и образования осадка смеси выдерживают 1 сут, осадки промывают холодной водой и сушат над CaCl_2 0,1 М p-p $\text{LnCl}_3 + 1,0$ М p-p H_2SeO_3 , $t = 20^\circ\text{C}$	[36]

Таблица 5.7 (окончание)

1	2	3
$\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}, \text{Y}$	$\text{P-р LnCl}_3 (0,5 \text{ г}/20 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{конц.}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ln}(\text{OH})_3; \text{Ln}(\text{OH})_3 + 2 \text{ M } \text{H}_2\text{SeO}_3, \text{pH} < 2,$ $t = 70 \div 80^\circ \text{C}, \text{смесь выдерживают } 1 \text{ сут},$ $\text{осадок промывают водой, спиртом и}$ эфиром	[37]
$\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$	$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток}),$ $t = 20^\circ \text{C}$ $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3 (10\% \text{-ный р-р}),$ $t = 20 \text{ и } 80-90^\circ \text{C}$ $\text{ScCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток}),$ $t = 20 \text{ и } 80-90^\circ \text{C}$ $\text{ScCl}_3 + \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток})$ $t = 20 \text{ и } 80-90^\circ \text{C}$ $\text{Суспензия } \text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 (2\text{-кратный}$ $\text{избыток}), t = 80 \div 90^\circ \text{C}, \text{непрерывное}$ перемешивание	[2] [6, 8, 13] [38]
	$\text{Твердая фаза в системах: } \text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $(\text{SeO}_3 : \text{Sc} = 200 \div 300, \text{pH } 1,3-1,4; t = 25^\circ \text{C});$ $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O} (> 5,5 \text{ мас.}\% \text{H}_2\text{SeO}_3,$ $t = 25^\circ \text{C});$	[6] [13]
	$\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O} (> 7,5 \text{ мас.}\% \text{H}_2\text{SeO}_3,$ $t = 25^\circ \text{C})$	[8]
$\text{La}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3 (12\% \text{-ный р-р}), \text{мед-}$ $\text{ленное упаривание, соединение отмывают водой}$	[1]
$\text{La}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ $\text{LaCl}_3 + 2-3 \text{ M р-р } \text{H}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток } 200-300\%),$ $\text{медленное упаривание}$	[1]
$\text{Ce}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Основной селенит} + \text{H}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток}), \text{умерен-}$ ный нагрев $\text{P-ры } \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 (\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3) + \text{H}_2\text{SeO}_3 (\text{избыток}$ $500-900\%), \text{pH } 1,5-2, t = 20 \div 60^\circ \text{C}$ $\text{Восстановление селенита Ce(IV) перекисью водо-}$ $\text{рода в кислой среде}$	[1] [27]
$\text{Pr}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$10\% \text{-ная суспензия } \text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 (40\% \text{-ный}$ $\text{р-р, избыток } 800\%)$ $\text{Твердая фаза в системе } \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{при концентрации выше } 6\% \text{H}_2\text{SeO}_3, t = 25^\circ \text{C}$	[39] [4]
$\text{Nd}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Твердая фаза в системе } \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $\text{при концентрации выше } 20 \text{ мас.}\% \text{SeO}_2$	[4]
$\text{LnH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$	$\text{Смесь } 0,1 \text{ г } \text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}, 0,3-0,4 \text{ г } \text{SeO}_2$ $\text{и } 0,5-0,6 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ выдерживали в ампуле при}$ $t = 120 \div 130^\circ \text{C} \text{ в течение } 2-4 \text{ дней}$	[40]

*Соединения выделяются в рентгеноаморфной форме; во всех других случаях диселениты PЗЗ кристаллические.

La и Ce образуются смешанные по аниону соединения: $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16, 27].

Сопоставление данных по диаграммам растворимости приводит к выводу о существовании определенной закономерности в процессах образования кислых селенитов PЗЭ. Взаимный переход средних селенитов в ди- и триселениты зависит от концентрации H_2SeO_3 в растворе: область существования диселенитов тем больше, чем выше порядковый номер PЗЭ, и для Y триселениты не образуются даже при концентрации H_2SeO_3 более 70%. Так же, по-видимому, ведут себя и все тяжелые PЗЭ (Gd \div Lu). Вообще триселенит образуется тем легче, чем меньше порядковый номер PЗЭ. Так, у Pr и Ce доминирующей формой является не диселенит, а триселенит (выше 6%-ной H_2SeO_3). Область существования диселенита здесь мала [4].

Пироселениты скандия и легких PЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{SeO}_2 (\text{Ln}_2\text{Se}_4\text{O}_{11})$ (Ln = La, Nd, Sm) получены методом твердофазного синтеза из оксидов PЗЭ и SeO_2 или дегидратацией кислых селенитов [4, 27].

Строение

Кислые диселениты $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La \div Lu, Y) образуют две изоструктурные группы [36, 37]. В первую входят селениты La и Ce ($n = 0$), во вторую – селениты остальных PЗЭ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, $n = 2$; Ln = Eu, Dy \div Lu, $n = 2,5$). По данным [37], все селениты второй группы кристаллизуются с $n = 2,5$. Кристаллохимические характеристики этих соединений приведены в табл. 5.8 и 5.9 [37]. Параметры элементарных ячеек $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ уменьшаются с ростом атомного номера PЗЭ, причем у соединений Y и Ho они близки. Структуры безводных кислых диселенитов La и Ce существенно отличаются от структур их гидратов. Они кристаллизуются в гексагональной сингонии.

Кислый селенит $\text{PrH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ изоструктурен $\text{LaH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ и относится к моноклинной сингонии, для него решена структу-

Таблица 5.8

Кристаллохимические характеристики $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/I$ или $P2_1/m, Z = 4$) [37]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	V, Å ³
Pr	7,128	6,745	16,771	101,30	790,6
Nd	7,112	6,732	16,798	100,99	789,5
Sm	7,094	6,752	16,715	100,84	786,3
Eu	7,096	6,729	16,753	100,90	785,5
Gd	7,007	6,728	16,711	100,78	785,1
Tb	7,099	6,735	16,706	100,89	784,3
Dy	7,092	6,712	16,739	100,93	782,2
Ho	7,088	6,709	16,695	100,92	779,4
Er	7,087	6,708	16,680	101,12	778,0
Tm	7,092	6,706	16,663	100,98	778,0
Yb	7,090	6,675	16,701	101,03	775,8
Lu	7,089	6,675	16,663	101,10	773,7
Y	7,107	6,706	16,669	101,05	779,7

Т а б л и ц а 5.9

Кристаллохимические характеристики безводных кислых селенитов РЗЭ ($Z = 4$)

Соединение	Сингония	Пр.гр.	a , Å
$\text{PrH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$	Моноклинная	$P2_1/c$	12,933
$\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$	"	Cc	11,130
$\text{La}(\text{HSeO}_3)_3$	Тетрагональная		11,40
$\text{Ce}(\text{HSeO}_3)_3$	"		11,57
$\text{LaH}(\text{SeO}_3)_2$	Гексагональная		10,74
$\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2$	"		10,81

*1Приведено $d_{\text{выч}}$. *2По данным [13].

Т а б л и ц а 5.10

Частота (см^{-1}) в ИК-спектрах кислых диселенитов РЗЭ [36]

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$
$\text{LaH}(\text{SeO}_3)_2$	2380	1218, 1149
$\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2$	2336	1257, 1149
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2380	1218, 1149
$\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2380	1210–1225, 1112–1149
(Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, $n = 2$; Ln = Eu, Dy ÷ Lu, $n = 2,5$)		

ра [40]; к.ч. Pr(III) в этом соединении 9, координационный полиэдр — искаженная моношапочная квадратная антипризма, которая формируется за счет шести диселенитных атомов O и трех атомов O селенитных групп; восемь расстояний Pr—O (до вершин призмы) лежат в пределах 2,401–2,599 Å, а расстояние до атома O "шапки" составляет 2,865 Å. Этот последний атом O — мостиковый в диселенитной группе и, таким образом, координирован к трем атомам одновременно (2Se в Se_2O_5 и 1Pr). Такой тридентатный O в диселенитах наблюдается впервые. Одна диселенитная группа координируется четырьмя атомами Pr(III), за счет чего образуются двойные слои (рис. 5.3, а). Два из пяти атомов кислорода Se_2O_5 координированы одним атомом Pr, два другие — двумя различными атомами Pr, а пятый атом O связан с двумя атомами Pr одновременно. Атомы Pr расположены на двух плоскостях, параллельных плоскости bc , в результате чего образуются двойные слои, связанные тридентатными атомами кислорода диселенитных групп. Эти двойные слои могут также рассматриваться как пары координационных полиэдров, сочлененных по ребрам и соединенных в слои ионами Se^{4+} . Слоевая структура упрочнена цепями, в которых в качестве мостика участвует одна из двух неэквивалентных селенитных групп. Другая селенитная группа является монодентатной (рис. 5.3, б). В селенитных группах для атомов O, участвующих в координации Pr^{3+} , длина связи Se—O (1,624–1,656 Å) заметно короче, чем для некоординированных ато-

b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	$d_{\text{изм}}$, г/см ³	Литература
7,334	10,811	91,68	1025,0	4,12*1	[40]
9,506	7,598	97,59	796,9	3,44*2	[38, 41]
	7,3			3,52	[27]
	7,41			3,86	[27]
	7,10			3,85	[27]
	7,23			4,23	[27]

$\nu(\text{Se=O})$	$\nu_s(\text{Se-O})$	$\nu_{as}(\text{Se-O})$	$\nu_s(\text{Se-O})$	$\nu_{as}(\text{Se-O})$
826	799	757	668	660
830		754	668	
847	823	761	699	680
840–844	813–822	749–761	699–706	670–675

мов (1,766–1,805 Å); это объясняется образованием водородных связей во втором случае.

Образование двух изоструктурных групп в ряду диселенитов РЗЭ $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подтверждается методом ИК-спектроскопии. Для $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2$ (Ln = La, Ce) в ИК-спектрах характерно отсутствие полос поглощения воды и значительные сдвиги частот, соответствующих колебаниям селенит-ионов по сравнению с H_2SeO_3 . Для $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr ÷ Lu, Y, $n = 2$ и $2,5$) эти сдвиги невелики (табл. 5.10) и проявляются характерные для колебаний H_2O частоты: 1650 и 3000–3600 см^{-1} [36].

Наличие гидратной воды и кислых протонов в составе $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ четко подтверждается методом ПМР ($r_{\text{H-H}} = 2,35$ и $1,61$ Å). Особенностью кислого диселенита Sc является делокализация протона. Предположение о его принадлежности обеим селенитным группам сделано на основании анализа полос поглощения, характерных для HSeO_3^- , которые в ИК-спектре $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ либо проявляются очень слабо (1190 и 1220 см^{-1}), либо вовсе отсутствуют (600 см^{-1}). Характеристические частоты SeO_3^{2-} - и HSeO_3^- -групп с ослабленной связью протона проявляются в области 270–1220 см^{-1} . По типу спектра можно заключить, что симметрия групп SeO_3 понижена, они структурно неэквивалентны, и образуются сильные водородные связи ($\nu(\text{OH}) = 2400 \div 3350$ см^{-1}) [31]. По строению кислые ди- и триселениты Sc существенно различаются между собой.

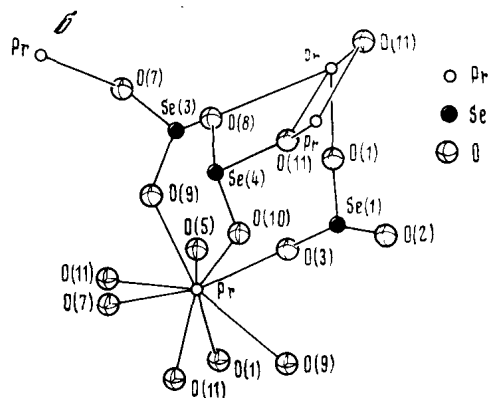
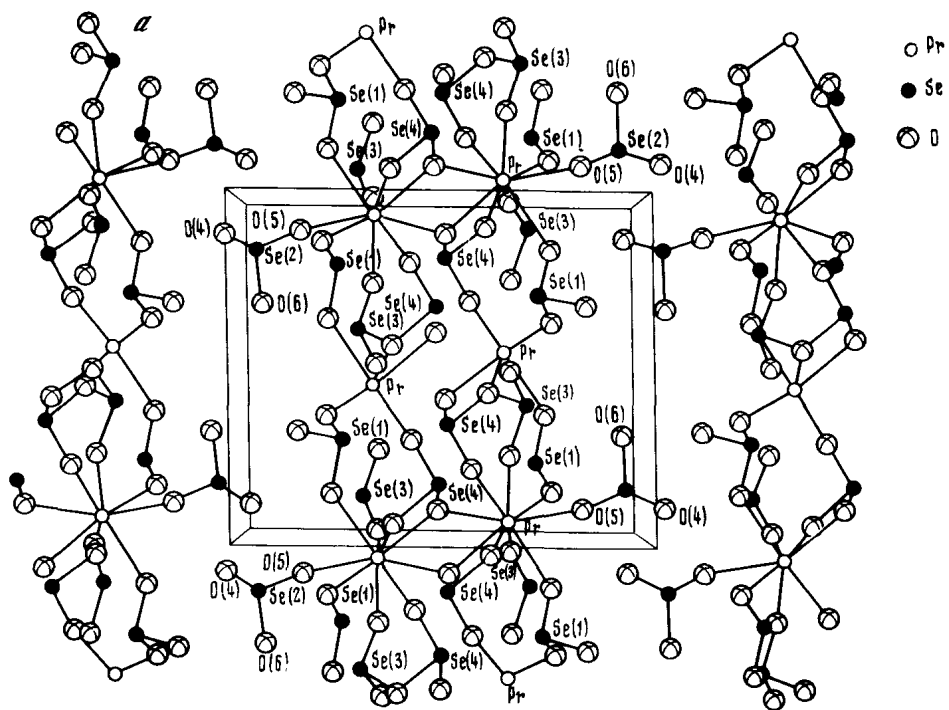


Рис. 5.3. Вид двухслойной структуры $\text{PrH}_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ вдоль оси b (очерчена элементарная ячейка) (а) и схема связей в этой структуре (б)

Сведения о строении триселенитов РЗЭ также крайне скудны (см. табл. 5.9). Решена структура только $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$, который относится к моноклинной сингонии [38]. В этой структуре дискретные октаэдры ScO_6 связаны в трехмерный каркас SeO_3 -группами, представляющими собой тригональную пирамиду с атомом Se в вершине и тремя атомами O в основании, два из которых связаны со Sc октаэдра ScO_6 , а один — с атомом водорода. Среднее расстояние Se—O (1,672 Å) короче среднего расстояния Se—OH (1,773 Å). Атом Sc октаэдрически окружен атомами O от шести селенитных групп. Октаэдр ScO_6 тетрагонально искажен. Расстояние

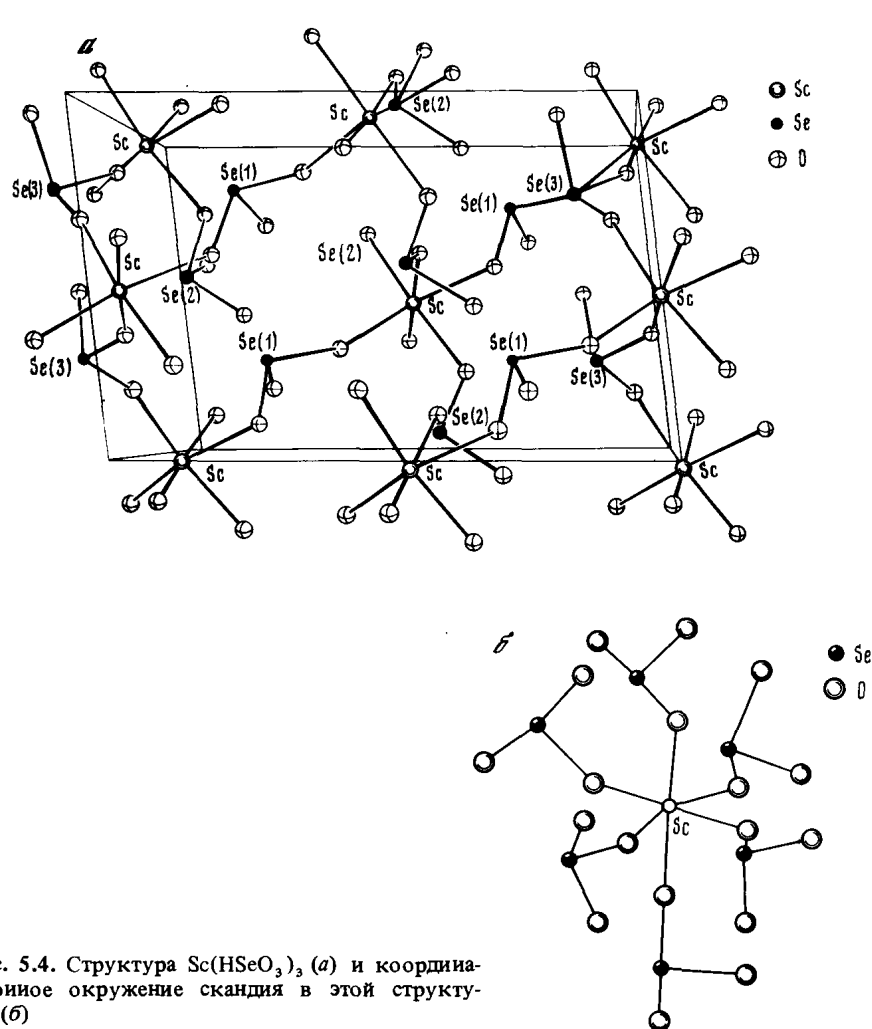


Рис. 5.4. Структура $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ (а) и координационное окружение скандия в этой структуре (б)

Sc—O 2,040–2,158 Å; среднее расстояние Sc—O 2,10 Å. Структура триселенита и координационное окружение Sc приведено на рис. 5.4. Однотипность протонов и принадлежность их кислото аниону HSeO_3^- установлены методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Характеристические частоты HSeO_3^- проявляются в области 275–1265 cm^{-1} . Их симметрия понижена, выявлено существование в структуре разнотипных HSeO_3^- -групп и наличие водородных связей [31].

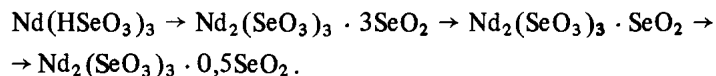
Для $\text{Sc}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$ характерно наличие мостика $\text{O}_2\text{Se}-\text{O}-\text{SeO}_2$. Его существование в структуре четко выявляется методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр этого соединения характеризуется следующим набором частот: 270, 293, 308, 330 ($\nu_4(\text{O}-\text{Se}-\text{O})$), 360, 385 ($\nu_2(\text{O}-\text{Se}-\text{O})$), 435, 450 ($\nu_{as}(\text{Se}-\text{O}-\text{Se})$), 525 ($\nu(\text{Sc}-\text{O})$), 575–660 ($\nu_s(\text{Se}-\text{O}-\text{Se})$), 790–940 ($\nu(\text{SeO}_2)(\text{Se}_2\text{O}_5)$) [31].

Термическое разложение кислых селенитов РЗЭ на воздухе и в инертной атмосфере протекает по общей схеме: дегидратация, ступенчатое удаление селенистого ангидрида с образованием в итоге среднего селенита, дальнейшее разложение которого обсуждено ранее (табл. 5.11 и 5.12). Кристаллизационная вода у кислых селенитов легких РЗЭ, образуя достаточно прочные водородные связи, удаляется при более высокой температуре по сравнению со средними селенитами. Температура дегидратации диселенитов заметно понижается к концу ряда РЗЭ (для $\text{LuH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ она составляет $60\text{--}130^\circ\text{C}$).

Разложение кислого аниона с выделением H_2O протекает при $260\text{--}360^\circ\text{C}$. Для диселенитов легких РЗЭ (до Gd) и триселенитов РЗЭ всего ряда этот процесс сопровождается образованием пироселенитов состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot x\text{SeO}_2$ ($x = 3$, Ln = La, Pr, Nd; $x = 1$, Ln = La, Pr, Nd, Sm; $x = 0,5$, Ln = Nd) [4, 28, 30, 39].

Диселениты тяжелых РЗЭ начиная с Gd разлагаются без образования промежуточных пироселенитов, вероятно, через стадии образования $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ по обычной схеме разложения средних селенитов. Температуры основных стадий разложения кислых диселенитов приведены в табл. 5.11. Следует отметить, что температура разложения кислых селенитов до средних и затем до соответствующих оксидов заметно возрастает по ряду легких РЗЭ с увеличением ионного радиуса.

Процесс термолитиза триселенитов La, Pr, Nd характеризуется образованием пироселенита $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{SeO}_2$, который далее в случае соединений La и Pr переходит в пироселенит $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{SeO}_2$ и средний селенит $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$, при этом предварительно отщепляются две и одна молекулы SeO_2 (табл. 5.12) [4, 39]. Следует отметить, что разложение триселенита Nd протекает по несколько иной схеме:



Последний превращается сразу в $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$, минуя стадию среднего селенита. В [4] при разложении триселенита Pr образование пироселенитов вообще не установлено.

Термическое разложение кислых селенитов Sc имеет свои особенности. Выделение воды при нагревании $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ протекает в две стадии при $t = 170 \div 270^\circ\text{C}$ с образованием вначале $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{SeO}_2$. Отщепление SeO_2 с образованием $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ осуществляется в одну стадию. Диселенит скандия термически более устойчив, чем триселенит: он обезвоживается при $200\text{--}240^\circ\text{C}$ до $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2$. Разложение $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2$ протекает без образования среднего селенита до $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (300°C). Последним промежуточным продуктом при разложении ди- и триселенитов Sc является $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$, который превращается в оксид при $700\text{--}790^\circ\text{C}$. Окончательное удаление Se достигается при 1100°C (см. табл. 5.11 и 5.12).

Кислые селениты Ce при нагревании ведут себя аналогично среднему: вначале отщепляется гидратная вода, а затем происходит сложный процесс разложения с удалением воды, SeO_2 и одновременным окислением

Таблица 5.11

Характеристика процесса и температуры ($^\circ\text{C}$) термического разложения кислых диселенитов РЗЭ

Соединение	Обезвоживание	$2\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot x\text{SeO}_2$	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot x\text{SeO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$	$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$	Литература
$\text{LaH}(\text{SeO}_3)_2$		$260(x=1)$	500	940	1200	[28]
$\text{CeH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$150\text{--}250$			$250\text{--}600^{*1}$		[27, 29, 36]
$\text{PrH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$130\text{--}250$	$360\text{--}370(x=1)$	$550\text{--}565$	$860\text{--}920$	1100	[30]
$\text{NdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	170	$230\text{--}350(x=0,5)$	535	830		[4]
$\text{SmH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$170\text{--}180$	$365(x=1)$	520		860	[4]
$\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	195	$365\text{--}410$			855	[4]
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{*2}$	$120\text{--}200$	$480\text{--}540$		$640\text{--}760$	$900\text{--}1000$	[36]
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}^{*2}$	$70\text{--}160$	$480\text{--}540$		$660\text{--}800$	$860\text{--}1000$	[36]
$\text{YH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$186\text{--}240$	$440\text{--}495$		$780\text{--}845$	1000	[4]
$\text{LuH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$60\text{--}130$	$500\text{--}580$		$640\text{--}700$	$790\text{--}960$	[36]
$\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$200, 240^{*3}$		$300; 580\text{--}630^{*4}$		$720\text{--}740$	[8]

*¹ Конечный продукт CeO_2 . *² Значения температур и стадии процессов определены по кривым ТГ [36]. *³ Отщепление по полмолекуле воды при 200 и 240°C . *⁴ Температуры образования $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (300°C) и $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ (630°C).

Таблица 5.12

Характеристика процесса и температуры (°C) термического разложения кислых триселенитов РЗЭ

Соединение	Обезводные	$2Ln(HSeO_3)_3 \rightarrow Ln_2(SeO_3)_3 \cdot 3SeO_2$	$Ln_2(SeO_3)_3 \cdot 3SeO_2 \rightarrow Ln_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2$	$Ln_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2 \rightarrow Ln_2(SeO_3)_3$	$Ln_2(SeO_3)_3 \rightarrow Ln_2O_2SeO_3$	$Ln_2O_2SeO_3 \rightarrow Ln_2O_3$	Литература
$La(HSeO_3)_3 \cdot H_2O$	160–210	260	360–400	500(α)	910*1 940*2	1200	[27, 28]
$Pr(HSeO_3)_3 \cdot 2H_2O$	145	175–530	880				[4]
$Pr(HSeO_3)_3 \cdot 2H_2O$	170	300	460	600	940		[39]
$Nd(HSeO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$	50–260	360	540*4		860	1200	[4]
$Sc(HSeO_3)_3$	170–190*5 250–270	480–520			580–610	790	[13]

*1 $La_2O_3 \cdot 1,5SeO_2$; *2 $La_2O_3 \cdot SeO_2$; *3 $La_2O_3 \cdot 0,5SeO_2$; *4 Разложение до $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 0,5SeO_2$; *5 $2Sc(HSeO_3)_3 \rightarrow Sc_2(SeO_3)_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 1,5H_2O$; *6 $2Sc(HSeO_3)_3 \rightarrow Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 0,5SeO_2$; *7 $860^\circ C \rightarrow Nd_2O_2SeO_3 \cdot *5 \cdot 2Sc(HSeO_3)_3$; *8 $170-190^\circ C$

$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Конечным продуктом разложения является CeO_2 [20, 27, 36].

Процесс разложения кислых селенитов в восстановительной атмосфере полностью отличается от их разложения в окислительной и инертной атмосфере. Разложение $LnH(SeO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ ($Ln = Pr \div Lu, Y$) было изучено в атмосфере H_2 и CO (скорость пропускания $5 \text{ дм}^3/\text{ч}$) в интервале температур $325-1400^\circ C$ в основном на примере $YH(SeO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$; для остальных РЗЭ — до $800^\circ C$ в H_2 [37]. Безводное соединение, как обычно, получается при $180-200^\circ C$. Реакции разложения начинаются при $420-430^\circ C$ (H_2) и $520-530^\circ C$ (CO), в атмосфере водорода их скорость выше. В обоих случаях экзотермические реакции разложения протекают в две стадии. Продуктами окончательного разложения являются оксоселениды $Ln_4O_4Se_3$, образующиеся для всего исследованного ряда РЗЭ, кроме Eu , соединения которого в восстановительной атмосфере превращаются в $EuSe$. Сопоставление с результатами, полученными для селенатов [42], показывает, что восстановление селенитов идет глубже (до $Ln_4O_4Se_3$), чем в случае селенатов, которые восстанавливаются до Ln_2O_2Se . Однако, по данным [17], образование оксоселенидов состава Ln_2O_2Se наблюдалось и в процессе восстановления кислых диселенитов $La \div Sm$ в токе водорода при $600-1000^\circ C$. Восстановление кислых селенитов РЗЭ до селенидов $LnSe_n$ ($n = 1,95 \div 2,04$ для La, Pr и $n = 1,80 \div 1,87$ для Ce, Gd) достигается в среде H_2 с H_2Se при $\sim 600^\circ C$ [17, 27].

5.3. Термодинамические свойства селенитов РЗЭ

Сведения о термодинамике селенитов РЗЭ крайне ограничены. Термодинамические свойства соединений $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Sc$ изучены методом калориметрии (растворение при $298K$); определены энтальпии растворения средних селенитов и некоторых гидратированных соединений в водных растворах HCl [18, 23, 26, 27, 30, 33, 39, 43–46]. На основании полученных величин рассчитаны стандартные энтальпии образования соединений, приведенных в табл. 5.13. Из данных по произведению растворимости средних селенитов $Ln_2(SeO_3)_3$ [33] были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования селенитов La, Ce, Pr, Nd и Sm и стандартные энтропии (табл. 5.14).

Энтальпия необратимого полиморфного превращения $La_2(SeO_3)_3 (\beta \rightarrow \alpha)$ по результатам измерений энтальпий растворения обеих фаз в растворах HCl $\Delta H_{2,9,8} (\beta \rightarrow \alpha) = 5,02 \pm 0,44$ ккал/моль [27]. Теплоты гидратации некоторых аморфных и кристаллических селенитов La, Ce и Pr , рассчитанные из энтальпий растворения соответ-

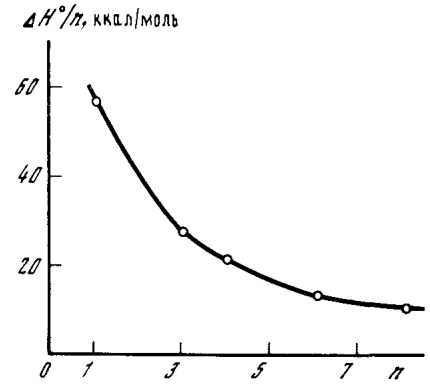


Рис. 5.5. Зависимость энтальпии присоединения SeO_2 ($\Delta H/n$) от количества молей SeO_2 (n)

Энтальпии растворения, образования и гидратообразования средних селенитов РЗЭ (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}, 298$	$-\Delta H_f^{\circ}, 298$	$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}, 298$	Литература
$\alpha\text{-La}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	22,05±0,44	678,4±1,3		[27]
$\beta\text{-La}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	17,03±0,42	683,3±1,3	5,02±0,44* ²	[27, 45]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (к)	20,54±0,17	748,2±1,3	3,5±0,4	[27]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	19,4±0,1	885,9±1,3		[27]
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	7,25±0,07	1236,2	8,8	[18]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	10,46±0,24	683,3		[45]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к)	14,66±0,37	884,0	4,2±0,4	[27]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (к)	12,7±0,5	1159,3		[27]
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	-9,07±0,08* ¹	1371,7	7,5	[21]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	17,20±0,27	677,8	-83,6	[45]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	-9,0±0,2* ¹	1032,1		[22]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	14,85±0,15	679,1		[45]
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)		1231,5		[21]
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	-7,15±0,10* ¹	1027,8		[44]
$\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_3$ (к)	17,0±0,2	682,9		[15]
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	5,53±0,08* ¹	1019,5		[44]
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (аморф.)	15,58±0,11	1336,9		[15]

*¹ Энтальпия осаждения. *² Энтальпия полиморфного перехода.

Таблица 5.14

Стандартные энергии Гиббса образования и энтропии $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ [44]

Ln	ПР	$-\Delta G_f^{\circ}, 298$, ккал/моль	$S^{\circ}, 298$, э.е.
La	$(3\pm 0,9) \cdot 10^{-29}$	651,9	150,6
Ce	$(4\pm 0,8) \cdot 10^{-29}$	647,7	142,3
Pr	$(2,4\pm 1,2) \cdot 10^{-32}$	679,2	138,6
Nd	$(1,5\pm 0,9) \cdot 10^{-28}$	641,2	150,3
Sm	$(3,0\pm 0,7) \cdot 10^{-33}$	644,0	126,5

ствующих гидратов и безводных соединений, приведены в табл. 5.13.

С использованием величин энтальпий растворения определены энтальпии присоединения SeO_2 к Ln_2O_3 . Энтальпии присоединения в селенитах $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ монотонно убывают по ряду $\text{La} \rightarrow \text{Sm}, \text{Y}$, что свидетельствует об уменьшении экзотермичности взаимодействия Ln_2O_3 с SeO_2 в том же ряду. Для селенитов с общим катионом и разным содержанием SeO_2 наблюдается уменьшение экзотермичности с увеличением содержания SeO_2 . Установлена [43] корреляция между энтальпиями образования селенитов Pr и количеством молей SeO_2 (рис. 5.5). Такая зависимость,

Таблица 5.15

Энтальпии растворения, образования и гидратообразования кислот и основных селенитов РЗЭ (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}, 298$	$-\Delta H_f^{\circ}, 298$	$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}, 298$	Литература
$\text{Pr}(\text{HSeO}_3)_3$ (к)	2,62±0,02	524±1,0		[39]
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ (к)	44,48±0,32	543,4±0,8		[26]
$\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ (к)	9,70±0,15	734,5±1,1		[39]
$\text{Pr}_6\text{Se}_8\text{O}_{25}$ (к)	41,79±0,73	1982,4±1,8		[26]
$\text{Pr}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	-6,72±0,12	670,0±1,0	4,1±0,1	[39]
$\text{Pr}_2\text{Se}_6\text{O}_{15}$ (к)	10,50±0,11	837,9±1,3		[39]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ (к)	14,04±0,13	798,4±1,1	4,3±0,2	[39]
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к)	2,26±0,04	1156,3±1,1	12,0±0,2	[39]
$\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ (к)		735,1		
$\text{La}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ (к)		576,8		
$\text{La}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$ (к)		558,8		
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ (к)		803,8		

вероятно, типична для селенитов всего ряда РЗЭ. Энтальпия гидролиза селенита в соответствии с реакцией $\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pr}(\text{HSeO}_3)_3 + \text{Pr}(\text{OH})_3$ $\Delta H_{298(\text{гидр})}^{\circ} = 10,52 \pm 0,08$ ккал/моль.

Энтальпии образования кислот и основного селенита Pr рассчитаны из энтальпий их растворения в водных растворах HCl, которые определены методом калориметрии при 298K. С использованием принципа аддитивности и с учетом незначительных различий между энтальпиями образования средних селенитов La, Ce и Pr оценена энтальпия образования кислот и основных селенитов La и Ce (табл. 5.15).

5.4. Двойные селениты РЗЭ

Двойные селениты РЗЭ известны сравнительно недавно. Они получены для ряда РЗЭ, причем более характерны для тяжелых РЗЭ начиная с Gd. Комплексы такого состава с анионами XO_3^{2-} типичны для РЗЭ, особенно скандия. Как известно, они получены с CO_3^{2-} и SO_3^{2-} -лигандами. Проявляя аналогию в составе и некоторых особенностях координации XO_3^{2-} -групп и H_2O , комплексные селениты РЗЭ существенно отличаются по физико-химическим характеристикам.

Были получены следующие комплексные селениты РЗЭ: $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li} \div \text{Cs}, \text{NH}_4^+$); $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, n = 2; 2,5$); $\text{NaLn}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, n = 3; 2,5$); $\text{KLn}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$).

Соединение $\text{NaY}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделено при взаимодействии растворов YCl_3 и Na_2SeO_3 [25]. Все двойные селениты РЗЭ, за исключением Sc, получены из гидроксидов, которые осаждали из раствора соответствующего хлорида действием концентрированного раствора щелочи или NH_3 . К полученной водной суспензии гидроксидов, нагретой до 80°C, медленно

добавляли H_2SeO_3 до pH 7. Образовавшийся аморфный осадок через несколько дней под маточным раствором становился кристаллическим [47]. Двойные селениты $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) были получены при взаимодействии соединений скандия с селенит-анионами в водных растворах [48]. При этом в качестве исходных реагентов использовались солянокислые или карбонатные растворы, в которых Sc находился либо в форме катиона, либо входил в состав анионного карбонатного комплекса.

При использовании солянокислых растворов осадителями служили $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Состав осадков, выделяющихся в системах $\text{ScCl}_3\text{--MH}_3(\text{SeO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ существенно зависит от соотношения исходных компонентов и pH среды. Оптимальное молярное соотношение $\text{ScCl}_3:\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$ составляет 1:5, pH 2,0. Рекомендуется в подкисленный раствор ScCl_3 вводить $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и затем добавлением MOH и M_2CO_3 регулировать pH. Реакционную смесь нагревают в течение 1 ч при 80–90°C и выдерживают 2 сут при комнатной температуре. Полученный осадок промывают водой, спиртом и сушат на воздухе. Двойные селениты образуются в слабокислых средах (pH > 2), при повышении кислотности выделяется $\text{ScH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что только в системе с соединениями калия состав осадка в широком интервале pH (2–7) соответствовал формуле $\text{KSc}(\text{SeO}_3)_2$. Для остальных щелочных металлов соединения близкого к этому состава образуются при более высоких pH (6–8) и отмечается следующая особенность: соединение с Rb содержит избыток SeO_3 -анионов ($\text{Rb}^+:\text{Sc}^{3+}:\text{SeO}_3^{2-} = 0,91:1:2,33$), а для Li, Na, NH_4 и Cs содержание M^+ и SeO_3^{2-} меньше теоретического (в соединении Cs, кроме того, соотношение $\text{Sc}^{3+}:\text{SeO}_3^{2-} = 1:2$).

При использовании карбонатных растворов Sc, которые были получены добавлением 0,2М раствора ScCl_3 или твердого $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворы 0,01–0,05 М M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) до насыщения, осаждение двойных селенитов проводили селенистой кислотой. Ее вводили до прекращения выделения CO_2 , затем реакционную смесь нагревали 1–2 ч при 80–90°C. Необходимая величина pH создавалась добавлением MOH или M_2CO_3 . После проведения реакции смесь выдерживалась при комнатной температуре 2–3 сут. Осадки, промытые водой, спиртом и высушенные на воздухе, соответствовали формуле $\text{MH}_x\text{Sc}(\text{SeO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и всегда содержали избыток SeO_2 по сравнению с двойными селенитами состава $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл. 5.16).

Соединение лития с соотношением $\text{Li}:\text{Sc}:\text{SeO}_3:\text{H}_2\text{O} = 0,85:1,0:2,1:2,6$ было получено взаимодействием 15%-ного раствора селенита лития (pH 4,0) с раствором ScCl_3 ($\text{ScCl}_3:\text{Li}_2\text{SeO}_3 = 1:40$) при комнатной температуре. По этой же методике выделены двойные селениты со всеми другими щелочными металлами и аммонием. По составу они близки к препаратам, которые осаждали из карбонатных растворов. Избыточное количество селенитных ионов не удавалось удалить при промывании водой.

Комплексные селениты $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2$ удалось получить лишь для K, Rb и Cs при обезвоживании и удалении избытка HSeO_3^- -групп в процессе термического разложения $\text{MH}_x\text{Sc}(\text{SeO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (250, 350–550°C) [49].

Все известные двойные селениты PЗЭ выделены в кристаллическом

Таблица 5.16

Состав двойных селенитов скандия типа $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M	pH	Молярное соотношение $\text{M}:\text{Sc}:\text{SeO}_3:\text{H}_2\text{O}$			
		M	Sc	SeO_3	H_2O
Na	4,0–5,7	0,85–0,91	1,00	2,26–2,24	2,1–1,9
K	2,5–3,4	1,02–0,94	1,00	2,21–2,20	0,6
NH_4	3,5–4,7	0,85–0,91	1,00	2,40–2,55	1,1–0,9
Rb	3,4–3,7	0,95–0,81	1,00	2,78–2,73	0,6–0,65
Cs	2,5–4,8	0,62–1,28	1,00	2,42–2,51	1,9–1,8

состоянии. По данным рентгенофазового анализа эти соединения, за исключением соединений Sc и Y, образуют четыре изоморфные серии, в которые группируются следующим образом: $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$); $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$); $\text{NaLn}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$); $\text{KLn}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) [47]. Соединения Sc низкосимметричны и неизоструктурны между собой [49]. Состояние гидратной воды в них (за исключением литиевого производного) характеризуется величиной $r_{\text{H--H}} = 1,63 \div 1,74 \text{ \AA}$, для комплекса лития $r_{\text{H--H}} = 1,55$ и $1,74 \text{ \AA}$. Избыток SeO_3 -анионов в структуре двойных селенитов Sc по данным ПМР и ИК-спектроскопии присутствует в виде кислых анионных групп HSeO_3^- , для которых характерны частоты 600, 970, 1130–1210 cm^{-1} . Вода в соединениях разнотипна, она участвует в образовании структуры и имеет цеолитную природу; значительную роль играют водородные связи. Только в структуре соединения с натрием SeO_3 -группы существенно не искажаются и сохраняют симметрию C_{3v} . У соединений с Li и K ИК-спектры однотипны, наблюдается понижение симметрии SeO_3 -групп до C_s ; для комплексов с Rb, Cs и NH_4 расщепление вырожденных колебаний $\nu_3(E)$ и $\nu_4(E)$ имеет более сложный характер, видимо, связанный с повышенным содержанием SeO_3 -групп. Судя по результатам термического анализа, избыточные группы SeO_3 не участвуют в образовании прочных координационных связей со скандием.

Понижение симметрии SeO_3 -групп до C_s выявлено и для всех исследованных двойных селенитов PЗЭ с Na, K и NH_4 . Их ИК-спектры однотипны. В табл. 5.17 в качестве примера представлены наборы частот колебаний двойных селенитов на примере соединений Gd и Sc. Следует учитывать, что в области поглощения, характерной для ν_1 и ν_3 , могут проявляться обертоны и составные частоты.

Растворимость двойных селенитов в воде изучалась только для производных Sc. Следует отметить, что все двойные селениты Sc, за исключением комплекса с K, в воде в значительной степени подвергаются гидролизу, а соединения Cs полностью разлагаются. В связи с этим оценка растворимости характеризует лишь содержание Sc в водном растворе. Ее величина достигает постоянного значения после 10 сут и при 20°C имеет примерно порядок 10^{-3} М для всех $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li} \neq \text{Cs}, \text{NH}_4$); в частности, для $\text{KSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ она составляет $3,5 \cdot 10^{-3}$ М [48].

По термической устойчивости комплексные селениты Sc отличаются

Таблица 5.17

Частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах комплексных селенитов скандия и гадолиния

Соединение	ν_4 (O-Se-O)	ν_2 (O-Se-O)	ν (Ln-O)	ν_3 (O-Se-O)	ν_1 (Se-O)	δ (H ₂ O)	ν OH (H ₂ O)
	Na _{0,9} ScH _{0,5} (SeO ₃) _{2,2} · H ₂ O	320	405	490	760	865	1650
KSc(SeO ₃) ₂ · H ₂ O	310 320	420	510	730	890	1640	2400 3400
KGd(SeO ₃) ₂ · 2H ₂ O*1	360 385 340 370	475 450 490	410*2	810 660 710 775	830 890	1615	2400 3400

*1 Спектр снят в интервале 2000–250 см⁻¹. *2 Ориентировочное отнесение.

Таблица 5.18

Характеристика термического разложения двойных селенитов Sc с Li, Na и K, содержащих избыток SeO₃²⁻-анионов

Соединение	Удаление H ₂ O, °C	Обезвоживание и удаление избытка SeO ₂ [*] , °C	Разложение, °C	Состав твердого остатка
Li _{0,9} ScH _{0,3} (SeO ₃) _{2,1} · 2,6H ₂ O	140–180 (–2H ₂ O)	430–450 (–0,7H ₂ O; –0,1SeO ₂)	660–665 (–1,5SeO ₂)	Sc ₂ O ₃ , Li ₂ SeO ₃
Na _{0,9} ScH _{0,5} (SeO ₃) _{2,2} · 1,9H ₂ O	100–120 (–1H ₂ O)	360–420 (–1,1H ₂ O; –0,2SeO ₂)	620–680 (–1,5SeO ₂)	Sc ₂ O ₃ , Na ₂ SeO ₃ , Na ₂ SeO ₄
K _{0,9} ScH _{0,1} (SeO ₃) _{2,2} · 0,6H ₂ O	110 (–~0,2H ₂ O)	420 (–0,6H ₂ O; –0,2SeO ₂)	630–705 (–1,5SeO ₂)	Sc ₂ O ₃ , K ₂ SeO ₄

*Продукты разложения M_{0,9}ScH_{0,1}(SeO₃)₂ содержат 2,2; 2,7 и 0,1 мас.% Se⁰ соответственно в соединениях Li, Na, K.

Таблица 5.19

Характеристика процесса термического разложения кислых селенитов Sc с Rb и Cs

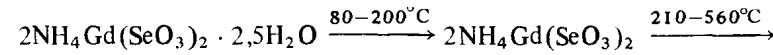
Соединение	Обезвоживание, °C	Удаление OH и избытка SeO ₂ , °C		Разложение, °C	Состав твердого остатка
		I	II		
Rb _{0,8} ScH _{1,6} (SeO ₃) _{2,7} · H ₂ O	210–230 (–1H ₂ O)	340–390 (–0,5H ₂ O; –0,5SeO ₂)	550–670 (–0,3H ₂ O; –0,2SeO ₂)	600–680 (–0,5SeO ₂)	Sc ₂ O ₃ , Rb ₂ SeO ₃ , Rb ₂ SeO ₄
CsScH _{1,2} (SeO ₃) _{2,6} · H ₂ O	150–190 (–1H ₂ O)	240–290 (–0,1SeO ₂)	330–350 (–0,5H ₂ O; –0,5SeO ₂)	600–690 (–1,5SeO ₂)	Sc ₂ O ₃ , Cs ₂ SeO ₄

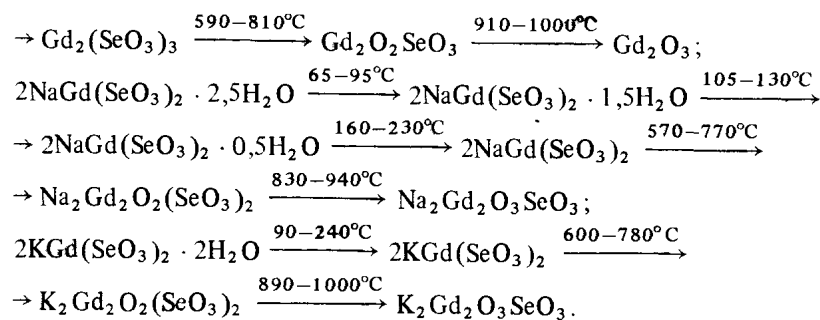
Примечание. Скорость нагрева 5–10 град/мин.

от аналогичных соединений других РЗЭ. Комплекс KSc(SeO₃)₂ · H₂O вначале обезвоживается в одну стадию (~250°C), а затем разлагается до Sc₂O₃ и K₂SeO₄ (630–705°C). Комплексные селениты Sc, содержащие некоторый избыток SeO₃²⁻-анионов, по типу процесса термического разложения делятся на две группы. Соединения с Li, Na и K обезвоживаются с образованием комплексов типа M_{0,9}ScH_{0,1}(SeO₃)₂, а затем разлагаются до Sc₂O₃ и M₂SeO₃ и M₂SeO₄. Характер обезвоживания и степень окисления SeO₃²⁻-аниона зависит от природы щелочного металла (табл. 5.18).

Двойные селениты Sc с Rb и Cs, как правило, содержащие некоторый избыток селенит-ионов, разлагаются по несколько другой схеме. Дегидратация протекает в одну стадию, затем в две стадии удаляется избыток SeO₂ и выше 600°C соединения полностью разлагаются. Температуры основных стадий термических превращений этих соединений приведены в табл. 5.19. Следует отметить, что удаление избыточного количества HSeO₃⁻-групп протекает при более низкой температуре (200–450°C) по сравнению с разложением безводного ScH(SeO₃)₂ (~600°C). По термическому поведению комплексные селениты Sc проявляют сходство с аналогичными соединениями Ga и отличаются от двойных селенитов всех РЗЭ.

Представленные в литературе изоморфные группы комплексных селенитов РЗЭ с NH₄, Na, K при нагревании ведут себя сходно, и для них характерно образование оксоселенитных фаз. При разложении этих соединений с Na и K образуются две промежуточные фазы: M₂Ln₂O₂(SeO₃)₂ и M₂Ln₂O₃(SeO₃). При этом удалении воды у производных с K протекает в одну стадию, у соединений с Na H₂O выделяется ступенчато и при более низких температурах. Для соединений с NH₄ схема процесса термолитиза существенно отличается, их разложение сопровождается образованием среднего и оксоселенита РЗЭ состава Ln₂O₂SeO₃. Ниже в качестве примера приведены схемы разложения соединений Gd с NH₄, Na и K [47]:





Отмечается, что $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с комплексами Sm и Gd отличается большей термической устойчивостью.

5.5. Применение

Селениты РЗЭ используются для синтеза селенидов, находящихся широкое применение в качестве полупроводниковых материалов, исходных веществ для изготовления люминофоров и в инфракрасной технике. Метод получения селенидов путем восстановления селенитов РЗЭ имеет те преимущества, что протекает при относительно низкой температуре, более направленно и быстро. Состав продуктов восстановления можно варьировать, меняя состав восстановительной смеси газов. Получающийся продукт имеет высокую степень чистоты [17, 27, 37].

Малая растворимость селенитов РЗЭ нашла применение в аналитической практике для определения РЗЭ гравиметрическим, кондуктометрическим или потенциометрическим методами. Кондуктометрический метод титрования $\text{La} \div \text{Sm}$ в водно-спиртовой среде дает возможность определить содержание Ln^{3+} в растворах с концентрацией $10^{-2}-10^{-4}$ М; ошибка определения 0,5–1% [9–12]. Гравиметрический метод особенно удобен для определения содержания Се (III) и Се (IV), так как прокаливание селенитов для превращения в весовую форму Ln_2O_3 для других РЗЭ требует более высокой температуры (1100–1200°C). Ошибка гравиметрического определения составляет 0,3–0,34% [50, 51].

Малая растворимость селенитов используется также для разделения небольших количеств селена и ртути с помощью гидроксида лантана [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. L. etc.: Longmans, 1947. Vol. 10. 958 p.
2. Nilson L.F. Diselenite $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3$. – Berichte, 1880, Bd. 13, S. 1447.
3. Espil R.L. Sur quelques nouveaux selenites anhydres. – C.r. Acad. sci., 1911, t. 152, p. 378.
4. Савченко Г.С., Тананаев И.В., Володина А.Н. Исследование процесса образования, состава и термических свойств селенитов некоторых редкоземельных элементов и иттрия. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, с. 1097–1107.
5. Giesbrecht E., Perrier M., Wendlandt W.W. Thermal decomposition of the selenites of some rare earth elements. – Ann. Acad. brasil. cienc., 1962, vol. 34, p. 37–43.
6. Знаменская А.С., Комиссарова Л.Н., Спицын В.И. Изучение условий образования селенитов скандия в водных растворах. – Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 1828–1832.

7. Батырева В.А., Козик В.В., Серебренников В.В. и др. – В кн.: Синтезы соединений редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1983, ч. 1, с. 69–70.
8. Комиссарова Л.Н., Знаменская А.С. Об условиях образования и некоторых свойствах основного и кислого селенитов скандия. – Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 295–301.
9. Prasad S., Garg V. Conductometric determination of lanthanum as the normal selenite. – J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 11, p. 72–74.
10. Prasad S., Kumar S. An electrometric study on the quantitative precipitation of cerium(III) as normal selenite. – J. Ind. Chem. Soc., 1963, vol. 40, p. 445–450.
11. Prasad S., Garg V. Conductometric determination of praseodymium as normal selenite. – J. and Proc. Inst. Chemists (India), 1966, vol. 38, p. 14–17.
12. Prasad S., Garg V. An electrometric study on the quantitative precipitation of samarium as normal selenite. – Ind. J. Appl. Chem., 1966, vol. 29, p. 30–32.
13. Знаменская А.С., Комиссарова Л.Н. Синтез и некоторые свойства среднего и кислого селенитов скандия $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$. – Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 873–879.
14. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1959. Т. 1, 518 с.
15. Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Энтальпия образования селенитов скандия и иттрия. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, с. 921–924.
16. Марковский Л.Я., Сафина Р.А. Изучение состава и термической устойчивости селенистокислых солей лантана. – Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, с. 693–697.
17. Марковский Л.Я., Соболева М.С., Сапожников Ю.А. О получении селенидов редкоземельных элементов методом восстановления селенитов. – Журн. прикл. химии, 1965, т. 38, с. 717–720.
18. Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Теплота образования селенита лантана. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 775–777.
19. Петров К.И., Головин Ю.М., Варфоломеев М.Б., Ременник Э.М. Исследование ИК-спектров селенитов РЗЭ. – Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 385–387.
20. Марковский Л.Я., Сафина Р.А. О термической стойкости селенистокислых солей четырех- и трехвалентного церия. – Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, с. 2537–2540.
21. Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Теплоты образования селенитов церия и неодима. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1967, т. 3, с. 1511–1513.
22. Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Теплота образования селенита празеодима. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 778–780.
23. Смолякова К.Э., Серебренников В.В. Энтальпии образования селенитов некоторых РЗЭ. – В кн.: Реакционная способность веществ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978, с. 12–14.
24. Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х. Термическое разложение селенитов РЗЭ, скандия и иттрия. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, с. 3–12.
25. Giesbrecht E., Gioiito I. Thermal decomposition of the selenites of some rare earth elements. II. Yttrium, cerium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium selenites. – Ann. Acad. brasil. cienc., 1967, vol. 39, p. 233–239.
26. Майер А.И., Солдатова Т.А., Карапетьянц М.Х. Термические свойства основного селенита празеодима. – Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1969, вып. 62, с. 39–42.
27. Сафина Р.А. Изучение фазового состава, термической стойкости и некоторых физико-химических свойств селенистокислых солей лантана и церия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ГИПХ, 1969. 17 с.
28. Марковский Л.Я., Сафина Р.А. О фазовом составе и термической стойкости селенитов лантана. – В кн.: Химия и технология люминофоров. Л.: Химия, 1968, с. 109–117. (Тр. ГИПХ; Вып. 60).
29. Марковский Л.Я., Сафина Р.А. О селенитах церия. – В кн.: Химия и технология люминофоров. Л.: Химия, 1968, с. 118–126. (Тр. ГИПХ; Вып. 60).
30. Майер А.И., Солдатова Т.А., Карапетьянц М.Х. Термические свойства $\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т. 5, с. 1712–1716.

ОКСОТЕЛЛУРИДЫ, ТЕЛЛУРИТЫ И ТЕЛЛУРАТЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Теллулаты и теллуриды РЗЭ — относительно новые классы неорганических веществ. Вся информация о них вплоть до 1962 г. сводилась к единичным разрозненным сообщениям о получении новых продуктов при взаимодействии растворов солей церия и иттербия с производными оксида теллура или при окислении оксотеллуридов РЗЭ без должной идентификации и изучения таких препаратов [1, с. 81–96; 2, 3]. Лишь позднее начались систематические исследования как методов синтеза, так и физико-химических свойств теллуридов и теллулатов РЗЭ. Несколько раньше началось изучение оксотеллуридов этих металлов.

К настоящему времени в системах Ln—Te—O обнаружены следующие кристаллические фазы (рис. 6.1): монооксотеллуриды с общей формулой $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$; теллуриды $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, CeTe_2O_6 ; теллулаты $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$, Ln_2TeO_6 и $\text{Ln}_3\text{TeO}_{12}$. Имеются предварительные сведения о существовании соединений типа $\text{Dy}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$. Указанные соединения характерны практически для всего ряда РЗЭ. Несколько выпадают лишь церий и празеодим, для которых часто не удается получить соединения, выделенные для других членов ряда.

В целом теллулаты и теллуриды РЗЭ пока охарактеризованы далеко не полно. Однако даже имеющиеся данные свидетельствуют о том, что эти вещества могут найти весьма широкое и разнообразное практическое применение.

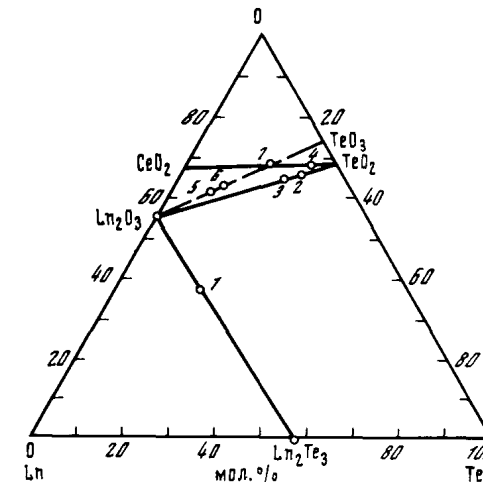


Рис. 6.1. Составы кристаллических фаз в системе Ln—Te—O

1 — $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$; 2 — $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$; 3 — $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$; 4 — CeTe_2O_6 ; 5 — $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$; 6 — Ln_2TeO_6 ; 7 — $\text{Ln}_3\text{TeO}_{12}$

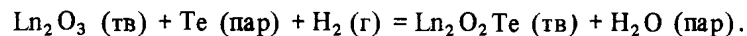
31. Знаменская А.С., Комиссарова Л.Н., Петров К.И. О селенитах скандия. — Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1180–1186.
32. Серебрянников В.В., Попова В.Г. Зависимость между порядковым номером и растворимостью селенитов редкоземельных элементов. — Изв. вузов. Физика, 1958, № 1, с. 173–174.
33. Александрович А.М., Серебрянников В.В. Растворимость и ПР селенитов и сульфитов РЗЭ. — Труды Том. ун-т. Сер. химия, 1962, т. 154, с. 105–109.
34. Чухланцев В.Г., Томашевский Г.Р. Растворимость селенитов некоторых металлов. — Журн. аналит. химии, 1957, т. 12, с. 296–301.
35. Супоницкий Ю.Л., Майер А.И., Карапетьянц М.Х. Термическое разложение селенитов церия, празеодима, неодима. — Труды/МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1967, вып. 54, с. 27–29.
36. Giesbrecht E., Vicentini G., Barbieri L. Complex selenites of rare earth elements. — Ann. Acad. brasil. cienc., 1968, vol. 40, p. 453–459.
37. Immonen E., Koskenlinna M., Niinistö L., Pakkanen T. Rare earth hydrogen selenites: Crystal data and thermal decomposition in reducing atmospheres. — Finn. Chem. Lett., 1976, vol. 3, p. 67–70.
38. Valkonen J., Leskelä M. Scandium hydrogenselenite. — Acta crystallogr. B, 1978, vol. 34, p. 1323–1326.
39. Карапетьянц М.Х., Майер А.И., Солдатова Т.А. Энтальпии образования некоторых селенитов празеодима. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1970, т. 6, с. 1118–1122.
40. Koskenlinna M., Valkonen J. The crystal structure of $\text{PrH}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_7)$, a compound with selenite and diselenite groups. — Acta chem. scand. A, 1977, vol. 31, p. 457–460.
41. Valkonen J. Structural studies on scandium compounds formed by selenium oxoacids. — Ann. Acad. Sci. Fenn. A, 1979, vol. 188, p. 1–36.
42. Белик Н.П., Серебрянников В.В. Исследование взаимодействия селенатов редкоземельных элементов с окисью углерода. — Труды/Том. ун-т. Сер. химия, 1971, т. 204, с. 109–111.
43. Солдатова Т.А. Сравнительное изучение физико-химических свойств селенитов, карбоната, сульфита и теллурида празеодима: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1969.
44. Супоницкий Ю.Л. Исследование некоторых физико-химических свойств селенитов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Sc и Y: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1967.
45. Энтальпия образования кристаллических селенитов лантана, празеодима и неодима/А.И. Майер, Ю.Л. Супоницкий, М.Х. Карапетьянц/Ред. Журн. физ. химии. М., 1971. 5 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 27.05.71, № 2968–71 Деп.
46. Сафина Р.А., Морозова М.П., Марковский Л.Я. Теплоты образования селенитов лантана и церия (III). — В кн.: Химия и технология люминофоров. Л.: Химия, 1974, с. 93–97. (Тр. ГИПХ).
47. Erämetsä O., Pakkanen T., Niinistö L. Double selenites of certain lanthanoids with ammonium, potassium and sodium. — Suomen kem. B, 1973, vol. 46, p. 330–333.
48. Знаменская А.С., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М. О комплексных селенитах скандия. — Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2124–2129.
49. Знаменская А.С., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М. Исследование процесса термолиты и строение двойных селенитов скандия и щелочных металлов. — Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 2980–2986.
50. Ripan R., Vitelaru L. Utilizarea acidului selenic la dozele ceriului trivalent. — Stud. Univ. Bades-Bolyai. Ser. chem., 1959, N 2, p. 111–114; Цит. по: РЖХИМ, 1961, 12Д85.
51. Agarwal R.P., Ghosh S.K. Emploi de l'anhydride selenieux pour le dosage de differents metaux. — Chim. anal., 1966, t. 48, N 10, p. 555–558.
52. Плотников В.И., Новиков В.П., Кочетков В.Л., Грибова Э.Г. Разделение небольших количеств селена и ртути с помощью гидроокиси лантана. — Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 944–945.

6.1. Оксотеллуриды РЗЭ

Методы синтеза

Для всех РЗЭ известен пока лишь один тип оксотеллуридов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$. Эти соединения получают взаимодействием Ln_2O_3 (CeO_2) непосредственно с теллуром или соответствующими теллуридами при нагревании.

Реакцию с элементарным теллуром обычно ведут в токе водорода при $t = 500 \div 1000^\circ\text{C}$. Исходные реагенты загружаются в разные контейнеры, которые размещаются в трубчатом реакторе так, что контейнер с теллуром оказывается непосредственно перед местом впуска водорода. Водород обеспечивает перенос паров теллура к оксидам РЗЭ (или их смесям с оксидом теллура) и является непосредственным участником химического процесса, сущность которого может быть выражена следующей схемой:



Таким образом получают оксотеллуриды легких РЗЭ ($\text{La} \div \text{Dy}$) [3–6]. Оксиды более тяжелых РЗЭ реагируют по данной схеме лишь частично даже при длительном прокаливании [3]. Для $\text{Ho} \div \text{Lu}$ оксотеллуриды получают при спекании в эвакуированных ампулах спрессованных смесей соответствующих оксидов и теллуридов при 1200°C [7].

Кристаллохимическая характеристика

Оксотеллуриды $\text{La} \div \text{Dy}$ являются изоморфными соединениями с тетрагональной элементарной ячейкой, параметры которой линейно меняются с изменением ионного радиуса Ln^{3+} , но при этом сохраняется постоянство отношения c/a (табл. 6.1), равное $3,15 \pm 0,01$ [5] или $2,11 \pm 0,01$ [3]. Их структура (пр. гр. $I4/m$) может быть представлена как последовательность слоев $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ и Te^{2-} , перпендикулярных оси c . Слои Ln_2O_2 состоят из тетраэдров LnO_4 , соединенных четырьмя общими ребрами [6].

Начиная с гольмия, величина ионного радиуса Ln^{3+} становится столь малой, что большой ион теллура уже невозможно разместить в решетке без структурной перестройки [3, 7]. Поэтому у оксотеллуридов $\text{Ho} \div \text{Lu}$ наблюдается ромбическое искажение элементарной ячейки, так что $a_{\text{ромб}} \approx 2a_{\text{тетр}}$; $b_{\text{ромб}} \approx a_{\text{тетр}}$; $c_{\text{ромб}} \approx 2c_{\text{тетр}}$ (см. табл. 6.1) [7]¹.

Термическая устойчивость и химические свойства

Оксотеллуриды РЗЭ, за исключением $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$, при обычных условиях устойчивы. При прокаливании в вакууме (900°C) они разлагаются с выделением элементарного теллура [8]. На воздухе вначале ($450\text{--}800^\circ\text{C}$) они окисляются (если нет поверхностной пленки оксида металла, препятствующей такому процессу), затем ($\sim 950^\circ\text{C}$) разлагаются на окси-

¹ В граничном случае (для оксотеллурида гольмия) при длительном отжиге ($t = 800 \div 900^\circ\text{C}$) отмечен фазовый переход в тетрагональную модификацию, характерную для легких РЗЭ, с параметрами элементарной ячейки $a = 3,925 \text{ \AA}$; $c = 12,38 \text{ \AA}$; $c/a = 3,158$ [7].

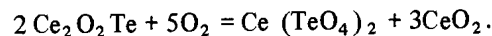
Таблица 6.1

Кристаллохимические характеристики оксотеллуридов РЗЭ

Соединение	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$d_{\text{изм}}, \text{ г/см}^3$	Цвет	Литература
$\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$	4,108		8,687		Грязно-зеленый	[3]
	4,12		13,10	6,36		[5]
				6,47		[8]
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$	4,073		8,576		Фиолетово-коричневый	[3]
	4,09		12,92	6,64		[5]
				6,54		[8]
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$	4,056		8,533		Светло-зеленый	[3]
	4,06		12,83	6,74		[5]
				6,84		[8]
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$	4,023		8,519		Темно-зеленый	[3]
	4,03		12,77	6,98		[5,8]
						[3]
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{Te}$	3,987		8,424		"	[3]
	4,00		12,61	7,6		[5,8]
						[3]
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Te}$	3,965		8,362		Каштановый	[3]
	3,98		12,57			[5,8]
						[3]
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Te}$	3,951		8,342		Коричневый	[3]
	3,96		12,54			[5,8]
						[3]
$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{Te}$	3,916		8,260		Темно-каштановый	[3]
	3,92		12,38			[5,8]
						[3,7]
$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,74	4,08	25,86	7,96		[3,7]
$\text{Er}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,65	4,05	25,59			[3,7]
$\text{Tm}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,62	4,04	25,45			[3,7]
$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,58	4,01	25,36			[3,7]
$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,56	4,01	25,22			[3,7]
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{Te}$	7,72	4,09	25,73	5,39		[3,7]

ды Ln_2O_3 и TeO_2 [3, 8]. Если последний этап высокотемпературной обработки ($600\text{--}950^\circ\text{C}$) проводится в водородной атмосфере, то происходит восстановление продуктов окисления до исходных оксотеллуридов РЗЭ [3].

Соединение $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$ медленно окисляется на воздухе уже при обычной температуре, при $t \approx 170^\circ\text{C}$ процесс значительно ускоряется, но уже при 550°C начинается диссоциация продуктов с образованием оксидов церия и теллура [4, 8]. Окисление $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$, согласно [4], протекает по схеме



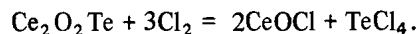
Однако подобное толкование сущности процесса представляется необоснованным. Величина прироста веса образца, ожидаемая в соответствии с этим уравнением, не согласуется с наблюдаемой экспериментально ($\sim 10,2\%$) [4], и до сих пор нет аргументированного подтверждения существования теллулата церия такого состава.

Зависимость прироста веса образцов от температуры при окислении

остальных $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ характеризуется двумя ступенями: 450–480 и 750–800°C [3]. На основании этого факта предполагается, что в первом случае образуются теллуриды РЗЭ Ln_2TeO_5 , а во втором – теллуриды Ln_2TeO_6 [3]².

Оксотеллуриды $\text{Ho}\div\text{Lu}$ нерастворимы в воде и минеральных кислотах [7]. Не действуют концентрированные кислоты и щелочи и на $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$, который может быть переведен в раствор только кипячением в царской водке, а при сплавлении с КОН образует K_2Te и CeO_2 [4]. Оксотеллуриды $\text{La}\div\text{Dy}$ также не взаимодействуют с концентрированными щелочами даже при кипячении, но реагируют медленно с концентрированной соляной и достаточно энергично – с концентрированной азотной кислотами [5, 8].

В атмосфере хлора $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$ воспламеняется. Сущность процесса может быть выражена следующим уравнением [4]:



Аналогично протекает реакция с бромом и иодом [4]. При длительном кипячении в воде $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$ окисляется, а под действием металлического алюминия при $t = 1275\div 1350^\circ\text{C}$ частично восстанавливается с образованием сплава AlCe [4].

Физические свойства

Оксотеллуриды $\text{La}\div\text{Dy}$ изменяют свой цвет от грязно-зеленого до темно-каштанового (см. табл. 6.1) [5], а оксотеллуриды $\text{Ho}\div\text{Lu}$ в мелкодисперсном виде представляют собой черные порошки, в виде монокристаллов – бесцветные прозрачные пластинки [7].

Таблица 6.2

Физические свойства некоторых $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ [8]

Соединение	ТКР · 10 ⁶ , град ⁻¹	C_p , Дж/(град · моль)	T_D , К	$T_{пл}$, К
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$	9,95	130,45	351	2000
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$	12,1	131,63	322	1690
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{Te}$	13,1	175,81	358	1580

Коэффициенты теплового расширения (ТКР) $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ для $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ (измеренные на спрессованных образцах пористостью 25–40%), оцененные с их помощью температуры плавления ($t_{пл} = 7,24 \cdot 10^2/\text{ТКР}$), температуры Дебая (T_D) и рассчитанные по правилу аддитивности теплоемкости (C_p) представлены в табл. 6.2. Удельное сопротивление этих соединений составляет $10^6\text{--}10^7 \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}$ [8].

² Позднее рентгенографически было показано, что составы $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$ (см. раздел 6.2) являются двухфазными. Индивидуальность теллуридов Ln_2TeO_6 получила рентгенографическое подтверждение (см. раздел 6.3).

Таблица 6.3

Магнитные характеристики парамагнитных $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ [9]

Соединение	$\# A_f$, см ³ /ат	Параметр Кюри C_A , см ³ · град/ат	ΔT , К	Параметр Вейсса θ	T_{max} , К	$\mu_{эф}$, μ_B
$\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$	46,26	0,135	340–600	+48	594	0,329
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$	1980	0,664			408	2,31
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$	7120	1,57	100–140		138	3,54
		2,27	180–380	–146	381	4,20
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$	5162	1,61	88–190	–38	188	3,59
		1,82	290–470	–146	473	3,82
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{Te}$	1310	0,534	88–450	+415	451	1,90

Оксотеллуриды $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ ($\text{Ln} = \text{La}\div\text{Nd}, \text{Sm}$) являются сильными парамагнетиками (табл. 6.3), подчиняющимися в определенных температурных интервалах закону Кюри–Вейсса [8, 9]. Существование парамагнитных свойств у $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$ вместо ожидаемых диамагнитных связывается с наличием примесей (~0,3%) парамагнитных редкоземельных ионов [9].

6.2. Теллуриды РЗЭ

Методы синтеза

Соединения с общей формулой $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ получают длительным отжигом (10–300 ч) спрессованной стехиометрической смеси соответствующих оксидов при $t = 700\div 950^\circ\text{C}$ в атмосфере азота [10, 11]. Аналогично синтезируют и смешанные теллуриды $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{2-x}\text{Te}_4\text{O}_{11}$, в состав которых входят два (или более различных РЗЭ [12]). Из теллуридов $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, таким путем легко образуются лишь производные La и Nd ; в других случаях реакция идет очень медленно [10]. Наиболее удобным способом получения таких веществ является осаждение их из водного раствора нитрата соответствующего РЗЭ теллуридом натрия [13–18]. Оптимальное соотношение концентраций реагирующих ионов в растворе $[\text{TeO}_3^{2-}] : [\text{Ln}^{3+}] = 1,5$. Существенно, что при достаточно широком варьировании этого соотношения (0–3,5) не наблюдается образование соединений $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [15]. Продукты реакции выделяются в виде рентгеноаморфной массы состава $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4\div 6$). Отжиг при 800°C приводит к дегидратации и кристаллизации безводного теллурида [10, 15].

Этим методом выделены теллуриды практически всех РЗЭ за исключением Ce и Pr [10, 13–16]. При осаждении теллурида церия в описанных условиях протекает окисление Ce(III) до Ce(IV) [13]. Фаза состава $\text{Dy}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$ получена твердофазным взаимодействием Dy_2O_3 и TeO_2 при 800°C . Однако как повышение температуры до 850°C , так и замена диспрозия другим РЗЭ приводит к усложнению фазового состава препарата [10]. Соединение CeTe_2O_6 получают длительным отжигом (20–96 ч)

на воздухе при $t = 600\div 650^\circ\text{C}$ смеси CeO_2 и TeO_2 , содержащей либо стехиометрические количества компонентов, либо избыток диоксида теллура [19, 20]³.

Кристаллохимическая характеристика

Соединения $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ представляют собой изоморфную серию и принадлежат к моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$ или Cc) [10]. Первая более вероятна, так как исследование пирозлектрических свойств не показало отсутствия в их структуре центра инверсии. Параметры элементарной ячейки монотонно меняются в ряду $\text{La}\div\text{Lu}$ (табл. 6.4); $Z = 4$.

Таблица 6.4

Кристаллохимические характеристики $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [10]

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β , град	$V, \text{Å}^3$	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,80	5,278	16,42	105,92	1066,5	6,01
$\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}^*$	12,60	5,216	16,27	106,00	1028,4	6,30
$\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,56	5,174	16,19	106,00	1011,2	6,48
$\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,50	5,163	16,14	106,02	1001,2	6,57
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,46	5,142	16,09	106,08	991,1	6,71
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,40	5,120	16,04	106,08	978,7	6,86
$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,37	5,105	16,00	106,12	971,0	6,95
$\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,37	5,100	15,99	106,12	968,8	5,92
$\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,35	5,089	15,97	106,14	964,4	7,03
$\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,29	5,073	15,94	106,10	955,2	7,12
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,26	5,069	15,92	106,15	950,6	7,21
$\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	12,26	5,058	15,90	106,18	946,6	7,27

* Для $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ приведена величина $d_{\text{изм}}$.

Теллуриды $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ могут быть разбиты на три структурные группы в зависимости от размера иона РЗЭ: 1) La, Nd ; 2) $\text{Sm}\div\text{Er}, \text{Y}$; 3) $\text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ [10]. Имеется информация о существовании у этих соединений полиморфных превращений [16]. Теллурид $\text{Dy}_4\text{Te}_3\text{O}_{12}$, полученный отжигом оксидов при 800°C , кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 10,95 \text{ Å}$ [10]. После нагревания до 850°C наряду с линиями кубической модификации на рентгенограмме появляются и другие рефлексы. Для теллуридов остальных РЗЭ кубическая модификация в чистом виде не выделена.

Теллурид CeTe_2O_6 имеет кубическую решетку искаженного флюорита с новым типом сверхструктуры, не характерным для фаз, образующихся в системах MO_2-TeO_2 . Параметр такой элементарной ячейки ($a = 21,261 \text{ Å}$) в 4 раза превышает аналогичный параметр для структуры флюорита [19].

³ Первоначально этому соединению была ошибочно приписана формула CeTe_3O_8 [20].

Область прозрачности соединений $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ лежит в интервале $0,325-6 \text{ мкм}$ [10], у $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ она простирается до 10 мкм , а коэффициент преломления изменяется в пределах $1,98-2,05$ [21]. Кристаллы $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ обладают высоким двулучепреломлением и характеризуются шириной запрещенной зоны $\Delta E \approx 4 \text{ эВ}$ [21].

Оба семейства теллуридов РЗЭ при комнатной температуре имеют величины $\epsilon = 15\div 20$, типичные для непирозлектрических диэлектриков [10, 21]. Изменение диэлектрических свойств $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ с температурой представлено ниже [10].

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$
25	14,399	4,9	4,01
80	14,566	4	3,24
100	14,692	4,1	1,26

Время затухания люминесценции Nd^{3+} в кристалле $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ $\tau = 72 \text{ мкс}$ [10].

Термическая устойчивость и химические свойства

Все теллуриды РЗЭ стабильны на воздухе вплоть до 700°C [10, 13, 14, 20]. При дальнейшем нагревании протекает окисление теллура $\text{Te(IV)} \rightarrow \text{Te(VI)}$, причем скорость этого процесса существенно больше у соединений, богатых Ln_2O_3 . Соединения $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ наиболее устойчивы; их бурное окисление с одновременным улетучиванием TeO_2 наблюдается лишь при достижении ими $t_{\text{пл}} (> 980^\circ\text{C})$ [10, 11].

Все рассматриваемые соединения нерастворимы в воде. Теллуриды $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ легко растворяются в соляной и азотной кислотах, но устойчивы к действию щелочей, эфира, спирта, ацетона [13, 15]. В то же время CeTe_2O_6 индифферентен к разбавленной соляной кислоте, но растворим в концентрированных щелочах [20]. Кристаллические $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ могут растворяться в расплаве оптического стекла на основе оксида свинца (тяжелые флинт) [21].

Фазовые диаграммы в настоящее время известны лишь для систем $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ (рис. 6.2) в узком интервале концентраций ($80-100 \text{ мол.}\% \text{ TeO}_2$) [11].

Соединение $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ плавится при $t = 1260\pm 50^\circ\text{C}$. Эвтектика со стороны TeO_2 отвечает составу $2,5 \text{ мол.}\% \text{ Er}_2\text{O}_3$ и имеет температуру 720°C . Эвтектика между $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и TeO_2 лежит при 720°C и соответствует составу $1,5 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$. Термические эффекты при 860°C интерпретировать пока не удалось [11].

Существование твердых растворов на основе исходных компонентов экспериментально не исследовалось. Однако по данным ЭПР при введении небольшого количества ($\sim 0,3\%$) Gd_2O_3 в монокристалл TeO_2 ионы Gd^{3+} занимают в решетке позиции теллура [22]. Поэтому можно ожидать существования заметной области гомогенности со стороны TeO_2 .

В отожженных образцах состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ присутствует Ln_2O_3 [10], что опровергает мнение [3] о существовании индивидуальной фазы

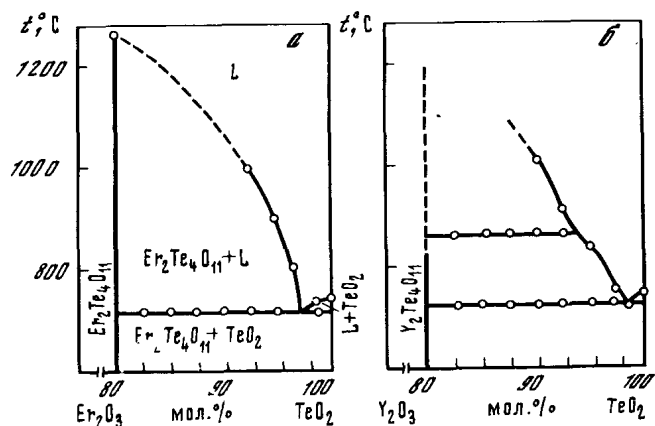


Рис. 6.2. Диаграмма конденсированных состояний систем $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ (а) и $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ (б) [11]

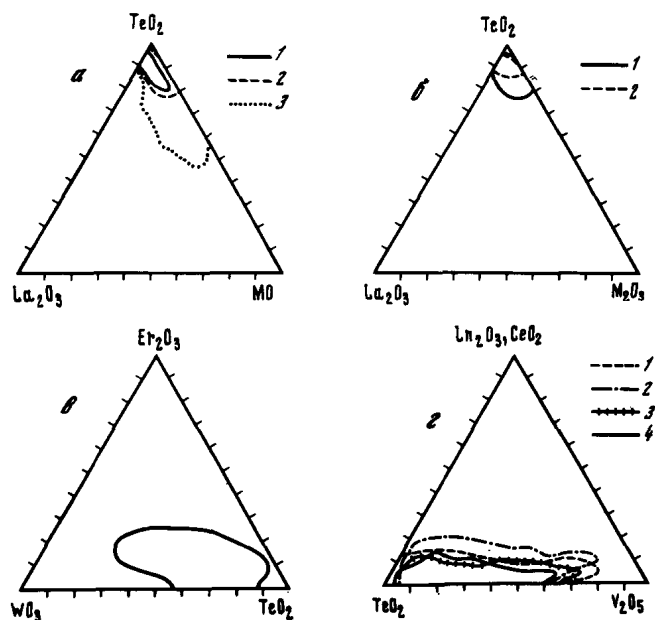


Рис. 6.3. Области стеклования в системах $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{MO}$ ($\text{M} = \text{Cd}(1), \text{Pb}(2), \text{Zn}(3)$) (а), $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}(1), \text{In}(2)$) (б) [28], $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ [51] (в) и $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CeO}_2$ (2) и $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}(1), \text{Pr}(3), \text{Nd}(4)$) [23] (г)

Ln_2TeO_5 . В то же время Ln_2O_3 не обнаружен в отожженных ($\sim 800^\circ\text{C}$) образцах состава $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$ [10]. Точный фазовый состав на участке концентраций $\text{Ln}_2\text{TeO}_5-\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ остается проблематичным.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ при резкой закалке расплавов наблюдается их стеклование в узком интервале концентраций (табл. 6.5), который не охватывает области существования соединений [23–26, 27, с. 194–200].

Таблица 6.5

Область стеклования в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$

Граница, мол.% La_2O_3		$d_{\text{изм}}$, г/см ³	Показатель преломления	Число Аббе	Литература
нижняя	верхняя				
2,0	14,0				[23]
4,5	9,5				[24, 25]
4,0	9,9	$\frac{5,662}{5,707}$	$\frac{2,1596}{2,1082}$	$\frac{17,6}{19,5}$	[26]

Примечание. Свойства приведены для нижней (в числителе) и верхней (в знаменателе) границ стеклования.

Таблица 6.6

Спектроскопические свойства Nd^{3+} в теллуритных стеклах при 295 К [31]

Состав стекла		λ_{max} , нм	$\sigma \cdot 10^{-20}$, см ²	λ_{max} , нм	$\sigma \cdot 10^{-20}$, см ²	τ , мкс
Оксид M_xO_y	Концентрация, мол.%					
Li_2O	20	1062	4,6	1336	1,2	170
Na_2O	20	1062	4,9			177
K_2O	20	1061	5,1	1336	1,3	
Rb_2O	20	1061	4,7	1335	1,2	
K_2O	10	1061	5,0	1337	1,3	
Cs_2O	10	1061	4,5	1336	1,1	
BaO	17	1063	4,7	1338	1,2	175
ZnO	31	1062	4,1			181
P_2O_5	30	1054	3,1	1325		
	22	1056	3,2	1327	0,88	240
	11	1058	3,7			200
Nb_2O_5	11	1062	3,1	1338	0,90	

Примечание. Концентрация $\text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 1$ мол.%.

При введении какого-либо третьего оксида границы этой области в концентрационном треугольнике соответствующей системы определяются способностью к стеклообразованию пары вводимый оксид–диоксид теллура [28] и сужаются при замене лантана на празеодим и неодим (рис. 6.3) [23].

Теллуритные стекла характеризуются высокой однородностью по химическому составу локальных микрообластей, причем тип ближайшего окружения редкоземельных ионов в аморфной матрице аналогичен координации в кристалле [22, 29]. Такие трехкомпонентные стеклообразные материалы обладают интересными люминесцентными свойствами. Большие вероятности излучательных переходов в теллуритных стеклах обусловлены высокими показателями преломления и низкой энергией фононов в

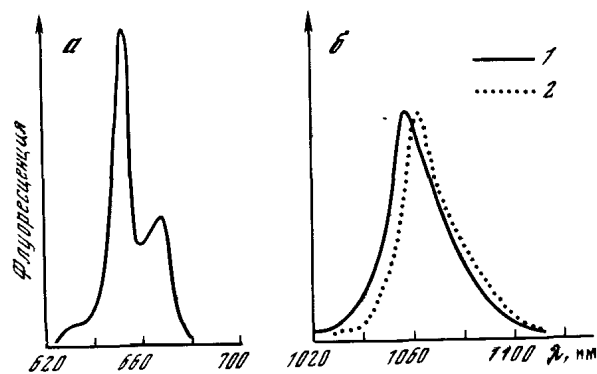


Рис. 6.4. Спектр флуоресценции Tm^{3+} в стекле $3Na_2O \cdot 7TeO_2$ [52] (а) и Nd^{3+} в стекле $77TeO_2 \cdot 22P_2O_5$ (1) и $79TeO_2 \cdot 20K_2O$ (2) [31] (б)

стеклоносителе [30, 31]. Типичные спектры флуоресценции Tm^{3+} и Nd^{3+} в теллуридном стекле показаны на рис. 6.4, а некоторые характеристики люминесценции в различных теллуридных стеклах приведены в табл. 6.6.

6.3. Теллулаты

Методы синтеза

В настоящее время известны теллулаты следующих составов: Ln_2TeO_6 , Ln_6TeO_{12} , $Ln_2Te_3O_{12}$ [32–35]. Получены также кристаллогидраты производных церия $Ce_2O_3 \cdot 2TeO_3 \cdot 10H_2O$ и $CeO_2 \cdot TeO_3 \cdot 4,5H_2O$ [36].

Соединения Ln_6TeO_{12} ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Sc$ и Y) синтезируют прокаливанием в кислороде смеси Ln_2O_3 и TeO_2 при $900^\circ C$, а затем при $1100^\circ C$ [32]. Таким образом могут быть получены и соединения типа Ln_2TeO_6 . При этом в качестве исходных компонентов используются Ln_2O_3 и ортотеллуровая кислота [33]. Отжиг ведется последовательно при $800, 900$ и $1000^\circ C$ с промежуточными гомогенизациями. Чтобы избежать окисления Pt_2O_3 и Tb_2O_3 , процесс начинают вести на воздухе в открытом тигле при $500^\circ C$, а затем проводят описанную выше температурную обработку на воздухе в закрытом тигле. Подобная модификация процесса оказывается достаточной для предотвращения перехода Pt и Tb в четырехвалентное состояние.

Теллулаты Ln_2TeO_6 могут быть получены и из растворов по гидротермальной методике [34]. Процесс осуществляется в автоклаве с использованием запаянных золотых трубок в качестве контейнера для реакционной массы, представляющей собой, как правило, эквимольную смесь Ln_2O_3 и водного раствора ортотеллуровой кислоты. В результате взаимодействия выделяется кристаллический Ln_2TeO_6 (табл. 6.7). Путем твердофазного синтеза получены Ln_2TeO_6 для всех РЗЭ, за исключением Ce и Pm [33]. Образование Ln_2TeO_6 ($Ln = La \div Dy$) протекает при окислении Ln_2O_2Te на воздухе в интервале температур $750\text{--}800^\circ C$ [3].

Соединения $Ln_2Te_3O_{12}$ получены для всех РЗЭ, за исключением Ce и Pm , осаждением из растворов $LnCl_3$ и H_6TeO_6 ($Ln : Te = 2:3$ или $2:6$)

Таблица 6.7

Гидротермальный синтез Ln_2TeO_6 [34]

Соединение	$t, ^\circ C$	$p, \text{атм}$	$\tau, \text{ч}$	Соединение	$t, ^\circ C$	$p, \text{атм}$	$\tau, \text{ч}$
Y_2TeO_6	537	2650	96	Eu_2TeO_6	535	2650	96
Nd_2TeO_6	500	2900	66	Ho_2TeO_6	485	3000	66

при рН 4,5 (введением аммиака). При более высоких значениях рН возможно образование гидроксотеллуратов. Осадок отфильтровывают, промывают и сушат в вакууме при $50^\circ C$ [35]. По данным химического анализа в составе осадков отсутствуют кристаллизационная вода, гидроксильные группы или двойные соли Ln и NH_4^+ .

Следует отметить, что вопрос о получении безводных теллулатов церия остается открытым. Сведения [2] о выделении $Ce_2Te_3O_{12}$ в виде белого студенистого осадка при взаимодействии теллулата натрия и нитрата церия вызывают сомнения, поскольку отсутствует достаточная идентификация полученного продукта. По данным [36], в таких условиях образуются кристаллогидраты теллулатов $Ce(III)$ и $Ce(IV)$: $Ce_2O_3 \cdot 2TeO_3 \cdot 10H_2O$ и $CeO_2 \cdot TeO_3 \cdot 4,5H_2O$.

Кристаллохимическая характеристика

Соединения с общей формулой Ln_6TeO_{12} для РЗЭ с малыми ионными радиусами ($Gd \div Lu$) обладают ромбоэдрической структурой типа Y_6UO_{12} (табл. 6.8) [32]. Теллулаты Nd и Sm имеют гранцентрированную флюоритоподобную структуру, а теллулат La — структуру типа пироксена [32]. Подобная закономерность является общей для всех соединений $Ln_6M^{VI}O_{12}$ ($M^{VI} = U, W, Mo$).

Иная ситуация у теллулатов Ln_2TeO_6 . Их структура отлична от структуры молибдатов и вольфраматов аналогичных составов. Все Ln_2TeO_6 в кристаллохимическом аспекте делятся на две группы: 1) $La \div Tm$ (сюда формально включается и Ln_2TeO_6) и 2) Yb, Lu, Sc . Обе группы соединений обладают гексагональной решеткой (см. табл. 6.8), но в структурном отношении сильно различаются между собой [33]. Для теллулатов, изоморфных La_2TeO_6 , на основании рентгеновского и спектроскопического исследования порошков была выбрана пр. гр. $P6_3$ [33, 39]. Однако эти данные вызывают сомнения, поскольку уточнение структуры La_2TeO_6 на монокристаллах привело к иным кристаллохимическим характеристикам [38]: пр. гр. $P2_12_12_1$; $Z = 4$; $a = 5,506 \text{ \AA}$; $b = 9,444 \text{ \AA}$; $c = 10,386 \text{ \AA}$.

Структура La_2TeO_6 построена из деформированных октаэдров TeO_6 с расстояниями $Te\text{--}O$ $1,902\text{--}1,967 \text{ \AA}$. Атомы La находятся в двух кристаллографически неэквивалентных положениях и координированы семью атомами кислорода, расположенными на расстояниях $2,423\text{--}2,625$ и $2,392\text{--}2,721 \text{ \AA}$ соответственно [38].

Подгруппа теллулатов, изоморфных Lu_2TeO_6 , принадлежит к структурному типу Na_2SiF_6 [38–40]. Атомы Lu и Te занимают октаэдрические пустоты в несколько искаженной гексагональной плотнейшей упаковке

Таблица 6.8

Кристаллохимические характеристики теллуридов РЗЭ

Соединение	Структурный тип	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z	$d_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$	Литература
1	2	3	4	5	6	7
$\text{La}_6\text{TeO}_{12}$	Пироклор	11,12				[32]
$\text{Nd}_6\text{TeO}_{12}$	Флюорит	5,47				[32]
$\text{Sm}_6\text{TeO}_{12}$	"	5,40				[32]
$\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,89	9,42			[32]
$\text{Dy}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,75	9,33			[32]
$\text{Y}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,75	9,29			[32]
$\text{Er}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,69	9,25			[32]
$\text{Lu}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,59	9,12			[32]
$\text{Sc}_6\text{TeO}_{12}$	Y_6UO_{12}	9,20	8,72			[32]
$\text{La}_2\text{TeO}_6^*$		10,96	10,35	8	6,10	[33, 37]
Pr_2TeO_6		10,79	10,24	8		[33, 37]
Nd_2TeO_6		10,77	10,18	8	6,72	[33, 37]
Sm_2TeO_6		10,64	10,10	8	7,04	[33, 37]
Eu_2TeO_6		10,63	10,06	8	7,11	
Gd_2TeO_6		10,60	10,05	8	7,11	[33, 37]
Tb_2TeO_6		10,54	10,02	8	7,50	[33, 37]
Dy_2TeO_6		10,50	9,98	8	7,65	[33, 37]
Y_2TeO_6		10,46	9,95	8	5,60	[33, 37]
Ho_2TeO_6		10,45	9,94	8	7,90	[33, 37]
Er_2TeO_6		10,42	9,90	8	7,84	[33, 37]
Tm_2TeO_6		10,39	9,85	8	7,91	[33, 37]
Lu_2TeO_6	Na_2SiF_6	8,94	5,08	3	8,19	[38–40]
Sc_2TeO_6	Na_2SiF_6	8,74	4,80	3	4,90	[38–40]
In_2TeO_6	Na_2SiF_6	8,86	4,82	3	6,73	[38–40]
LaCrTeO_6	PbSb_2O_6	5,16	10,38			[41, 42]
LaAlTeO_6	PbSb_2O_6	5,05	10,38			[42]
LaGaTeO_6	PbSb_2O_6	5,15	10,36			[42]
LaFeTeO_6	PbSb_2O_6	5,19	10,30			[42]
LaRhTeO_6	PbSb_2O_6	5,20	10,30			[42]
YbCrTeO_6	PbSb_2O_6	5,093	9,560			[41]
LiBaLaTeO_6	Перовскит	8,06				[43]
NaBaLaTeO_6	"	8,28				[43]
LiPbLaTeO_6	"	7,98				[43]
NaPbLaTeO_6	"	8,16				[43]
LiSrLaTeO_6	"	8,12				[43]
NaSrLaTeO_6	"	8,12				[43]
$\text{Ba}_6\text{Pr}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,528			6,25	[44]
$\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,494			6,35	[44]
$\text{Ba}_6\text{Sm}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,461			6,43	[44]
$\text{Ba}_6\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,443			6,47	[44]
$\text{Ba}_6\text{Gd}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,434			6,62	[44]
$\text{Ba}_6\text{Tb}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,413			6,72	[44]

Таблица 6.8 (окончание)

1	2	3	4	5	6
$\text{Ba}_6\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	Перовскит	8,399		6,72	[44]
$\text{Ba}_6\text{Ho}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,383		6,75	[44]
$\text{Ba}_6\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,370		6,83	[44]
$\text{Ba}_6\text{Tm}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,355		6,80	[44]
$\text{Ba}_6\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,345		6,78	[44]
$\text{Ba}_6\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,334		6,97	[44]
$\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$	"	8,382		6,23	[44]

* В [38] для La_2TeO_6 приводятся следующие данные: $a = 5,506 \text{ Å}$; $b = 9,444 \text{ Å}$; $c = 10,386 \text{ Å}$; $Z = 4$.

Таблица 6.9

Частоты в колебательных спектрах теллуридов иттрия и индия [39]

Соединение	Тип спектра	Частота, см^{-1}
Y_2TeO_6	ИК	750, 710, 670, 600, 585, 550, 525, 470, 430
	КР	750, 705, 670, 635, 615, 580, 520, 510, 440
In_2TeO_6	ИК	750, 690, 670, 635, 615, 585, 540, 515, 470
	КР	775, 730, 645, 615, 585, 550, 450, 375, 315

кислородных атомов. Расстояния Lu–O немного больше, Te–O короче длин связей в идеальном октаэдре [40]. Морфотропный переход в ряду Ln_2TeO_6 обусловлен изменением координационного числа трехвалентного металла с 7 до 6. Колебательные спектры обеих групп соединений проиллюстрированы в табл. 6.9 на примере Y_2TeO_6 и In_2TeO_6 .

Если в теллуридах Ln_2TeO_6 заменить один ион Ln^{3+} каким-либо другим трехвалентным катионом (Al, Cr, Ga, Fe, Rh), то у соединений $\text{LnM}^{\text{III}}\text{TeO}_6$ реализуется иной структурный тип – PbSb_2O_6 [41, 42]. Ионы Ln^{3+} занимают в решетке PbSb_2O_6 позиции Pb^{2+} , а M^{III} и Te^{6+} – позиции Sb^{5+} . Таким образом осуществляется сложное гетеровалентное замещение. Если же ионы M^{3+} заменить комбинацией одно- (M^+) и двухзарядных (M^{2+}) катионов, то теллуриды $\text{M}^{2+}\text{M}^+\text{LaTeO}_6$ ($\text{M}^+ = \text{Li, Na}$; $\text{M}^{2+} = \text{Ba, Sr, Pb}$) кристаллизуются в структурном типе перовскита (ABO_3). В этих соединениях катионы M^{2+} и La^{3+} статистически распределены по подрешетке А, в то время как в подрешетке В происходит упорядоченное размещение M^+ и Te^{6+} , что приводит к удвоению параметров элементарной ячейки по всем осям (см. табл. 6.8) [43]. Для $\text{PbLaM}^+\text{TeO}_6$ предполагается моноклинное искажение перовскитной субъединицы [43].

Соединения $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ непосредственно после получения и просушивания (50°C , вакуум) рентгеноаморфны [35], что наводит на мысль о неполной химической индифферентности растворителей. Лишь после их про-

каливания при $t = 750 \div 1000^\circ\text{C}$ удается получить кристаллические фазы [35]. Однако в этих условиях протекают сложные процессы, сопровождающиеся разложением исходных образцов, частичным улетучиванием компонентов и восстановлением теллура до четырехвалентного состояния [35]. Поэтому не следует приводимую рентгеновскую информацию [35] соотносить именно с фазами $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$.

Кристаллогидраты $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CeO}_2 \cdot \text{TeO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ — рентгеноаморфные вещества соответственно светло-серого и желтого цвета. Их ИК-спектры характеризуются широкими полосами, обусловленными валентными колебаниями связей $\text{Te}-\text{O}$ (650 см^{-1}), деформационными колебаниями связей $\text{Te}-\text{OH}$ (1100 см^{-1}) и деформационными колебаниями кристаллизационной воды (1660 см^{-1}) [36].

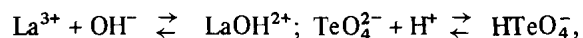
Физико-химические свойства

Соединения Ln_2TeO_6 при нагревании до 950°C на воздухе диссоциируют с образованием оксидов РЗЭ и теллура, а в водороде восстанавливаются до оксотеллуридов.

Теллулаты $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ устойчивы при обычных условиях. Энтальпии их образования, полученные путем сравнительного расчета [45] по известным значениям энтальпий образования теллуридов кальция, стронция, бария и радия, приведены в табл. 6.10. Интересно, что эта оценка проведена раньше, чем экспериментально было доказано существование теллуридов $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$. Прокаливание на воздухе этих соединений приводит к их термической диссоциации [35], которую, однако, не удается количественно описать в рамках обычной схемы, учитывающей лишь восстановление Te(VI) до Te(IV) с выделением кислорода. Объясняется это заметной легкостью соединений РЗЭ при низких ($400\text{--}450^\circ\text{C}$) температурах. Такое аномальное поведение связывается [35] с возможностью образования в рассматриваемом процессе теллуридов РЗЭ. Однако пока нет экспериментального подтверждения подобной трактовки вопроса. По окончании термообработки (1000°C) 70% теллура в образце оказывается в четырехвалентном состоянии.

Нагревание кристаллогидратов церия сопровождается дегидратацией ($140\text{--}500^\circ\text{C}$), восстановлением теллура до Te(IV) и окислением церия. В конечном счете оно приводит к диссоциации веществ ($625\text{--}635^\circ\text{C}$), которая при $800\text{--}950^\circ\text{C}$ завершается их полным разложением с образованием CeO_2 [36].

Все теллулаты $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ практически нерастворимы в воде (см. табл. 6.10). При гидролизе $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ образуются функциональные группы HTeO_4^-



благодаря чему $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ обладает ионообменными свойствами (например, по Na^+), которые сильно зависят от pH среды (рис. 6.5). Резкое увеличение обменной емкости при pH 11 связывается с образованием многоядерных ионов B_2OH^- и $\text{B}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ($\text{B} = \text{Te}(\text{OH})_6$) [46].

Теллулаты Ln_2TeO_6 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) — белые, оптически инертные кристаллические вещества. Введение в них небольшого количества

Таблица 6.10

Энтальпии образования [45] и растворимость в воде $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ при 25°C [35]

Соединение	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$S \cdot 10^6$, г/л	Соединение	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$S \cdot 10^6$, г/л
$\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3504	20	$\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3407	36
$\text{Ce}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3494		$\text{Ho}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3368	42
$\text{Pr}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3491	28	$\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3357	274
$\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3466	64	$\text{Tm}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3353	78
$\text{Pm}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3461		$\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3353	20
$\text{Sm}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3454	6	$\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3343	184
$\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3445	64	$\text{Y}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3406	60
$\text{Gd}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3440	58	$\text{Sc}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3356	
$\text{Tb}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$	3425	20			

Таблица 6.11

Характеристики люминофоров на основе $\text{Ln}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{W}$ (5 ат.%)

Соединение	Максимальная квантовая эф- фективность, %	λ_{max} , нм	$T_{\text{гашения}}$, К
La_2TeO_6	2	515 (77 К)	300
Gd_2TeO_6	20	475 (300 К)	375
Y_2TeO_6	20	480 (300 К)	400
Lu_2TeO_6	20	450 (300 К)	425

(1–5 мол.%) активирующей примеси (ионов других РЗЭ, W или U) приводит к появлению люминесцентных свойств [37, 47, 48].

Наиболее интенсивная люминесценция Ln_2TeO_6 , легированных Eu^{3+} , наблюдается в диапазоне 600–620 нм, а также в области 700 нм. Для $\text{Lu}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{TeO}_6$ спектр относительно прост (рис. 6.6, а), а для аналогичных соединений Y, La и Gd, структура которых отлична от структуры Lu_2TeO_6 , спектр существенно сложнее (рис. 6.6, б) [37]. Экситонные спектры $\text{Ln}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{TeO}_6$ характеризуются широкими полосами в УФ-области с максимумами 240 (Lu), 255 (Y), 260 (Gd) и 272 (La) нм.

Люминофоры на основе $\text{Ln}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{Eu}$ уступают по эффективности стандартным люминофорам (при УФ-и катодовозбуждении их КПД составляет 40% от КПД $\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ [37, 42]).

Высокая интенсивность люминесценции достигается у соединений, легированных U^{6+} . Спектры люминесценции $\text{Ln}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{U}^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) практически идентичны. Отличие структуры Lu_2TeO_6 от лантановых аналогов приводит к некоторым специфическим особенностям и в спектре катодолуминесценции образцов, легированных U^{6+} [37] (рис. 6.7). Однако при 77 К спектры катодолуминесценции всех $\text{Ln}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{U}^{6+}$ аналогичны (схожи и люминесцентные характеристики Ln_2TeO_6 и $\text{LnM}^{\text{III}}\text{TeO}_6$ [43], несмотря на различие их кристаллических структур).

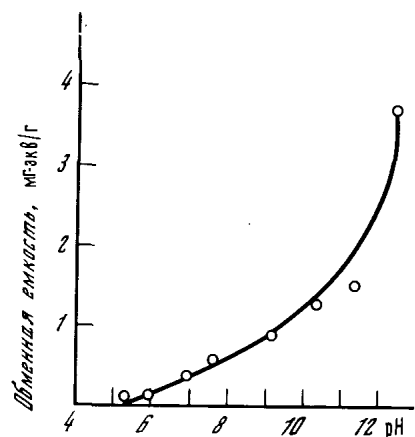


Рис. 6.5. Обменная емкость теллурата лантана в зависимости от pH среды [46]

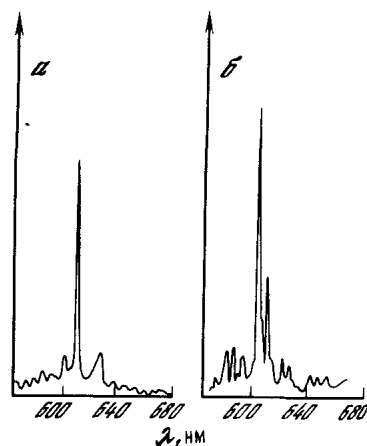


Рис. 6.6. Спектры флуоресценции $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TeO}_6$ (а) и $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TeO}_6$ (б) [37]

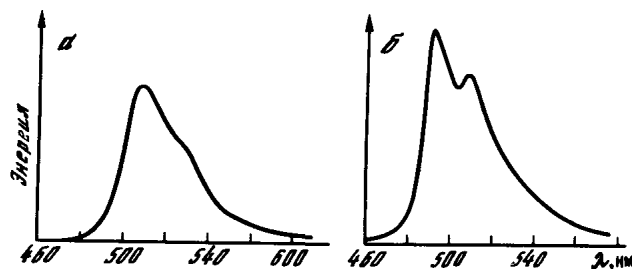


Рис. 6.7. Спектр катодолуминесценции $\text{La}_2\text{TeO}_6 \cdot 0,01\text{U}^{6+}$ (а) и $\text{Lu}_2\text{TeO}_6 \cdot 0,01\text{U}^{6+}$ (б) [37]

Природа центров люминесценции фосфоров, активированных ураном, пока не ясна. Предполагают, что в оксидных кристаллах сохраняется молекулярная форма UO_2^{2+} (уранил), где металл координирован двумя анионами, находящимися приблизительно на таком же расстоянии, как и в уранильных соединениях, а дополнительные кислородные лиганды располагаются на существенно больших расстояниях [37, 49]. Высказывается мнение, что возбуждение в модифицированных редкоземельных теллуратах возникает непосредственно в урановых центрах кристаллической решетки.

Эффективность люминофоров на основе $\text{Ln}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{U}^{6+}$ сопоставима с эффективностью $\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$ при возбуждении ртутной лампой низкого давления ($\lambda = 253,7$ нм) и $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ($\lambda = 365,0$ нм). При катодовозбуждении теллуратные материалы более эффективны, чем известные фосфоры, активированные ураном, хотя по отношению к $\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$ их КПД составляет 20–25% [37]. Характеристика люминесцентных свойств теллуратов РЗЭ, активированных вольфрамом, представлена в табл. 6.11 [47].

Многокомпонентные теллураты $\text{M}^{2+}\text{LaM}^+\text{TeO}_6$ обладают антисегнетоэлектрическими свойствами [43]. Температура Кюри в этих соединениях возрастает при замене больших катионов M^{2+} меньшими (Ba–Pb–Sr) и

при переходе от Li^+ к Na^+ :

$\text{M}^{2+}, \text{M}^+$	Ba, Li	Ba, Na	Pb, Li	Pb, Na	Sr, Li	Sr, Na
$T_{\text{Ку}}, ^\circ\text{C}$	400	520	630	760	800	800

6.4. Применение

Теллураты и теллуриды РЗЭ представляют интерес для практического использования.

Все рассмотренные типы теллуридов могут использоваться как эффективные пигментные добавки для окраски стекол, керамики, глазурей, эмалей, пластмасс [12, 16, 20]. Теллуриды $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ могут применяться в качестве модификаторов оптических свойств стекол типа тяжелых флинт-ов [21]. Теллуридные стекла, активированные ионами РЗЭ, перспективны для использования в лазерной технике и технике люминофоров и превосходят по некоторым характеристикам другие типы неорганических стекол (табл. 6.12) [22–31, 50–54].

Таблица 6.12

Некоторые спектроскопические свойства Nd^{3+} в различных оксидных стеклах ($T = 295$ К) [31]

Тип стекла	$\delta \cdot 10^{-20}, \text{см}^2$	$\lambda, \text{нм}$	$\Delta\lambda, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$
Силикатные	1,0–3,6	1057–1065	34–43	170–1010
Фосфатные	2,0–4,8	1052–1057	22–35	280–530
Теллуридные	3,1–5,1	1054–1063	26–31	140–240

Смешанные соединения с общей формулой $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{2-x}\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($x = 0 \div 2$) рекомендованы в качестве новых лазерных материалов для электронной техники [10, 12].

В качестве люминесцентных материалов применяются и теллураты Ln_2TeO_6 ($\text{L} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$), активированные ураном. Они используются в ртутных лампах высокого давления и телевизионных кинескопах [48]. Теллураты Ln_2TeO_6 представляют собой новый класс неорганических ионообменных веществ [46].

Сложные соединения $\text{M}^{2+}\text{LaM}^+\text{TeO}_6$ с перовскитоподобной структурой перспективны для использования при разработке новых пьезо- и сегнетоэлектрических материалов [43].

ЛИТЕРАТУРА

- Mellor J.W. A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry. L.: Longmans, 1948. Vol. 11. 909 p.
- Montignie E. A study of some tellurates. – Bull. Soc. chim. France. Ser. 5, 1935, t. 2, p. 864–866.
- Kent R.A., Eick H.A. The preparation and properties of some lanthanum(III) monotelurooxides. – Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 956–958.
- Domange L., Flahant J., Chirasi A.N. Oxytelluride of cerium $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Te}$. – Bull. Soc. chim. France, 1959, N 1, p. 150–152.

5. Pardo M.-P., Flahant J., Domange L. Les oxytellurures des elements du groupe des terres rares. — C. r. Acad. sci., 1962, t. 255, p. 937–939.
6. Ballestracci R. Structure cristalline des oxytellures de terres rares. — C. r. Acad. sci C, 1967, t. 264, p. 1736–1738.
7. Pardo M.-P., Flahant J. Les oxytellurures des elements lourds des terres rares et de l'yttrium. — C. r. Acad. sci. C, 1967, t. 265, p. 1254–1256.
8. Оболончик В.А., Лашкарев Г.В., Демьянчук В.Г. Получение и некоторые физико-химические свойства оксителлуридов редкоземельных металлов. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 100.
9. Лашкарев Г.В., Савицкий А.В. Магнитная восприимчивость некоторых халькогенидов редкоземельных элементов. — Физика твердого тела, 1967, т. 9, с. 1883–1886.
10. Redman M.J., Brinne W.P., Carter J.R. Compound formation in the systems rare earth oxides-tellurium oxide. — J. Less-Common Metals, 1968, vol. 16, p. 407–413.
11. Сафонов В.В., Яроцкая Е.Г., Изницкая Р.Б. Изучения взаимодействия в системах R_2O_3 – TeO_2 (R = Er, Y). — Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 865–866.
12. Pat. 3723600 (USA).
- 13-14. Dobrowolsky J. Les tellurites des elements des terres rares. — Roczn. chem., 1966, t. 40, s. 1169–1172.
15. Волошина А.Л., Оболончик В.А. Физико-химические основы получения теллуридов редкоземельных металлов. — Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 1028–1030.
16. Волошина А.Л., Оболончик В.А. Теллуриды РЗЭ. — В кн.: III Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников: Тез. докл. Тбилиси, 1983, с. 73.
17. Prasad S., Pathak K.C. Conductometric study of precipitation of praseodymium (III) as normal tellurite. — J. Ind. Chem. Soc., 1966, vol. 43, p. 176–178.
18. Prasad S., Pathak K.C. Conductometric study on the quantitative precipitation of lanthanum and neodymium as normal tellurites. — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 12, p. 360–362.
19. Botto J.L., Barun E.J. Darstellung und Eigenschaften von $CeTe_2O_6$. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1982, Bd. 484, S. 215–220.
20. Pat. 3053617 (USA).
21. Иванченко Л.А., Волошина А.Л., Хотыненко Н.Г., Сердюк В.А. Оптические материалы на основе теллуридов РЗЭ. — В кн.: III Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников: Тез. докл. Тбилиси, 1983, с. 74.
22. Sperlich G., Urban P. Crystal field splitting of S-state ions in TeO_2 and TeO_2 – V_2O_5 . — Phys. status solidi (b), 1974, vol. 61, p. 475–483.
23. Dimitriev Y.B., Marinov M.R., Ivanova M.P., Lakov L. Regions of glass formation in the systems of M_2O_3 (MO_2)– TeO_2 – V_2O_5 . — Докл. Болг. АН, 1972, т. 25, с. 1533–1536.
24. Jmaoka M. Glass formation range and glass structure. — In: Advance in glass technology. N.Y.: Plenum press, 1962, p. 149–164.
25. Jmaoka M. Glass-formation range. — J. Ceram. Soc. Jap., 1968, vol. 76, p. 160–172.
26. Vogel W., Bürger H., Folger F., Ochrling R. Untersuchungen an tellurit Gläsern. — Silikat-technik, 1974, Bd. 25, S. 206–207.
27. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 303 с.
28. Jmaoka M., Yamazaki T. Glass-formation ranges of ternary systems. 5. Tellurites containing b-groups elements. — Inst. industr. sci. Tokyo rep., 1976, vol. 26, N 1, p. 1–46.
29. Ковалева И.В., Колобков В.П., Яхкин А.К. Адсорбционные и люминесцентные характеристики РЗЭ активаторов в теллуридном стекле. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, с. 308–313.
30. Reisfeld R., Eckstein Y. Intensities of electronic transitions and quantum efficiencies of the green luminescence of Er^{3+} in tellurite glasses. — Solid State Commun., 1973, vol. 13, p. 741–744.
31. Weber M.J., Myers J.D., Blackburn D.H. Optical properties of Nd^{3+} in tellurite and phosphotellurite glasses. — J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, p. 2944–2949.
32. Blasse J. Lanthanide tellurates Ln_6TeO_{12} . — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 3335–3336.
33. Natansohn S. The synthesis and structure of rare-earth and indium tellurates R_2TeO_6 . — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 741–745.
34. Störm S.H., Norlund C.A. Hydrothermal preparation of tellurium compounds. — Acta chem. scand., 1969, vol. 23, p. 701–702.
- Conceicao J., Gonzales R.A., Guedes de Carvalho. Lanthanoid and yttrium tellurates. — Thermochim. acta, 1978, vol. 24, p. 167–175.
- Гусельников В.С., Зайцев В.М., Колядин А.Б. и др. Синтез и изучение термической устойчивости теллуридов церия. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 122–126.
- Natansohn S. Luminescence properties of rare earth tellurates. — J. Electrochem. Soc., 1969, vol. 116, p. 1250–1254.
- Hutzler F.W., Burchardt H.J., Trömel M. Setenerdtellurate (VI) R_2TeO_6 . — Ztschr. Kristallogr., 1983, Bd. 162, S. 116–117.
- Blasse G., Kamphorst J.G. Internal vibrations of the tellurate group in compounds $Me_2(III)Te(VI)O_6$. — Ztschr. Naturforsch. B, 1974, Bd. 29, S. 153–155.
- Malone J.A., Darrian J.E., Muller O., Wewnahm R.E. Crystal structure of Lu_2TeO_6 . — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, vol. 52, p. 570.
- Kasper H. $LnCrTeO_6$ — a new series of compounds based on the $PbSb_2O_6$ structure. — Mater. Res. Bull., 1969, vol. 4, p. 33–37.
- Blasse G., Pauw A.D.M. Compounds with lead antimonate structure. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 2533–2537.
- Политова Е.Д., Веневцев Ю.Н., Гарбузова И.П. Новые теллуросодержащие анти-сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, с. 765–767.
- Kemmler-Sack S. Über geordnete Perowskite mit Kationenfehestellen. IV. Verbindungen des Typs $Ba_6B_2^{III}Te^{VI}O_{18}$. — Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1979, Bd. 454, S. 43–48.
- Амосов В.М., Плющев В.Е. Энтальпия образования сульфатов, селенатов и теллуридов элементов подгруппы скандия и лантаноидов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1968, т. 11, с. 1128–1134.
- Gonzales Conceicao G., Guedes de Carvalho. Lanthanum tellurate, a new inorganic ion exchanger. — J. Chromatogr., 1977, vol. 136, p. 176–177.
- Blasse G., Bril A. Luminescence of tungsten-activated tellurates. — J. Solid State Chem., 1970, vol. 2, p. 291–294.
- Pat. 3487025 (USA).
- Rabinowitch E., Belford R.L. Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds. N.Y.: MacMillan, 1964, p. 2–5.
- Яхкин А.К., Овчаренко Н.В., Семенов Е.Д. Спектральные свойства теллуридных стекол, содержащих пентаокись ванадия. — Опт.-мех. пром-сть, 1968, т. 5, с. 34–38.
- Heckroodt R.O., Res M.A. Erbium tellurate glasses. — Phys. and Chem. Glasses, 1976, vol. 17, p. 217–219.
- Reisfeld R., Boehm L., Eckstein Y., Liebloch N. Multiphonon relaxation of rare earth ions. — J. Luminescence, 1975, vol. 10, p. 193–204.
- Hormadaly J., Reisfeld R. Non-radioactive relaxation of holmium (3+) ions in various tellurite glasses. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 45, p. 436–440.
- Pat. 3883357 (USA).

ХРОМАТЫ(VI) РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Начало исследований по химии хромсодержащих соединений РЗЭ относится к концу прошлого века, когда внимание к этим объектам было вызвано возможностью использования средних и двойных хроматов для разделения РЗЭ по фракциям. В дальнейшем исследования по этой группе соединений касались в основном препаративных методов их получения из растворов и весьма скудно освещали их свойства. Но и они давали представление о трудности выделения солей определенного состава, так как последний зависит от многих факторов: концентрации реагирующих компонентов, их соотношения, времени контактирования, температуры. Хроматы РЗЭ и скандия долгое время относились к малоизученной группе соединений. В 1960–70-е годы появились работы, отражающие не только условия получения хроматов РЗЭ и скандия, но и описывающие некоторые их свойства. Однако до настоящего времени мало что известно об их структуре, что мешает дать более углубленное толкование особенностей их свойств и ограничивает возможности применения.

7.1. Средние и основные хроматы РЗЭ

Методы получения

В ранних работах [1–5] средние хроматы РЗЭ получали в основном препаративным методом и использовали при этом два способа синтеза. Первый способ основан на взаимодействии водных растворов солей РЗЭ (нитратов, сульфатов, хлоридов и др.) с растворами хроматов или дихроматов щелочных металлов. Полученные таким путем средние хроматы РЗЭ могут быть загрязнены двойными солями [4,5] либо частично гидролизованными хроматами [6,7]. Во втором способе используется взаимодействие свежеполученных гидроксидов или оксидов РЗЭ с раствором хромового ангидрида [8–11], что позволяет получать более чистые соединения. В зависимости от условий осаждения (температуры, количества и природы осадителя, а также pH среды) средние хроматы РЗЭ получены в виде кристаллогидратов с различным содержанием кристаллизационной воды. Хроматы с повышенным содержанием воды образуются при низких температурах (10°C). Сливанием растворов нитратов РЗЭ и хромата калия могут быть получены декагидраты хроматов РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd) [3], а также $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Соединения неустойчивы и на воздухе выветриваются с образованием в случае лантана кристаллогидрата состава $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Sm) устойчивы в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при повышен-

ном содержании CrO_3 (табл. 7.1), в воде растворяются инконгруэнтно. При комнатной температуре путем растворения оксида РЗЭ в хромовой кислоте с добавлением 0,1 М раствора хромата калия получены октагидраты хроматов РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd) [4,5]. Соединение $\text{Ce}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ осаждается при добавлении хромового ангидрида к раствору карбоната церия(III) [11]. Октагидраты могут быть выделены также при растворении оксидов РЗЭ в небольшом избытке азотной кислоты с последующим добавлением раствора хромового ангидрида при соотношении $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3 = 1:3$ и нейтрализацией полученного раствора гидроксидом натрия до pH 5–6,5 [8,9]. Вместе с тем ряд авторов [7, 11, 12] считают, что при вышеописанных условиях осаждаются не октагидраты хроматов РЗЭ, а гептагидраты состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd). Попытка выделить гептагидрат хромата самария из водных растворов одним из описанных выше препаративных способов приводит к осаждению частично гидролизованного соединения $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 0,06\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6,91\text{H}_2\text{O}$ [7].

Соединения $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, Gd) в чистом виде осаждаются только из подкисленных растворов при pH 4,5–4,7 [12] путем добавления к раствору нитратов РЗЭ растворов хромата натрия или хромового ангидрида. Вследствие инконгруэнтного характера растворимости гептагидратов кристаллы, выделенные из маточника, промывают ацетоном и эфиром. Образование в водных растворах инконгруэнтно растворимых соединений $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ установлено в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C (Ln = La, Nd, Sm, Gd) [13–15a]. В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C [16] образуются октагидраты состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Er, Yb) [15b, 16].

При выделении хромата иттрия каким-либо из описанных способов осаждается основной хромат $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1,08\text{H}_2\text{O}$ [6]. Средний хромат иттрия, так же как и хроматы тяжелых РЗЭ, вследствие частичного гидролиза может быть выделен только из кислых растворов. Так, при растворении свежесожденного гидроксида иттрия в растворе хромового ангидрида, взятого в избытке, с последующим изотермическим упариванием при 25°C были получены кристаллы $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [17, 18]. Однако результаты исследования растворимости в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C не подтвердили образования додекагидрата, а показали, что из средних хроматов иттрия образуется только инконгруэнтно растворимый $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В системе обнаружено также существование хромата иттрия состава $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и основного хромата состава $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19].

Склонность к образованию основных хроматов при переходе от легких к тяжелым РЗЭ значительно возрастает. При обработке азотнокислых растворов РЗЭ раствором хромата калия уже в случае неодима выпадает смесь кристаллического среднего хромата неодима и аморфного основного хромата переменного состава $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2,64\text{CrO}_3 \cdot 9,02\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2,23\text{CrO}_3 \cdot 7,88\text{H}_2\text{O}$, при использовании солей самария образуется только основной хромат переменного состава [18]. По кривым потенциометрического титрования определены значения pH осаждения основных хроматов неодима (pH 6,48) и самария (pH 6,55) [5,20]. Основной хромат иттербия состава $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделен при изучении фазовых

Таблица 7.1

Области существования хроматов РЗЭ в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Ln	Состав насыщенных растворов, мас. %		Твердая фаза	Литература
	Ln_2O_3	CrO_3		
La	$\leq 0,0096$	$\leq 0,0096$	Твердый р-р	[13]
	0,006–22,90	0,012–41,82	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	22,90–18,73	41,82–57,12	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	18,73–18,22	57,12–59,34	$\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Nd	0,00016–0,01010	0,00016–0,01830	Твердый р-р	[14]
	0,01020–22,84	0,0200–41,69	$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	22,84–18,60	41,69–59,04	$\text{Nd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Sm	0,23–24,17	0,35–41,75	$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[15]
	24,17–20,64	41,75–58,92	$\text{Sm}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Gd	0,70–23,60	0,78–39,03	$\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[15a]
	25,24–20,56	42,61–54,32	$\text{Gd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	20,43–20,02	55,90–58,44	$\text{Gd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Dy	0,60–6,40	0,70–10,27	$\text{Dy}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[15б]
	9,60–26,51	15,49–43,27	$\text{Dy}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	25,50–19,75	45,74–56,59	$\text{Dy}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Er	0,40–3,20	0,44–4,73	$\text{Er}_2(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	[15в]
	7,65–27,46	11,93–43,14	$\text{Er}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	26,96–23,43	45,79–56,24	$\text{Er}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Yb	1,43–17,00	1,43–26,19	$\text{Yb}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[16]
	17,00–28,57	26,19–44,03	$\text{Yb}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	28,57–19,98	44,03–57,15	$\text{Yb}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Tm	0,53–14,30	0,65–22,09	$\text{Tm}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	[16a]
	15,00–27,08	23,70–43,00	$\text{Tm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	27,61–21,80	45,27–53,44	$\text{Tm}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Y	0,00049–0,1285	0,00235–0,1780	Твердый р-р	[19]
	0,1835–8,99	0,2531–24,10	$\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	8,99–16,98	24,10–44,16	$\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	16,98–18,58	44,16–49,44	$\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	18,58–13,78	49,44–61,09	$\text{Y}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

равновесий в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (см. табл. 7.1) [16]. Для иттрия известно несколько основных хроматов состава $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4$, $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 3\text{Y}(\text{OH})_3$, [5,6,19–22]. Гидроксохромат иттрия состава $\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4$ получен растворением свежесозданного гидроксида иттрия в стехиометрическом количестве хромовой кислоты с последующим упариванием полученной суспензии досуха и прокаливанием сухого остатка сначала при 120°C , а затем при 200°C [20]. Гидраты основ-

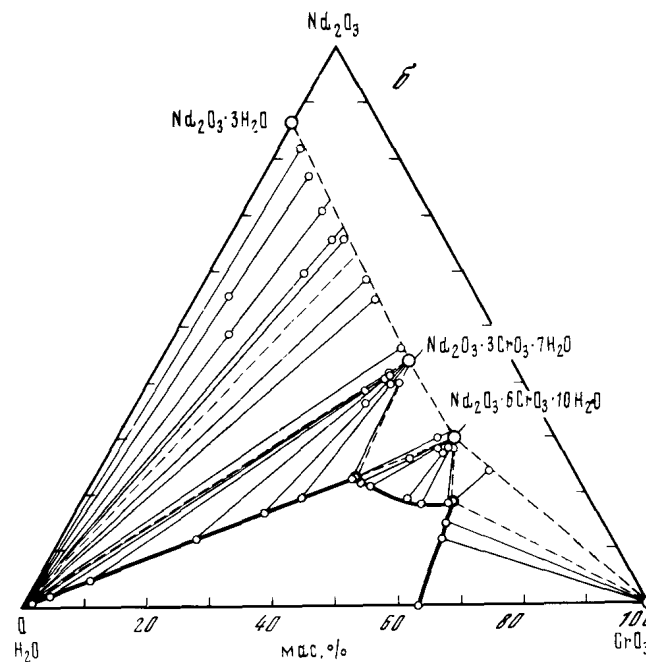
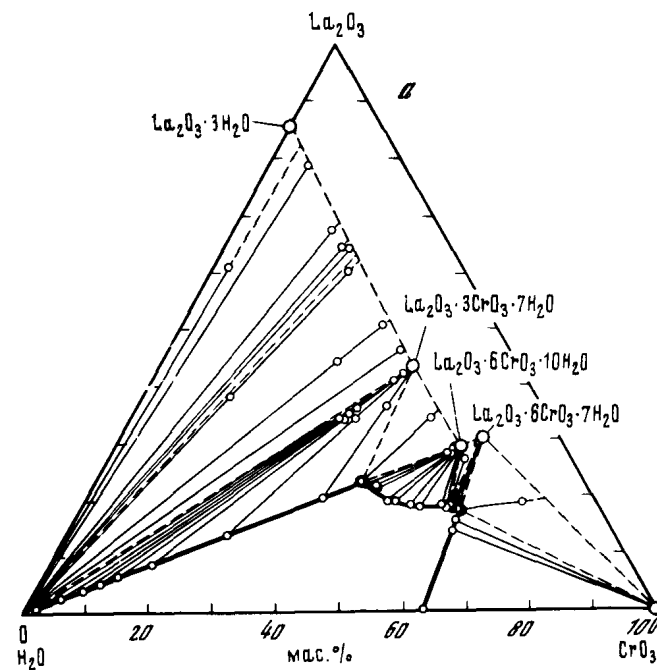


Рис. 7.1. Диаграммы растворимости систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
 а - La [13]; б - Nd [14]; в - Yb [16]; г - Y [19]

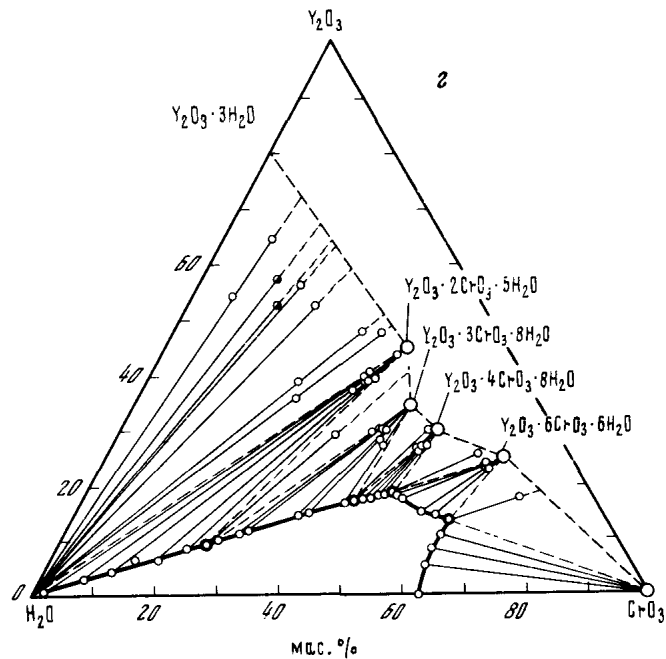
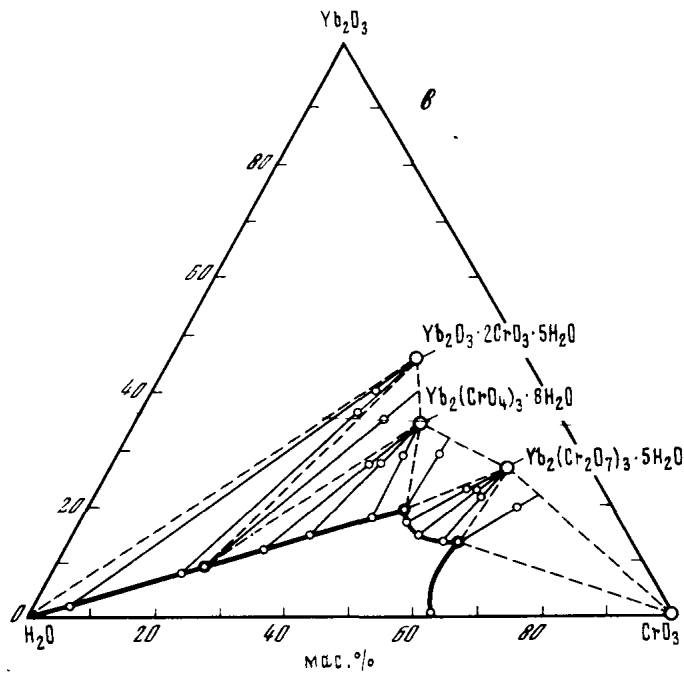


Рис. 7.1. (окончание)

Таблица 7.2

Синтез хроматов РЗЭ

Соединение	Условия синтеза	Литература
1	2	3
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd)	Из р-ров $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ при 10°C	[3]
$\text{Dy}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	[25, 26]
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$	[3]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd)	Из р-ров $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$	[4,5]
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$	[8,7]
$\text{Ce}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$	[11]
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие $\text{Pr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ Из р-ров $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$	[27] [10]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Er, Yb)	Взаимодействие Ln_2O_3 с CrO_3 и H_2O при 25°C	[15в, 16]
$\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ Взаимодействие Y_2O_3 с CrO_3 и H_2O при 25°C	[21] [18]
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ (рН 5–6,5) Взаимодействие La_2O_3 , CrO_3 и H_2O при 25°C Из р-ров La_2O_3 в HNO_3 и H_2CrO_4 (рН 5–6,5)	[8,9] [13] [7]
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с Na_2CrO_4 (рН 5)	[12]
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с избытком Na_2CrO_4 Из р-ров $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с H_2CrO_4 Взаимодействие Nd_2O_3 с CrO_3 и H_2O при 25°C	[6,10] [6,12] [14,28]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, Gd)	Из р-ров $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с CrO_3 (рН 4,6)	[12]
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ с избытком Na_2CrO_4	[7]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Gd)	Взаимодействие Ln_2O_3 с CrO_3 и H_2O при 25°C	[15, 15а]
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 0,06\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6,91\text{H}_2\text{O}$	Из р-ров $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ с H_2CrO_4 (рН 5–6,5)	[7]
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Дегидратация $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на воздухе	[3]
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Растворение Pr_2O_3 в H_2CrO_4	[29]
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Дегидратация $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[3]
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Дегидратация $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $230-450^\circ\text{C}$	[3]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd)	Дегидратация $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 150°C	[12]

1	2	3
$\text{Ce}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие CeO_2 с H_2CrO_4 Электрохимическое окисление солей Ce(III) в р-ре H_2CrO_4	[20] [30, 31]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ (Ln = La, Nd, Sm)	Дегидратация $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 195°C	[12]
$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ (Ln = La, Pr, Nd)	Сплавление LnCl_3 с K_2CrO_4 при $600\text{--}700^\circ\text{C}$	[3]
$\text{Ln}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot$ $\cdot 3\text{Ln}(\text{OH})_3$ (Ln = Ho, Er)	Из р-ров LnCl_3 и K_2CrO_4 (рН 7)	[21]
$\text{Yb}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие Yb_2O_3 с CrO_3 и H_2O при 25°C	[16]

ного хромата иттрия образуются при взаимодействии водных суспензий Y_2O_3 и CrO_3 при 25°C или Y_2O_3 и $\text{Y}(\text{OH})_3$ с H_2CrO_4 [6, 19, 21].

Полагают, что состав основных хроматов РЗЭ от Sm до Lu по аналогии с гидроксохроматом иттрия может быть выражен общей формулой $\text{Ln}(\text{OH})\text{CrO}_4$ [20].

Границы существования различных фаз в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CrO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C представлены в табл. 7.1, общий вид диаграмм растворимости — на рис. 7.1.

Исследования по хроматам скандия были начаты лишь в конце 1960-х годов. Синтез среднего хромата скандия состава $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осуществлен [23] взаимодействием гидроксида скандия с твердым CrO_3 или концентрированным водным раствором хромовой кислоты, взятой в мольном соотношении $\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_3 = 1:3$ [23] или с небольшим избытком [24]. Синтез проводили при непрерывном перемешивании с установлением значения рН конечного раствора, равного 2, затем раствор выдерживали над P_2O_5 в течение 2–3 сут. Полученную соль отфильтровывали и промывали небольшим количеством холодной воды. Методом потенциометрического титрования установлено [24], что средний хромат скандия образуется при $\text{pH} \leq 2$.

Тригидрат скандия синтезирован тем же способом, что и гексагидрат, с тем лишь отличием, что соединение выделяли упариванием раствора при 90°C до начала кристаллизации [24].

Основной хромат скандия состава $\text{Sc}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделяется из растворов с $\text{pH} \geq 3,0$, в которых присутствуют в качестве устойчивой формы ионы $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$. Синтез осуществляли прибавлением при непрерывном перемешивании к свежесаженному гидроксиду скандия хромового ангидрида при нагревании в течение 1 ч. После отделения нерастворимого осадка при упаривании фильтрата в осадок выделяется $\text{Sc}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе упаривания рН раствора поддерживается равным 4–5 [23]. Состав различных хроматов РЗЭ приведен в табл. 7.2.

Средние хроматы РЗЭ выделяются из растворов в виде малорастворимых мелкокристаллических веществ, окрашенных в желтый цвет различного оттенка в зависимости от РЗЭ.

Растворимость средних хроматов по ряду La ÷ Sm возрастает. Для хроматов состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) установлены следующие значения растворимости в воде при 25°C (в мас. % на безводную соль): 0,020; 0,021; 0,027; 0,043 соответственно [20]. Для $\text{Dy}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворимость в воде при 25°C составляет ~ 1 г/100 г H_2O . Следует отметить, что с повышением температуры растворимость хроматов падает [4]. В более поздних исследованиях установлен инконгруэнтный характер растворимости средних хроматов [13–15].

Под действием воды хроматы РЗЭ иттриевой подгруппы разлагаются с образованием основных солей. В разбавленных минеральных кислотах они хорошо растворимы [13, 14, 26].

Средние и основной хроматы скандия — кристаллические вещества; гексагидрат — красно-коричневого цвета, тригидрат — светло-коричневого; они хорошо растворяются и при этом гидролизуются с постепенным выделением в осадок основного хромата скандия переменного состава.

Хромат $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чрезвычайно гигроскопичен, $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ умеренно гигроскопичен. Основной хромат скандия $\text{Sc}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет желтый цвет, негигроскопичен, так же как и средние хроматы, подвергается в воде гидролизу [23].

Строение

По данным рентгенофазового анализа [14, 16, 26], гептагидраты хроматов La, Nd, Sm и Gd изоструктурны; по ряду La ÷ Gd происходит закономерное уменьшение межплоскостных расстояний.

Соединения $\text{Yb}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ также изоструктурны между собой, но кристаллизуются в иной кристаллической модификации, чем гептагидраты [16, 19].

Симметрия CrO_4 -группы в гидратированных хроматах La, Nd и Sm [32] значительно понижена по сравнению с T_d для свободного CrO_4 , предполагается образование водородных связей (табл. 7.3).

Наиболее простой характер имеет ИК-спектр среднего хромата иттрия $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В нем частота ν_1 не проявляется, а ν_3 состоит из нескольких компонент вблизи $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о незначительном искажении тетраэдрической структуры хроматной группы.

В спектре $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний CrO_4^{2-} наблюдается группа из пяти полос, что свидетельствует о низкой симметрии кристалла. Три наиболее интенсивные полосы вблизи 900 см^{-1} можно интерпретировать как компоненты трижды вырожденного колебания $\nu_3(F_2)(\text{CrO}_4^{2-})$. Рассмотрение спектра дейтерированного образца $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ приводит к выводу, что частоты 820 и 845 см^{-1} нельзя связывать с крутильными колебаниями координационно-связанной воды, как это сделано в работе [7], так как эти полосы не испытывают изотопического сдвига. Более вероятным является их отнесение, по данным

Частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [32]
и $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [23]

$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
435	440, 465	
650	600	
825, 845		
864, 900, 923	870, 888	860, 900
940, 960	916, 940	950
1600, 1942	1590, 1640	1610
3100–3600	3000–3600	3000–3550

[12, 32], к колебаниям $\nu_1(\text{CrO}_4^{2-})$, расщепление которого может быть вызвано неэквивалентностью тетраэдров CrO_4^{2-} в ячейке кристалла. Раздвоение полосы деформационного колебания H_2O указывает на неравноценность связей семи молекул воды. Часть их является жестко связанными, что подтверждается появлением в спектре полосы либрационных колебаний с частотой $\sim 650 \text{ см}^{-1}$.

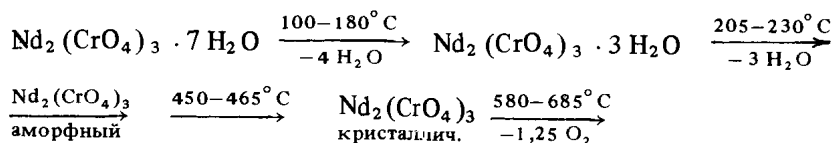
Средний хромат неодима, имеющий тот же состав, дает идентичный спектр.

В различных кристаллогидратах среднего хромата скандия симметрия CrO_4^{2-} -группы понижена до C_{3v} (см. табл. 7.3). При переходе тригидрат \rightarrow моногидрат \rightarrow безводный хромат скандия наблюдается смещение ряда полос поглощения, характерных для колебаний CrO_4^{2-} -группы, на 10–35 см^{-1} . Спектры моногидрата и безводного хромата отличаются от почти идентичных гекса- и тригидрата, что обусловлено, по мнению авторов [23], постепенным повышением симметрии координационной хроматной группы и приближением к симметрии свободного хромат-иона $C_{3v} \rightarrow T_d$. В основном хромате скандия, так же как и в безводном среднем, осуществляется, видимо, равноценная координация всех атомов кислорода хроматной группы, тетраэдрическая структура которой искажена в малой степени.

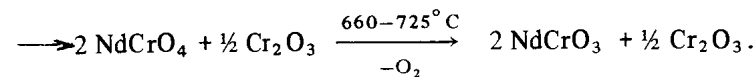
Термические свойства

В основном результаты исследования характера разложения хроматов $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ различными авторами совпадают (табл. 7.4). Несколько расходятся данные по характеру дегидратации и составу образующихся при этом промежуточных гидратов: $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [14] или $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [12].

Схему разложения $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, по данным [14, 15], можно представить следующим образом на примере гептагидрата хромата неодима:



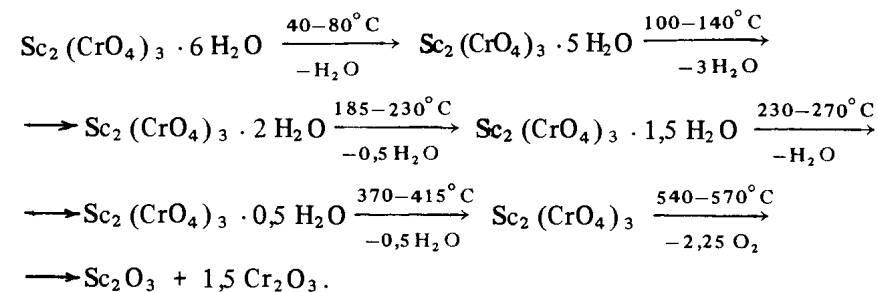
$\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Отнесение частот
460	493, 543	Ln–O
658		
721, 800	721	$\rho(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$
844, 882	850	$\nu_1(\text{CrO}_4^{2-})$
933, 963, 984	922, 955	$\nu_3(\text{CrO}_4^{2-})$
1621, 1673	1620	$\delta(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$
3400	3350	$\nu(\text{OH})(\text{OD})$



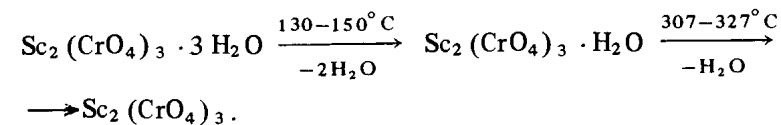
Хроматы(III) состава LnCrO_3 термически довольно устойчивые, не разлагающиеся вплоть до температуры плавления (при 2000°C и выше).

Дегидратация октагидратов хроматов Yb и Y протекает ступенчато в интервале $80-270^\circ \text{C}$ с образованием при 125°C неустойчивого промежуточного $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [16, 19].

При нагревании $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (скорость 10 град/мин) как в инертной, так и в воздушной атмосфере обезвоживается в несколько стадий в интервале $40-415^\circ \text{C}$ с образованием промежуточных кристаллогидратов по следующей схеме [23]:



Дегидратация тригидрата хромата скандия осуществляется несколько иначе [23]:



Конечным продуктом разложения, так же как и в случае гексагидрата, являются оксиды скандия и хрома.

Основной хромат скандия $\text{Sc}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчив при нагревании до 180°C . Процесс его разложения происходит по следующей схеме (ско-

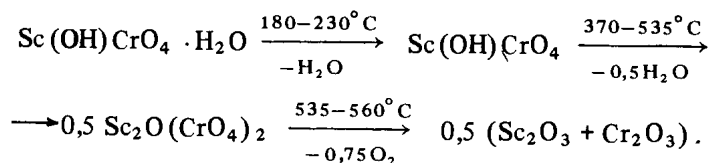
Таблица 7.4

Температуры (°C) фазовых превращений $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ln	Дегидратация	n	Образование аморфного $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$	Кристаллизация $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$	Образование		Литература
					LnCrO_4	LnCrO_3	
La	110–145	6	150–195	455–470	595–655	680–710	[13]
	135		185	465	675	725	[7]
			160–185	415–475	570–685	830	[8]
Pr	100–220	2	300–320	420	670–740		[12]
				400	590–610	630–650	[10]
					562–570		
Nd	100–180	3	205–230	450–465	580–685	660–725	[14]
	100–200		240–300	400	660	740	[7]
	185		225	400	655	730–735	
Sm	130–190	2	215–250	450–475		710–870	[12]
	145–210		280	450–465	625	675	[7]
	100–140		2	180–195	370–395	535–720	[12]
Eu	80–180	4	300, 320	440–500	600–660	740–770	[33]
			360				
	220–250		3				
Gd	110–155	2	220–240	340–500		580–740	[12]
Y	80–125	4	210–275	455–480	545–600	720–740	[19]

Примечание: n – количество молекул H_2O в промежуточном гидрате $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

рость нагревания 10 град/мин) [23]:



Термодинамические характеристики

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения хроматов РЗЭ в 0,3 N растворе азотной кислоты [12, 34].

Данные табл. 7.5 свидетельствуют о том, что экзотермичность процесса растворения гептагидратов хроматов РЗЭ с увеличением порядкового номера РЗЭ возрастает. На основании приведенной выше реакции, а также по результатам измерения энтальпий растворения соответствующих нитратов РЗЭ в 0,3 N растворе азотной кислоты рассчитаны стандартные энтальпии образования гидратированных и безводных хроматов РЗЭ. При сопоставлении термодинамических свойств хроматов РЗЭ с сульфатами РЗЭ обнаруживается аналогия в изменении значений стандартных энтальпий образования одноступенчатых соединений в зависимости от обратной величины ионных радиусов РЗЭ (рис. 7.2). Ориентировочно оценены значения стандартной энтропии и энергии Гиббса образования некоторых хроматов РЗЭ (табл. 7.5).

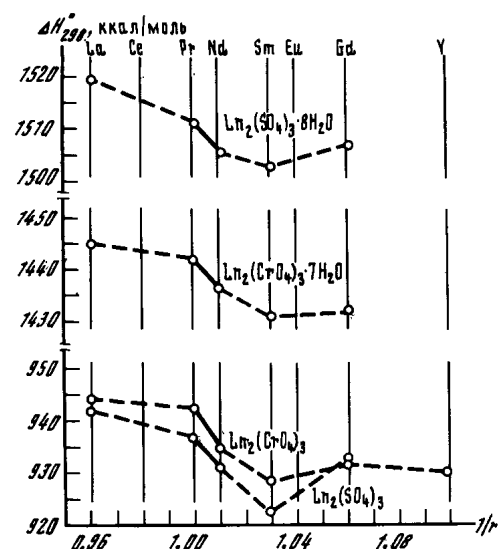


Рис. 7.2. Зависимость изменения значений стандартных энтальпий образования хроматов РЗЭ от обратной величины ионных радиусов [12]

Таблица 7.5

Термодинамические характеристики некоторых хроматов РЗЭ [34]

Соединение	$-\Delta H^\circ_{\text{раств.}, 298}$, ккал/моль	$-\Delta H^\circ_f 298$, ккал/моль	S°_{298} , э.е.	$-\Delta G^\circ_f 298$, ккал/моль
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$7,36 \pm 0,18$	$1445,0 \pm 2,7$		
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$8,20 \pm 0,29$	$1442,4 \pm 4,7$		
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$9,43 \pm 0,07$	$1436,5 \pm 2,7$	163,8	1265,9
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$12,55 \pm 0,09$	$1431,2 \pm 2,6$	163,7	1260,6
$\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$13,64 \pm 0,19$	$1432,0 \pm 2,7$	168,4	1262,9
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$19,66 \pm 0,18$	$1091,2 \pm 2,7$		
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$20,89 \pm 0,18$	$1088,1 \pm 4,7$		
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$29,98 \pm 0,19$	$1074,4 \pm 2,6$		
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$25,84 \pm 0,12$	$1076,2 \pm 2,6$		
$\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$24,84 \pm 0,21$	$1079,2 \pm 2,7$		
$\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$1,96 \pm 0,13$	$1789,0 \pm 3,3$		
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ (аморф.)	$37,30 \pm 0,16$	$936,9 \pm 2,6$	84,6	868,8
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3$ (аморф.)	$32,45 \pm 0,25$	$939,9 \pm 4,7$	84,6	867,0
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$ (аморф.)	$35,42 \pm 0,12$	$931,8 \pm 2,6$	84,8	856,8
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3$ (аморф.)	$41,31 \pm 0,23$	$924,2 \pm 2,6$	85,2	851,2
$\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3$ (аморф.)	$37,56 \pm 0,18$	$929,9 \pm 2,7$	85,6	855,2
$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ (κ)	$29,64 \pm 0,21$	$944,6 \pm 2,7$		
$\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3$ (κ)	$29,62 \pm 0,24$	$942,7 \pm 4,7$		
$\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$ (κ)	$32,95 \pm 0,21$	$934,7 \pm 2,6$		
$\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3$ (κ)	$37,06 \pm 0,21$	$928,4 \pm 2,6$		
$\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3$ (κ)	$35,31 \pm 0,21$	$932,1 \pm 2,7$		

Методы синтеза и физико-химические свойства

Дихроматы РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) выделены при исследовании гетерогенных равновесий в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CrO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C [13–16, 16а, 29]. Области кристаллизации их представлены в табл. 7.1 и на рис. 7.1.

Декагидраты дихроматов РЗЭ ($\text{Sm} \div \text{Er}$) получены также путем взаимодействия хромового ангидрида с оксидом соответствующего РЗЭ, взятых в стехиометрических количествах, при выдерживании смеси порошкообразных оксидов во влажной атмосфере [35, 36]. Аналогичные соединения $\text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ на воздухе неустойчивы, быстро выветриваются, превращаясь в итоге в пентагидраты дихроматов.

Декагидраты дихроматов РЗЭ представляют собой кристаллические вещества, негигроскопичные, хорошо растворимые в воде и в разбавленных минеральных кислотах. По ряду $\text{La} \div \text{Er}$ соединения образуют один изоструктурный ряд [13, 14, 36].

Исследование декагидратов дихроматов РЗЭ методом изотермического высушивания показало, что устойчивыми являются $\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} \div \text{Lu}$), образующиеся при 50°C , $\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, образующийся при 80°C [36]. Дихроматы $\text{Y}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Tm}$) выделены также при изучении растворимости в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CrO}_3\text{--H}_2\text{O}$ [15а–16а, 19].

Соединения $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} \div \text{Lu}$) гигроскопичны, хорошо растворяются в воде, разбавленных минеральных кислотах и по ряду Sm--Lu кристаллизуются в одной и той же модификации, изоструктурной $\text{Y}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [19, 37].

Моногидраты дихроматов РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Dy}$) получены путем изотермического высушивания соответствующих декагидратов дихроматов РЗЭ при 100°C [38]. Выделенные соединения представляют собой темно-коричневые кристаллические порошки, сильногигроскопичные, хорошо растворимые в воде и разбавленных минеральных кислотах.

По данным РФА моногидраты дихроматов La, Pr и Nd изоструктурны между собой, аналогичные соединения $\text{Sm} \div \text{Dy}$ образуют другой изоструктурный ряд [38].

Нагревание моногидратов дихроматов $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ до 200°C не приводит к изменению их состава, но при более высокой температуре (у La при 300°C , у Pr и Nd при 250°C) происходит полное обезвоживание с одновременным разложением соединений [13, 14, 35, 38]. Таким образом, безводные дихроматы $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ не получены.

Изотермический отжиг при 150°C соединений $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} \div \text{Dy}$) приводит к полному обезвоживанию соединений и образованию безводных дихроматов [38].

Дихроматы $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho} \div \text{Lu}$) получены при изотермическом отжиге при 350°C пентагидратов дихроматов соответствующих элементов [38].

Таблица 7.6

Частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [12]

$\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Отнесение частот
450, 470	460		420	Ln--O
530, 570		500, 565	520	$\nu_s(\text{Cr--O--Cr})$
		650	682	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
755, 780	800	740, 780	740, 770	$\nu_{as}(\text{Cr--O--Cr})$
888, 912	890, 990	890, 915	900, 940	$\nu(\text{Cr--O})$
925, 938,	910, 950,	940, 960,	970	
950, 980	970	980		
1625	1615	1590, 1615,	1610, 1625	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
		1630, 1660		
3000–3600	3000–3600	3000–3600	3000–3600	$\nu(\text{OH})$

Все безводные дихроматы РЗЭ от Sm до Lu сильногигроскопичны, образуют один изоструктурный ряд [38].

В дихроматах РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеет мостиковую структуру $\text{O}_3\text{Cr--O--CrO}_3$. В ИК-спектрах (табл. 7.6) в интервале $500\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются четыре группы полос, соответствующих валентным колебаниям $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [12]. Высокая интенсивность ν_s и частота свидетельствуют о нецентросимметричности ионов типа $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В спектрах дихроматов увеличение интенсивности и некоторый сдвиг полосы $\nu_s(\text{Cr--O--Cr})$ в высокочастотную область указывает на уменьшение угла между связями Cr--O--Cr по ряду $\text{La} \div \text{Y}$. Угол 180° не реализуется ни в одном из дихроматов, а сложность полос валентных колебаний $\nu_{as}(\text{Cr--O--Cr})$, $\nu_s(\text{CrO}_3)$ и $\nu_{as}(\text{CrO}_3)$ указывает на то, что наиболее вероятными группами симметрии иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кристаллах дихроматов РЗЭ можно считать C_s и C_{2v} [12].

Термические свойства

По характеру дегидратации и термического разложения декагидраты хроматов РЗЭ могут быть разделены на две группы: к первой относятся соединения $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, ко второй – соединения $\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$ [35] (табл. 7.7).

Схема термического разложения декагидратов $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ в условиях нагревания соединений может быть представлена на примере разложения $\text{La}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [13]:

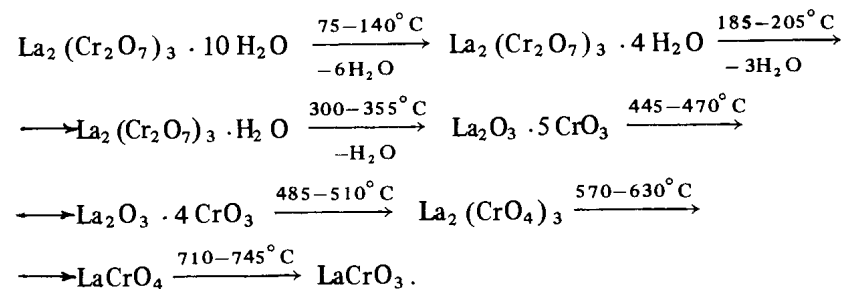


Таблица 7.7

Температуры фазовых превращений (°C) при дегидратации $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Ln	Состав промежуточных фаз		
	$\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
La		75–140	
Pr	120	125	
Nd		85–100; 110–140	
Sm	60–90	120–125	150–185
Eu	65–95	120–125	160–185
Gd	65–100	130	175–195
Dy	55–90	130	
Ho	105–125		
Er	100–125		

Таблица 7.7 (окончание)

Ln	Состав промежуточных фаз		Литература
	$\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	
La	185–205	Не образуются	[13]
Pr	150–170	То же	[4]
Nd	200–210	"	[14]
Sm	185–205	240–250	[36]
Eu	200–210	240–250	[36]
Gd	210–220	240–250	[36]
Dy	205–235	250–260	[36]
Ho		200–235	[36]
Er		200–240	[36]

Таблица 7.8

Термическое разложение $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ [38]

Соединение	Температура разложения, °C		
$\text{Sm}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	400–495	530–570	700–720
$\text{Eu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	465–505	530–570	690–705
$\text{Gd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	465–505	515–555	690–705
$\text{Dy}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	465–505	525–550	680–700
$\text{Ho}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	465–490	525–555	680–700
$\text{Er}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	465–500	525–560	680–710
$\text{Tm}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	460–495	525–550	690–710
$\text{Yb}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	455–490	530–580	700–715
$\text{Lu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$	450–485	530–580	700–715
$-\text{O}_2$, моль	–2,25	–3,5	–4,5
Состав образующихся фаз	$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 +$ $+ \frac{3}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$	$2 \text{LnCrO}_4 +$ $+ 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	$2 \text{LnCrO}_3 +$ $+ 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$

Процесс термической дегидратации $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ легких РЗЭ более сложен и происходит с образованием в качестве промежуточных продуктов пента-, и тетра-, три- и моногидратов дихроматов РЗЭ (табл. 7.8). У соединений La, Pr, Nd отсутствует фаза образования безводных дихроматов. Моногидраты этих соединений разлагаются при температурах выше 250°C с одновременным удалением 1 моля воды и выделением кислорода, что сопровождается образованием промежуточного соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{CrO}_3$ [13, 14, 35]. Повышение температуры до 485–510°C приводит к образованию среднего хромата РЗЭ, дальнейшее разложение которого рассмотрено выше. При дегидратации $\text{Ln}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, Gd) более четко выявляется область существования пентагидратов и тригидратов (см. табл. 7.7). Термическая устойчивость безводных дихроматов РЗЭ практически одинакова (см. табл. 7.8).

7.3. Двойные хроматы РЗЭ и щелочных металлов

Методы получения и диаграммы растворимости

Двойные хроматы РЗЭ со щелочными металлами можно получить как из растворов, так и методами твердофазного синтеза.

Двойной хромат лантана и аммония $\text{NH}_4 \text{La}(\text{CrO}_4)_2$ выделен при взаимодействии кипящих растворов нитрата лантана с хроматом аммония [39]. При сливании тех же растворов на холоду выделяется кристаллогидрат $\text{NH}_4 \text{La}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [40, 41].

При изучении гетерогенных равновесий в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd) при 25°C методом остаточных концентраций ($[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3] \approx 0,1 \text{ M}$) найдены условия образования $\text{NH}_4 \text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$. Они выделяются смешиванием растворов при $1 < n < 2,5$ (n – исходные молярные соотношения $\text{CrO}_3 : \text{Ln}_2\text{O}_3$) и $(\text{NH}_4)_3 \text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ при $n \geq 3$. При этом x для соли La равен 1,5, Pr – 1, Nd – 2 [42]. Кристаллогидрат $\text{NH}_4 \text{La}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ обнаружен не был.

При изучении растворимости в системе $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ было установлено образование лишь соединения $(\text{NH}_4)_3 \text{La}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [43].

Сведения о существовании соединений с литием и натрием состава $\text{MLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ приведены лишь в одной работе [40]. Они получены сливанием на холоду растворов нитрата лантана и хромата соответствующего щелочного элемента.

Безводные хроматы $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) выделены при смешивании кипящих растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4 [39]. Соединение $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$ выделяется в чистом виде в широкой области концентраций и соотношений ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{K}_2\text{CrO}_4 = 1 : 0,85 \div 3,4$) исходных компонентов [39]. Сливание растворов нитрата лантана с хроматом калия при комнатной температуре не дает возможности получить достаточно чистое соединение $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$.

В ряде работ, в том числе и ранних, упоминается о возможности получения препаративным методом путем сливания растворов хлоридов или нитратов РЗЭ с раствором хромата калия гидратированных двойных хроматов следующих составов: $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

[40, 41], $KPr(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ и $K_3Pr(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ [44], $KSm(CrO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ [45], $K_{10}Gd_4(CrO_4)_{11} \cdot 10 H_2O$ и $KGd(CrO_4)_2 \cdot 3,5 H_2O$ [46].

В системе $La_2(CrO_4)_3 - K_2CrO_4 - H_2O$ [47] выявлены области кристаллизации пяти двойных хроматов лантана с калием: $KLa(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ и $K_3La(CrO_4)_3 \cdot 1,5 H_2O$, устойчивых при концентрации в растворе 7,5 мас. % K_2CrO_4 ; $K_8La_2(CrO_4)_7 \cdot 2 H_2O$, существующего в области концентраций K_2CrO_4 от 7,5 до 11 мас. %; $K_9La_2(CrO_4)_{7,5} \cdot 2 H_2O$, кристаллизующегося из растворов при концентрации K_2CrO_4 от 11,1 до 17,8 мас. %, и $K_5La(CrO_4)_4 \cdot H_2O$, имеющего наиболее широкую область существования от 17,8 до 39,4 мас. % K_2CrO_4 .

В системе $Pr(NO_3)_3 - K_2CrO_4 - H_2O$ $KPr(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n \leq 5$ молям) выделяется при содержании в растворе от 30,3 до 98,8 г-экв. % K^+ . При более высоком содержании калия (99,3–99,7 г-экв. %) состав твердой фазы является промежуточным между $K_3Pr(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ и $K_8Pr_2(CrO_4)_7 \cdot n H_2O$ [27].

В системе $Y(NO_3)_3 - K_2CrO_4 - H_2O$ были найдены области кристаллизации следующих соединений: оранжевой соли $KY(CrO_4)_2 \cdot 3 H_2O$, выделяющейся из растворов, содержащих Y^{3+} от 0,8 до 49 и CrO_4^{2-} — от 6,9 до 38,1 г-экв. %; соединения желтого цвета предположительного состава $K_3Y(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ и $K_8Y_2(CrO_4)_7 \cdot n H_2O$, кристаллизующихся при очень высоких содержаниях в растворе ионов CrO_4^{2-} (от 44 до 87 г-экв. %) и K^+ (от 98,8 до 99,92 г-экв. %) [17].

Систематические исследования по выявлению условий синтеза двойных хроматов РЗЭ со щелочными элементами были проведены с использованием метода остаточных концентраций [48–52]. Установлено, что в системах $Ln(NO_3)_3 - M_2CrO_4 - H_2O$ [48, 49] при 25°C и $[Ln_2O_3] = 0,1 M$ ($Ln = La, Nd, Sm, Er, Yb, Y, M = K, Rb$) образуются два типа двойных хроматов: $MLn(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$ и $M_3Ln(CrO_4)_3 \cdot H_2O$. Соединение первого типа выделяется при мольных отношениях $Ln_2O_3 : CrO_3$ в исходных растворах от 1 : 1 до 1 : 4; второе — при 1 : 6 и выше. При этом авторы отмечают, что указанного типа соединения в системах с рубидием образуются через сутки, в системах с калием — через 2 нед. При уменьшении концентрации Ln_2O_3 до 0,01 M образование соединения $RbLn(CrO_4)_2$ происходит через 17 сут, соединение $KLn(CrO_4)_2$ даже через месяц выделяется в смеси с $Ln_2(CrO_4)_3$. Второго типа соединения при указанных малых концентрациях Ln_2O_3 в исходных растворах ни в одной из изученных систем выделить не удалось.

Образование соединения $M_3Ln(CrO_4)_3$ происходит легче с калием, нежели с рубидием; с цезием указанного состава соединения не выделены. Подобные соединения легче образуются с РЗЭ начала ряда. Образование $K_3Er(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ происходит за более длительное время, чем с неодимом и самарием, и с большим трудом: необходимо выдерживание смесей при перемешивании в течение не менее 1 мес. и исходные мольные соотношения $Ln_2O_3 : CrO_3$ должны быть не менее 1 : 7. В системах с рубидием указанного типа соединения для тяжелых РЗЭ выделены не были. В системе $Y(NO_3)_3 - Rb_2CrO_4 - H_2O$ ($t = 25^\circ$ и $[Y_2O_3] = 0,1 M$) выделено только одно соединение — $RbY(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ [49].

Для систем $Ln(NO_3)_3 - Cs_2CrO_4 - H_2O$ в широком интервале концентраций (от 0,01 до 0,3 M Ln_2O_3) раствора $Ln(NO_3)_3$ и при исходных моль-

ных отношениях $Ln_2O_3 : CrO_3$ от 1 : 1 до 1 : 10 характерно образование лишь одного соединения состава $CsLn(CrO_4)_2 \cdot n H_2O$, где $n = 0$ (La) и $n = 1$ (Pr ÷ Lu, Y) [49–52]. Образование двойного хромата у элементов цериевой подгруппы с цезием осуществляется в течение 4ч, а иттриевой — 6 ч.

На основании изучения систем были выбраны следующие условия синтеза двойных хроматов. Соединения состава $MLn(CrO_4)_2 \cdot n H_2O$ получали сливанием при комнатной температуре 0,1 M растворов нитратов РЗЭ с близкими к насыщенным растворами щелочных металлов (K, Rb, Cs), взятых в эквимольных количествах.

При получении соединений $KLn(CrO_4)_2 \cdot n H_2O$ для всего ряда РЗЭ и Y и $K_3Ln(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ для легких РЗЭ (La ÷ Gd) синтез осуществляли перемешиванием растворов в течение 2 нед. Соединения $RbLn(CrO_4)_2 \cdot n H_2O$ с легкими РЗЭ (La ÷ Gd) синтезировали в течение 1 сут, соединения аналогичного состава, но с тяжелыми РЗЭ (Tb ÷ Lu, Y) — в течение 2 сут, соединения $Rb_3Ln(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ с легкими РЗЭ — в течение 2 нед. Синтез $CsLn(CrO_4)_2 \cdot n H_2O$ с легкими РЗЭ проводили 4 ч, с тяжелыми РЗЭ — 6 ч.

Указанным путем были получены соединения $KLn(CrO_4)_2$ ($Ln = La \div Dy$), $KLn(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = Ho \div Lu, Y$) [48], $K_3Ln(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = Pr \div Gd$), $K_3La(CrO_4)_3 \cdot 0,5 H_2O$ [48, 49]. У рубидия выделены $RbLn(CrO_4)_2$ ($Ln = La \div Nd$), $RbSm(CrO_4)_2 \cdot 0,5 H_2O$, $RbLn(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = Eu \div Lu, Y$), $Rb_3Ln(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = La \div Gd$) [53, 54]. Для цезия выделены $CsLn(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = Pr \div Lu, Y$), $CsLa(CrO_4)_2$ [55, 56].

Таким образом, наиболее полный ряд моногидратов состава $MLn(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ известен для производных с цезием: они существуют в ряду РЗЭ от Pr до Lu, рубидиевые соединения этого же типа выделены начиная с Eu, калиевые — с Ho. Такая закономерность в образовании моногидратов двойных хроматов типа $MLn(CrO_4)_2$ позволила предположить, что вода не связана с ионами щелочных металлов, поскольку известно, что склонность к гидратации в соединениях щелочных элементов по ряду K—Rb—Cs падает. Вероятнее всего, вода входит во внутреннюю сферу РЗЭ, что хорошо коррелирует с известными представлениями об увеличении степени гидратации ионов РЗЭ по ряду La ÷ Lu.

Двойные хроматы РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm) с таллием состава $Tl_3Ln(CrO_4)_3 \cdot n H_2O$ получены из $Tl(NO_3)_3$ и $KLn(CrO_4)_2 \cdot H_2O$, взятых в стехиометрическом соотношении. Перетертые смеси солей помещали в ампулы, добавляли воду ($\approx 80\%$ объема), запаивали и выдерживали при температуре 120°C в течение 4 ч [57].

Двойные хроматы скандия $MSc(CrO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ ($M = NH_4, Na, K, Rb$ и Cs) получали сливанием раствора нитрата скандия (с концентрацией 1–2 мас. % Sc_2O_3) и дихроматов щелочных металлов и аммония, взятых в пятикратном избытке по отношению к стехиометрии. Соединения выделяли из растворов кристаллизацией при 18–20°C. Двойной хромат с натрием $NaSc(CrO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ образуется при pH 3–4, соединения $MSc(CrO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ ($M = NH_4, K, Rb$) и $CsSc(CrO_4)_2$ — при pH 3–4,8. Растворы с осадками нагревали при механическом перемешивании в течение 3–4 ч, осадки промывали холодной водой и высушивали на воздухе [58]. При взаимо-

Соединение	Условия получения	Литература
1	2	3
$\text{NH}_4\text{La}(\text{CrO}_4)_2$	Сливание кипящих р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	[39]
$\text{NH}_4\text{La}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	Обнаружено при исследовании системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	[42]
$\text{NH}_4\text{La}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Смешивание р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ на холоду	[40, 41]
$(\text{NH}_4)_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[43]
$(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[42]
$\text{NH}_4\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[42]
$\text{LiLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Сливание р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и M_2CrO_4 на холоду	[40]
$\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$)	Нагревание эквимольных количеств Na_2CrO_4 и $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ при 550°C	[61–63]
$\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}, \text{Y}$)	Нагревание смеси оксидов РЗЭ с CrO_3 и Na_2CrO_4 (либо с $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) при $200-350^\circ\text{C}$	[64]
$\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$	Сливание кипящих р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4	[39]
	При кипячении р-ра $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ с избыточным количеством р-ра KNO_3	[39]
$\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)	Нагревание эквимольных количеств $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ и K_2CrO_4 при 650°C	[39]
	$\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ и K_2CrO_4 при 550°C	[60]
$\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сливание р-ров $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4 на холоду; твердая фаза в системе $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[40]
$\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Сливание р-ра $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с избыточным количеством K_2CrO_4	[4]
$\text{K}_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{La}_2(\text{CrO}_4)_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[47]

1	2	3
$\text{K}_9\text{La}_2(\text{CrO}_4)_{7,5} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	То же	
$\text{K}_5\text{La}(\text{CrO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	
$\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Dy}$), $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} \div \text{Lu}$ и Y)	Сливание эквимольных количеств р-ров $0,1 \text{M}$ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4	[48, 49]
$\text{KPr}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сливание р-ров $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4	[44]
$\text{K}_3\text{Pr}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Сливание р-ра $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с избыточным количеством насыщ. р-ра K_2CrO_4	[44]
$\text{KPr}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[27]
$\text{K}_3\text{Pr}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		
$\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействие р-ров $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4	[45]
$\text{K}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Gd}$)	Сливание стехиометрических количеств р-ров $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CrO_4	[48]
$\text{KGd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	Прибавление р-ра K_2CrO_4 к стехиометрическому количеству конц. р-ра $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	[46]
$\text{K}_{10}\text{Gd}_4(\text{CrO}_4)_{11} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Смешение р-ра $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с насыщ. р-ром K_2CrO_4	[46]
$\text{KY}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Y}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза в системе $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	[17]
$\text{RbLa}(\text{CrO}_4)_2$	Нагревание эквимольных количеств $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ и Rb_2CrO_4 при 650°C	[39]
$\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$)	Нагревание смесей $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ и Rb_2CrO_4 при 550°C	[62, 61]
$\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$), $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}, \text{Y}$)	Сливание р-ров $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и Rb_2CrO_4 в стехиометрических количествах	[49, 50, 53]
$\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Сливание $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и Rb_2CrO_4 в стехиометрических количествах	[54]
$\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$)	Нагревание эквимольных смесей $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ и Cs_2CrO_4	[62, 63]

Таблица 7.9 (окончание)

1	2	3
$\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}, \text{Y}$)	Взаимодействие эквимольных количеств р-ров $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и Cs_2CrO_4	[55, 56]
$\text{Ti}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)	Гидротермальный синтез из стехиометрических количеств $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ при 120°C	[57]
$\text{TiLa}(\text{CrO}_4)_2$	Нагреванием смеси $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ и Ti_2CrO_4	[39]

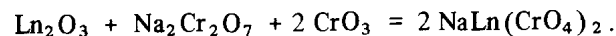
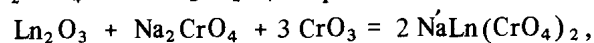
действию растворов хлорида скандия с дихроматами калия, рубидия и цезия соединение постоянного состава можно выделить лишь для цезия $\text{CsSc}(\text{CrO}_4)_2$. В остальных случаях полученные соединения содержат избыточные количества хромат-иона и щелочного металла [59].

Синтез $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{CsSc}(\text{CrO}_4)_2$ можно осуществить и другим способом: сначала гидроксид скандия вносят в водный раствор хромовой кислоты, взятый в небольшом избытке по отношению к рассчитанному количеству для выделения $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3$. Затем к раствору с концентрацией оксида скандия 20 г/л прибавляют растворы хроматов соответствующих щелочных металлов (с концентрацией 200–400 г/л), взятых в соотношении $\text{M} : \text{Sc} = 1,05 \div 1,1$. Полученные смеси (рН 3–4,5) нагревают и выдерживают при $80\text{--}90^\circ$ в течение 2–3 ч. Осадки промывают холодной водой и высушивают на воздухе [60].

Известны также методы твердофазного синтеза двойных хроматов РЗЭ. Соединения $\text{MLa}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$) были получены взаимодействием при нагревании эквимольных смесей $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ и M_2CrO_4 , которые выдерживали в течение 4 ч сначала при температуре 450 , затем 650°C [39].

Двойные хроматы $\text{MLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) синтезированы нагреванием смесей $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и M_2CrO_4 сначала при $400\text{--}420^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, затем при 550°C в течение 10 ч [61–63]. Отмечено, что образование двойных хроматов протекает быстрее при использовании кристаллогидратов хроматов РЗЭ, чем безводных солей.

Синтез двойных хроматов состава $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}, \text{Y}$) был осуществлен взаимодействием оксидов соответствующих РЗЭ с CrO_3 и Na_2CrO_4 либо $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по реакциям



При этом смеси оксидов РЗЭ от Eu до Tb нагревали 6 ч при 200°C , а более тяжелых РЗЭ ($\text{Ho} \div \text{Lu}$) 24 ч при 350°C [64].

Состав и условия получения известных двойных хроматов РЗЭ со щелочными элементами, галлием и аммонием приведены в табл. 7.9.

Известны немногочисленные работы по исследованию состава комп-

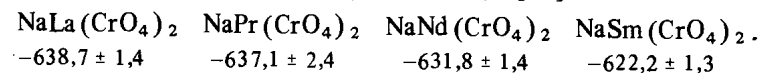
лексов хроматов РЗЭ в растворах. При определении электропроводности в системе $\text{La}(\text{ClO}_4)_3\text{--K}_2\text{CrO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [65] было установлено образование двух типов комплексных ионов LaCrO_4^+ и $\text{La}(\text{CrO}_4)_2^-$ в области значений рН 5,0–6,0 с константами нестойкости $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 6,6 \cdot 10^{-4}$. Зафиксировано образование комплексного иона CeCrO_4^+ , устойчивого при недостатке хромат-ионов. Методом высокочастотного потенциометрического титрования хлоридов РЗЭ ($\text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) растворами хромата или дихромата калия, а также по данным анализов растворов над осадками с помощью ионитов установлено образование комплексных ионов $[\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Ln}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ [21]. Эти комплексы чрезвычайно неустойчивы, и малейшие изменения рН приводят к их разрушению. Так, комплексный ион иттрия существует при рН 6,6, а эрбия – при 6,1. Повышение значения рН до 7 вызывает образование основных хроматов.

Физико-химические свойства

Двойные хроматы РЗЭ и щелочных элементов, полученные из растворов, представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета с различными оттенками, соединения, синтезированные твердофазным методом, – порошки желто-зеленого цвета. Двойные хроматы РЗЭ устойчивы на воздухе, легко разлагаются минеральными кислотами, но в воде растворяются плохо. Рассчитанные значения растворимости некоторых двойных хроматов приведены в табл. 7.10.

Растворимость соединений возрастает при переходе от легких РЗЭ к тяжелым (при одном и том же щелочном металле). Наибольшей растворимостью, как и в ряду средних хроматов РЗЭ, обладают соединения иттрия. Для солей с одним и тем же РЗЭ при переходе от K к Cs растворимость падает. Таким образом, наименьшая растворимость у двойных хроматов легких РЗЭ с цезием и наибольшая – у соединений тяжелых РЗЭ с калием.

Стандартные теплоты образования некоторых соединений этого типа имеют следующие значения (ккал/моль) [66]:



Двойные хроматы скандия состава $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{CsSc}(\text{CrO}_4)_2$ представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета, устойчивые на воздухе, хорошо растворимые в разбавленных кислотах и при нагревании в воде. При взаимодействии с водой и разбавленными растворами хроматов и дихроматов щелочных металлов соединения подвергаются гидролизу с образованием в осадках основных солей переменного состава [59, 60]. Характер растворения в воде – инконгруэнтный [24]. В зависимости от природы одновалентного катиона степень гидролиза соединения уменьшается по ряду $\text{Na--K--NH}_4\text{--Rb--Cs}$.

При изучении поведения комплексных хроматов натрия, калия и аммония в растворах соответствующих дихроматов и хроматов установлено, что $\text{NaSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гидролизует в растворах Na_2CrO_4 и устойчив только в растворах дихромата натрия при концентрации его более

Таблица 7.10

Растворимость $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$ в воде в присутствии витратов щелочных металлов ($c_{M_2O} = 0,3 \text{ M}$) [49]

Соединение	Растворимость		Соединение	Растворимость	
	моль/л	г/л		моль/л	г/л
$\text{KNd}(\text{CrO}_4)_2$	0,004	1,66	$\text{RbYb}(\text{CrO}_4)_2$	0,0074	3,62
$\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2$	0,010	4,21	$\text{RbY}(\text{CrO}_4)_2$	0,0092	3,65
$\text{KEr}(\text{CrO}_4)_2$	0,0096	4,21	$\text{CsSm}(\text{CrO}_4)_2$	0,0004	0,206
$\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2$	0,0010	0,467	$\text{CsY}(\text{CrO}_4)_2$	0,0008	0,712
$\text{RbNd}(\text{CrO}_4)_2$	0,0014	0,65			

Таблица 7.11

Области существования (мас. %) $M\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворах хроматов и дихроматов щелочных металлов и аммония [65]

Двойной хромат	Раствор хромата (бихромата)	c_{min} , мас. %	c_{max} , мас. %
$\text{NaSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	16,5	59,2
$\text{KSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K_2CrO_4	8,7	35,1
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3,8	21,4
$\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	7,0	14,7
	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	9,1	43,6

16,5 мас.%. Образующиеся основные хроматы скандия малорастворимы в воде (0,03 мас. % Sc_2O_3 при 25°C).

Двойные хроматы скандия с калием и аммонием более устойчивы и кристаллизуются в чистом состоянии из водных растворов хроматов и дихроматов при определенных их концентрациях (табл. 7.11).

Растворимость двойных хроматов скандия в растворах дихроматов при одном и том же содержании CrO_3 уменьшается по ряду $\text{Na} > \text{NH}_4 > \text{K}$. Растворимость $\text{KSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворах хромата и дихромата калия при 8,5 мас. % составляет 0,001–0,003 мас. % [60].

Строение

По данным [39], все синтезированные как из растворов, так и твердофазным методом соединения $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{NH}_4\text{La}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{RbLa}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{TlLa}(\text{CrO}_4)_2$ изоструктурны и кристаллизуются по типу хеттонита (ThSiO_4), как и SrCrO_4 .

Автор [39] считает, что такую же структуру должны иметь аналогичные соединения калия, рубидия, аммония со всеми РЗЭ цериевой подгруппы. По данным [41], кристаллогидрат $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отнесен также к структурному типу хеттонита. Для $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$ и двойных хроматов иттриевой подгруппы с другими щелочными элементами на основании величин ионных радиусов предполагают структуру циркона [39].

Результаты рентгенофазового анализа двойных хроматов, полученных методом твердофазного синтеза, показали [62–64], что в ряду соединений

натрия существуют два структурных типа: 1) $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$ и 2) $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$ и Y). Структура циркона при этом для $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$ авторами не подтверждена. Соединения $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$) и $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$) изоструктурны, но кристаллизуются в иной модификации, чем соединения натрия. Соединение $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2$ отличается по структуре от этой группы двойных хроматов РЗЭ. Производные $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) изоструктурны, а $\text{CsSm}(\text{CrO}_4)_2$ кристаллизуется по иному типу. Таким образом, синтезированные соединения образуют шесть структурных типов. Выводы, сделанные на основании рентгенографического анализа, хорошо согласуются с данными по определению значений плотностей, измеренных пикнометрическим методом (рис. 7.3).

Рентгенографическое исследование полученных из растворов двойных хроматов РЗЭ с калием типа $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ позволило установить существование трех изоструктурных групп по ряду РЗЭ [49]. К первой группе принадлежат двойные хроматы с РЗЭ от лантана до самария включительно, они изоструктурны аналогичным соединениям, выделенным твердофазным методом [62, 63]. Ко второй группе отнесены двойные хроматы калия с европием, тербием и диспрозием; к третьей – моногидраты РЗЭ от гольмия до лютеция и иттрия. После обезвоживания $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ их структура изменяется, становится идентичной структуре двойных хроматов калия с РЗЭ от европия до диспрозия.

В синтезированных из водных растворов двойных хроматах РЗЭ с рубидием обнаружены три группы изоструктурных соединений: 1) $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), 2) $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (изоструктурны соединениям, полученным твердофазным методом) и 3) $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}$ и Y). После обезвоживания кристаллогидратов их структура изменяется, и по ряду РЗЭ $\text{Eu} \div \text{Lu}$ соединения однотипны [53].

Выделенные из растворов соединения $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$ и Y) изоструктурны. Образующийся из растворов $\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$ отличается по структуре от остальных соединений [55, 56]. Полученные при нагревании моногидратов $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$ образуют новый изоструктурный ряд ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$ и Y). По структуре они отличаются от аналогичных соединений, синтезированных твердофазным методом [62, 63]. Исключение составляет лишь $\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$.

Данные по измерению плотностей двойных хроматов калия, рубидия и цезия хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа [49, 53, 55, 56] (рис. 7.4).

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа соединения РЗЭ с калием, рубидием и цезием, выделенные из водных растворов и полученные обезвоживанием кристаллогидратов, можно разбить на следующие изоструктурные группы: I – $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Sm}$), $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Nd}$), $\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$; II – $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}$ и Y), $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}$ и Y); IV – $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$ и Y); V – $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho} \div \text{Lu}$ и Y); VI – $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} \div \text{Lu}$ и Y); VII – $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Lu}$ и Y).

Поиск структурных аналогов полученных соединений оказался успешным лишь для представителей группы I [67]. Индексирование порошко-

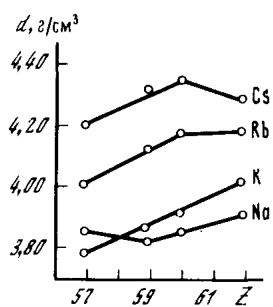


Рис. 7.3. Изменение плотности соединений $MLn(CrO_4)_2$ по ряду РЗЭ [62]

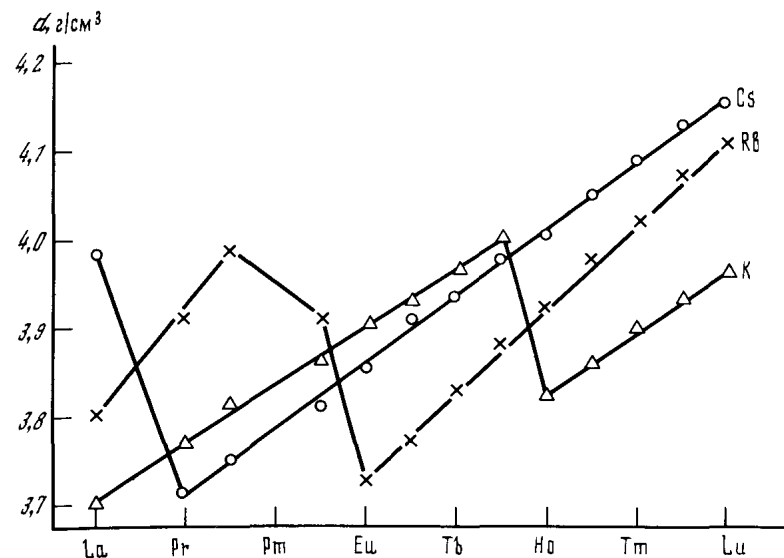


Рис. 7.4. Изменение плотности гидратов двойных хроматов $MLn(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$ по ряду РЗЭ [49]

грамм соединений было проведено, исходя из их изотопии крокоиту $PbCrO_4$ (пр. гр. $P2_1/n, Z = 4$) при удвоении параметров a и c за счет упорядочения катионной подрешетки (гетеровалентный изоморфизм $2Pb \rightarrow Ln + M$). В табл. 7.12 приведены расчетные значения параметров элементарной ячейки для этой группы соединений. Четко прослеживается эффект лантаноидного сжатия: при уменьшении величины радиуса иона РЗЭ происходит закономерное уменьшение параметров a , b , c и объемов элементарных ячеек. Изменение величины радиуса щелочного металла (от К к Cs) приводит к увеличению параметров и объемов решетки в соединениях с одинаковым атомом РЗЭ.

На рис. 7.5 представлен возможный вариант структуры соединений этой группы, построенный на основе хорошо изученной структуры $PbCrO_4$. В крокоите каждый атом свинца находится в окружении семи тетраэдров CrO_4^{2-} , его к.ч. равно десяти. Атомы щелочных металлов и РЗЭ в удвоенной по параметрам a и c решетке упорядочены по позициям свинца. Однако неравноценность катионов по их поляризующей способности может привести к появлению двух типов по-разному искаженных хроматных групп и к понижению симметрии решетки, а следовательно, к переходу от федоровской группы $P2_1/n$ к $P2_1$ либо $P2_1/m$ [49].

Таблица 7.12

Кристаллохимические характеристики соединений $MLn(CrO_4)_2$

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$
$KLa(CrO_4)_2$	14,36	7,43	13,68	103,14	1421,78
$KPr(CrO_4)_2$	14,27	7,40	13,63	103,05	1402,31
$KNd(CrO_4)_2$	14,24	7,38	13,61	102,86	1393,30
$KSm(CrO_4)_2$	14,16	7,34	13,57	102,84	1376,96
$RbLa(CrO_4)_2$	14,56	7,48	13,76	102,88	1462,92
$RbPr(CrO_4)_2$	14,50	7,46	13,74	102,76	1447,18
$RbNd(CrO_4)_2$	14,46	7,43	13,69	102,68	1436,41
$CsLa(CrO_4)_2$	14,82	7,56	14,12	100,56	1556,36

Данные рентгенофазового анализа кристаллогидратов соединений типа $K_3Ln(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ показали, что соединения от празеодима до гадолиния изоструктурны; соединение лантана отличается по структуре от остальных представителей этой группы [48]. Двойные хроматы $Rb_3Ln(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = La \div Gd$) образуют еще один ряд изотипных соединений [54]. После обезвоживания калиевых и рубидиевых солей их структура изменяется. При этом безводные соединения сохраняют изоструктурность по ряду РЗЭ.

Выделенные из растворов $(NH_4)_3La(CrO_4)_3 \cdot 1,5H_2O$, $(NH_4)_3Pr(CrO_4)_3 \cdot H_2O$, $(NH_4)_3Nd(CrO_4)_3 \cdot 2H_2O$ [42], по данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, изоструктурны.

Двойные хроматы $TlLn(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) изоструктурны между собой, структура не меняется и после обезвоживания, что дает основание отнести воду к цеолитному типу [57]. По характеру рентгенограмм они близки к $K_3Ln(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ [48].

Колесательные спектры соединений типа $MLn(CrO_4)_2$, полученных как твердофазным методом синтеза, так и из растворов, весьма сложны [49, 53, 55, 56, 64, 68–70]. Как правило, в области валентных колебаний CrO_4^{2-} -иона ИК-спектры содержат от 7 до 9 полос. Их анализ привел к выводу о существовании определенных изоструктурных групп среди всех выделенных двойных хроматов. Полученные из растворов и твердофазным методом соединения $KLn(CrO_4)_2$ ($Ln = La \div Sm$), $RbLn(CrO_4)_2$ ($Ln = La \div Nd$) и $CsLa(CrO_4)_2$ изотипны. ИК- и КР-спектры этих солей вполне удовлетворительно были интерпретированы методами фактор-группового анализа колебаний кристаллов [69] на основании предположения о принадлежности соединений калия и рубидия к структурному типу монацита [39] (пр. гр. $C_{2h}^5 - P2_1/n, Z = 4$). В элементарной ячейке, относящейся к C_{2h}^5 , ионы CrO_4^{2-} занимают общие положения C_1 , следовательно, их низкая локальная симметрия будет приводить к полному снятию вырождения и активности всех нормальных колебаний CrO_4^{2-} -групп в спектрах. Наличие восьми полос в области частот валентных колебаний CrO_4^{2-} -иона ($800-1000 \text{ см}^{-1}$) в ИК- и КР-спектрах соединений этой группы может быть ре-

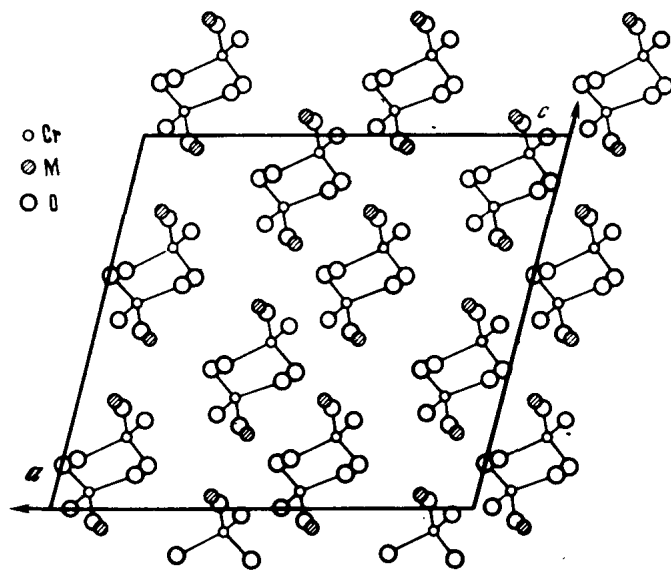


Рис. 7.5. Возможные варианты структуры $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$ [49]
 $M = \text{K}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; M = \text{Rb}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; M = \text{Cs}, \text{Ln} = \text{La}$

зультатом дублетного расщепления каждой из невырожденных компонент $\nu_3(F_2)$ и $\nu_1(A_1)$. Наличие в ИК-спектрах девяти полос валентных колебаний объясняется случайными причинами, такими, как резонанс Ферми, либо взаимодействием колебаний CrO_4^{2-} -группы с колебаниями кристаллической решетки. Число линий в КР-спектрах в области частот валентных колебаний CrO_4^{2-} ($200\text{--}450\text{ см}^{-1}$) равно 5, что хорошо согласуется с правилами отбора, отвечающими рассмотрению лишь локальной симметрии ионов CrO_4^{2-} в структуре кристалла (табл. 7.13). Значительная величина факторгруппового расщепления частот $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ может быть обусловлена перераспределением электронной плотности в хромат-ионах вследствие образования связей $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Ln}$.

Анализ колебательных спектров безводных солей $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$, кристаллизующихся в иных структурных группах, позволяет заключить, что все соединения, видимо, образуют кристаллы моноклинной сингонии. Наблюдается существенное различие в характере спектров соединений, относящихся к разным изоструктурным группам, при аналогии спектров внутри каждой группы [49, 68, 69].

ИК-спектроскопические исследования двойных хроматов типа $M_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}; \text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$) [48, 54] находятся в полном согласии с данными рентгенографического анализа. Спектры соединений $\text{K}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \div \text{Gd}$), $\text{K}_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$) различны [48, 54] (табл. 7.14). По ним можно судить о довольно высокой прочности связи воды в соединениях.

Характер ИК-спектров двойных хроматов аммония типа $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о присутствии в соединениях

Таблица 7.13

Частоты (см^{-1}) иона CrO_4^{2-} в ИК- и КР-спектрах $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$ [69]

$\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$		$\text{KEu}(\text{CrO}_4)_2$		$\text{RbEu}(\text{CrO}_4)_2$		$\text{CsEu}(\text{CrO}_4)_2$	Отнесение полос
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
	346		333		335		Деформац. колебания $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$
	355		358		355		
			382		389		
	404	415	406	415 пл.			
435						421	$\nu_3(F_2)$
455		451		445	446	442	
475				485		482	
809		800		807	812	775 пл.	
820		824		827		810	
835			836	840		830	
846	842	846				840	
						856	
	865	870	865	870	860	871	
879	884	878,896	884,891			888	
907				903	898	900	$\nu_1(A_1)$
	921	915					
938		933	930	937	930	936	
951				955		950	
962	963		955				$\nu_3(F_2)$
	984	984			968		

Таблица 7.14

Частоты (см^{-1}) полос поглощения в ИК-спектре $\text{K}_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [48]

$\delta(\text{O} - \text{Cr})$	$\nu(\text{O} - \text{Cr})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
428	770, 803, 820	1600	3200–3500
435	839, 852, 877 915, 937, 963		

CrO_4^{2-} -ионов низкой симметрии, количество компонент $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ достигает восьми. Колебания молекул воды проявляются в виде двух полос $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в области частот $1595\text{--}1600$ и $1640\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии в соединениях двух типов воды.

ИК-спектры поглощения двойных хроматов состава $\text{M}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в области частот $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ содержат две полосы валентных колебаний CrO_4^{2-} -группы ν_1 и ν_3 , каждая из которых имеет тонкую структуру, что дает основание предположить довольно низ-

кую симметрию хромато группы; искажение структуры хромато группы происходит, по-видимому, из-за ее бидентатной координации к ионам Ln^{3+} [57].

В соединениях $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) симметрия хромат-иона понижена до C_{3v} . Судя по смещению частот ν_1, ν_3 и ν_4 в спектрах $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с безводными соединениями можно предположить существование взаимодействия CrO_4^{2-} -групп с молекулами воды. В спектрах всех соединений проявляются полосы поглощения в области $425\text{--}570$ и $600\text{--}660 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям связей $\text{Sc}-\text{O}$ и $\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}$. Колебания молекул воды проявляются в спектрах в виде одиночных полос в интервале 1585 и $3240\text{--}3370 \text{ см}^{-1}$ [24].

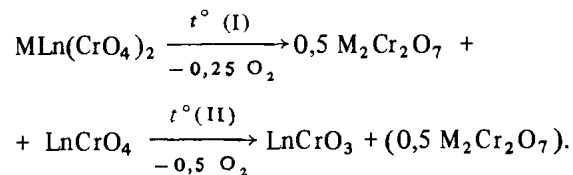
В соединении $\text{CsSc}(\text{CrO}_4)_2$ можно предположить бидентатную координацию хроматных групп и изменение их симметрии от T_d до C_{2v} либо C_s . На основании кристаллических характеристик соединение $\text{CsSc}(\text{CrO}_4)_2$ следует отнести к моноклинной сингонии ($n > 1,780$; $N_g - N_p \approx 0,040 \div 0,050$ [58, 59]).

Термические свойства

В группе двойных хроматов $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$ и Y), полученных твердофазным методом [62, 64], полиморфное превращение выявлено у соединения лантана ($520\text{--}530^\circ\text{C}$). Соединения разлагаются в одну стадию, при этом температура начала процесса разложения понижается от $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$ (745°C) к $\text{NaLu}(\text{CrO}_4)_2$ (580°C). Конечными продуктами разложения $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$ являются $\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{LnCrO}_3$. Хроматы лантана с калием, рубидием и цезием состава $\text{MLa}(\text{CrO}_4)_2$ в области температур $475\text{--}500^\circ\text{C}$ имеют обратимый фазовый переход. При более высокой температуре происходит их разложение.

Соединения $\text{MLn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$ и Y) обезвоживаются в одну стадию в интервале температур $156\text{--}320^\circ\text{C}$, затем протекает кристаллизация безводных соединений ($320\text{--}430^\circ\text{C}$), при этом образуется новая структурная форма у всех двойных хроматов, за исключением $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, который обезвоживается без изменения структуры [49].

Разложение двойных хроматов РЗЭ с калием [71], рубидием и цезием [72] протекает в области $600\text{--}800^\circ\text{C}$ через стадию образования хроматов РЗЭ состава LnCrO_4 по схеме



Устойчивость двойных хроматов РЗЭ со щелочными металлами падает по ряду $\text{La} \div \text{Lu}$. При выявлении закономерностей в термическом поведе-

Таблица 7.15

Температуры разложения ($^\circ\text{C}$) двойных хроматов типа $\text{M}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$ [48, 54]

Ln	$\text{K}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$	$\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$	Ln	$\text{K}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$	$\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$
La	730–773	670–747	Sm	659–707	527–717
Pr	700–750	633–690	Eu	653–690	480–683
Nd	652–712	620–690	Gd	633–707	490–715

Таблица 7.16

Температуры разложения ($^\circ\text{C}$) двойных хроматов РЗЭ со щелочными металлами

Ln	$\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$
La	I 710–730	I 717–731	I 736–750
	II 734–744	II 750–790	II 756–793
Pr	I 690–710	I 709–735	I 734–756
	II 720–730	II 756–762	II 763–772
Nd	I 675–695	I 694–725	I 720–744
	II 705–710	II 730–753	II 744–752
Sm	I 665–680	I 675–700	I 710–735
	II 690–708	II 720–738	II 735–741
Eu	I 660–690	I 671–700	I 697–725
	II 700–715	II 717–722	II 725–733
Gd	I 648–676	I 664–684	I 678–710
	II 676–694	II 692–726	II 714–723
Tb	I 650–680	I 654–670	I 635–664
	II 685–700	II 688–694	II 680–688
Dy	I 652–711	I 638–656	I 626–648
	II 720–728	II 682–696	II 669–690
Ho	I 637–667	I 619–644	I 622–646
	II 680–700	II 660–690	II 664–672
Er	I 636–657	I 616–623	I 608–632
	II 673–687	II 635–666	II 646–670
Tm	I 631–654	I 616–628	I 602–624
	II 662–680	II 654–686	II 650–656
Yb	I 630–643	I 606–622	I 608–634
	II 665–675	II 648–660	II 654–674
Lu	I 620–633	I 620–628	I 616–636
	II 653–663	II 642–660	II 636–660
Y	I 650–667	I 636–654	I 611–646
	II 680–700	II 682–690	II 667–681

Примечание I и II – стадии разложения (см. реакцию на с. 300).

нии $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$ по ряду щелочных металлов оказалось, что наиболее устойчивы цезиевые соединения с РЗЭ цериевой подгруппы, наименее — калиевые.

Выделенные из растворов в виде кристаллогидратов соединения состава $M_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании обезвоживаются в интервале температур 187–340°C. При дальнейшем повышении температуры соединения разлагаются сначала на хроматы щелочных металлов и двойные хроматы состава $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$, затем происходит распад $M\text{Ln}(\text{CrO}_4)_2$ по приведенной выше схеме для этого типа соединений. По ряду РЗЭ температуры разложения $M_3\text{Ln}(\text{CrO}_4)_3$ понижаются от 730°C для $\text{K}_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3$ до 633°C у $\text{K}_3\text{Gd}(\text{CrO}_4)_3$ и от 670°C для $\text{Rb}_3\text{La}(\text{CrO}_4)_3$ до 490°C у $\text{Rb}_3\text{Gd}(\text{CrO}_4)_3$ (табл. 7.15) [48, 54].

Все водные двойные хроматы скандия $M\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании вначале обезвоживаются, образуя $M\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2$. Удаление воды протекает в несколько стадий. Вначале удаляется гигроскопическая вода (30–150°C), выше 200°C — основное количество воды. В статических условиях дегидратация осуществляется при более низких температурах (150–200°C). Во всех случаях она заканчивается образованием безводных кристаллических двойных хроматов скандия и щелочного металла. Безводные двойные хроматы скандия $M\text{Sc}(\text{CrO}_4)_2$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) разлагаются выше 530°C (табл. 7.16). Двойной хромат аммония и скандия разлагается при более низкой температуре ($\geq 300^\circ\text{C}$). При этом сначала происходит распад двойного хромата с одновременным разложением $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ и образованием $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3$ (335°C), который затем превращается в оксиды скандия и хрома. Изменение атмосферы разложения (воздух, инертный газ) не влияет на характер термического разложения [58].

7.4. Применение

Интерес к хроматам РЗЭ возник еще в XIX в. в связи с предложением использовать их для фракционного разделения РЗЭ [1, 2, 18]. Для разделения элементов иттриевой подгруппы и отделения иттрия было предложено применять осаждение двойных хроматов РЗЭ с калием. В основу метода положена разница в растворимости указанных соединений, повышающаяся при переходе к соединениям более тяжелых РЗЭ. Наиболее эффективное разделение происходит при осаждении из хлоридных растворов [73]. Осаждение происходит в следующем порядке: Nd, Gd (Tb), Dy, Ho, Er, Y [73]. После трех фракционирований из маточного раствора получали Y_2O_3 чистотой 98,4% [74].

Предложен вариант хроматного метода разделения РЗЭ иттриевой подгруппы в виде основных хроматов путем добавления гидроксида калия к растворам нитратов РЗЭ, содержащих бихромат калия [75]. При этом первые порции щелочи вызывают осаждение смеси средних и двойных хроматов, а при дальнейшем подщелачивании осаждаются только основные хроматы. Этот метод, основанный на одновременном использовании различий в растворимости и основности, особенно эффективен для отделения

иттрия от наиболее тяжелых РЗЭ. Эффективность отделения гадолиния и диспрозия хроматным методом выше, чем в случае осаждения их в виде двойных сульфатов.

Использованием хромата калия можно добиться высокого отделения примесей РЗЭ при очистке от них солей тория [76]. При приливании раствора хромата калия к кипящему раствору нитрата тория практически полностью осаждается торий в виде хромата, РЗЭ при этом концентрируются в маточном растворе.

Перспективны стекла [77], образующиеся в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—P}_2\text{O}_5$. Стеклообразные образцы, содержащие до 10 мол.% Nd_2O_3 и до 10 мол.% CrO_3 , размягчаются при 640–650°C. Повышение концентрации оксидов неодима и хрома приводит к образованию высокоомных стеклокристаллических материалов с полупроводниковыми свойствами, обладающих способностью к переключению из высокоомного состояния в низкоомное. Такие материалы могут использоваться для создания пороговых переключателей, а также ключевых запоминающих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Böhm R. Die modifizierte Chromsäure — Trennungsmethode in ihrer Anwendung auf die Ceritelemente. — *Angew. Chem.*, 1902, Bd. 15, S. 1282–1299.
2. Krüss G., Loss A. Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromate. — *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1893, Bd. 2, S. 92–99.
3. Zamboni F., Carobbi G. Contributi allo studi dei cromati de metalli del gruppo del cerio. — *Rend. Roy. Acad. sci. fis. e mat. Napoli*, 1925, vol. 31, p. 17–21.
4. Britton H. Investigation of the chromates of thorium and rare earts: The chromates of lanthanum, praseodimium, neodimium and samarium. — *J. Chem. Soc.*, 1924, vol. 125, p. 1876–1880.
5. Britton H. Hydrogen electrode studies of the prezipitation of basic chromates, borates and carbonates. — *J. Chem. Soc.*, 1926, vol. 128, p. 125–147.
6. Schwarz H. Neodimchromat(V) NdCrO_4 . — *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1963, Bd. 322, S. 129–144.
7. Darry R., Doyl W., Kirkpatrick R. Spectra and thermal decomposition of chromates(VI) of magnesium, lanthanum, neodimium and samarium. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, p. 979–992.
8. Schwarz H. Lanthanchromat(V) LaCrO_4 . — *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1963, Bd. 322, S. 1–14.
9. Schwarz H. Darstellung von Lanthanchromat(VI). — *Angew. Chem.*, 1959, Bd. 71, S. 385–389.
10. Schwarz H. Praseodimchromat(V) PrCrO_4 . — *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1963, Bd. 322, S. 15–24.
11. Beringer A. Beitrag zur Kenntnis des Ceriums. — *Ann. Chem.*, 1842, Bd. 42, S. 134–135.
12. Цыренова Ц.Б. Исследование некоторых физико-химических свойств хроматов различных РЗЭ и иттрия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1974.
13. Башилова Н.И., Тананаев И.В., Таханова Е.С. Хроматы лантана и их растворимость в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$. — *Журн. неогран. химии*, 1971, т. 16, с. 2566–2574.
14. Тананаев И.В., Башилова Н.И., Таханова Е.С. Хроматы неодима и их растворимость в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$. — *Журн. неогран. химии*, 1971, т. 16, с. 2821–2826.
15. Башилова Н.И., Неляпина Н.И. Хроматы самария и их растворимость в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$. — *Журн. неогран. химии*, 1976, т. 21, с. 2877–2879.
- 15a. Башилова Н.И., Неляпина Н.И. Хроматы гадолиния и их растворимость в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$. — *Журн. неогран. химии*, 1978, т. 23, с. 1939–1941.

156. *Башилова Н.И., Неляпина Н.И.* Хроматы диспрозия и их растворимость в системе $Dy_2O_3 - CrO_3 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 240–242.
157. *Башилова Н.И., Неляпина Н.И.* Хроматы эрбия и их растворимость в системе $Er_2O_3 - CrO_3 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1129–1132.
16. *Башилова Н.И., Неляпина Н.И.* Хроматы иттербия и их растворимость в системе $Yb_2O_3 - CrO_3 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 1440–1443.
- 16а. *Башилова Н.И., Неляпина Н.И.* Хроматы тулия и их растворимость в системе $Tm_2O_3 - CrO_3 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 3387–3389.
17. *Перельман Ф.М., Федосеева Е.И.* Хроматы иттрия в системе $Y(NO_3)_3 - K_2CrO_4 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 1255–1258.
18. *Muthmann W., Böhm C.* Ein neues Trennungsvorverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria. – Berichte, 1900, Bd. 33, S. 42–49.
19. *Танаев И.В., Башилова Н.И., Таханова Е.С.* Хроматы иттрия и их растворимость в системе $Y_2O_3 - CrO_3 - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2827–2835.
20. *Britton H.* The electrometric titration of chromic acid using (a) the hydrogen electrode and (b) the oxygen electrode. – J. Chem. Soc., 1924, vol. 125, p. 1572–1582.
21. *Рябчиков Д.И., Вагина Н.С.* Комплексные хроматы элементов иттриевой подгруппы. – Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 1038–1044.
22. *Schwarz H.* Die chromate(V) der seltenen Erden $LnCrO_4$ von Samarium bis Lutezium. – Ztschr. anorg. Chem., 1963, Bd. 323, S. 275–285.
23. *Аношина И.П., Бученкова Т.С., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М.* Синтез и некоторые свойства нормального и основного хромата скандия. – Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1747–1750.
24. *Комиссарова Л.Н., Тетерин Э.Г., Аношина И.П., Спицын В.И.* О хроматах скандия. – Докл. АН СССР, т. 188, с. 362–365.
25. *Abegg R.* Zur Chromate des Lanthanium und Disprosim. – In: Handbuch der anorganische Chemie. Leipzig: Hirzel, 1906, Bd. 3(1), S. 197–204.
26. *Jentsch G., Ohl A.* Zur Kenntnis der Verbindungen des Disprosim. – Berichte, 1911, Bd. 44, S. 1274–1280.
27. *Перельман Ф.М., Федосеева Е.И.* Хроматы празеодима в системе $Pr^{3+}, K^+ || CrO_4^{2-}, NO_3^- - H_2O$. – Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 2603–2608.
28. *Таханова Е.С.* Синтез и физико-химическое исследование хроматов La, Nd, Y: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 1971.
29. *Meyer R., Kittelmann A.* Zur Kenntnis der Neodimselenate. – Ztschr. anorg. Chem., 1931, Bd. 195, S. 121–126.
30. *Vricont M.* Sur le bichromate cerique et la separation du cerium d'avec le lanthane et le didyme. – C. r. Acad. sci., 1894, vol. 118, p. 145–146.
31. *Tong I., King E.* A spectrophotometric investigation of the cerium(IV) – chromium(VI) complex-ion equilibria in perchlorate acid solution. – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2132–2135.
32. *Петров К.И., Воронская Г.Н., Башилова Н.И., Таханова Е.С.* ИК-спектры поглощения хроматов лантана, неодима, иттрия. – Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 72–75.
33. *Келина И.Ю., Провоторов М.Ц., Мирная М.Н.* Термическое разложение хроматов лантаноидов. – Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981, № 120, с. 110–116.
34. *Цыренова С.Б., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х.* Сравнительное исследование термодинамических свойств кислородсодержащих соединений РЗЭ, скандия и иттрия. – Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2132–2134.
35. *Савельева М.В., Шахно И.В.* Термографическое исследование процесса дегидратации и термического разложения бихроматов РЗЭ. – В кн.: VI Всесоюз. совещ. по термическому анализу: Тез. докл. М.: Наука, 1976, с. 87–88.
36. *Савельева М.В., Шахно И.В., Аронова А.М.* Исследование процесса термической дегидратации декагидратов дихроматов РЗЭ. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1984, т. 27, с. 1275–1277.
37. *Савельева М.В., Шахно И.В.* Исследование процесса термического разложения пентагидратов дихроматов РЗЭ. – В кн.: VIII Всесоюз. совещ. по термическому анализу: Сб. докл. Куйбышев, 1982, с. 20–21.
38. *Савельева М.В., Шахно И.В.* Исследование некоторых свойств моногидратов и без-

- водных дихроматов РЗЭ. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, т. 28, с. 17–20.
39. *Schwarz H.* Über wasserfreies Kalium – Lanthanchromat(VI) $KLa(CrO_4)_2$ und weitere analoge Doppelchromate(VI). – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 324, S. 60–68.
40. *Martin J.* Chromates de lantano. – Ion, 1973, vol. 33, N 380, p. 134–135.
41. *Martin J., Jhan J., Carcia V., Alonso J.* Determination de chromates de lantano. – J. Escalante, 1971, vol. 31, p. 562–564.
42. *Попель П.П., Бойко А.Н.* Осаждение двойных хроматов аммония и некоторых РЗЭ из водного раствора. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 1187–1190.
43. *Carobbi G.* Sui chromate doppi delle terre rare coi metalli alcaline. Nota II. Chromati doppi di lantano e ammonio. – Gazz. chim. ital., 1926, vol. 56, p. 76–81.
44. *Ephraim F., Bloch R.* Das Spectrum von Praseodymsalzen sauerstoffhaltiger Säuren. – Berichte, 1928, Bd. 62, S. 72–80.
45. *Cleve P.* Contribution to the knowledge of samarium. – Chem. News, 1886, vol. 53, p. 100–102.
46. *Sarkar P.B.* Über einige Gadoliniumverbindungen. – Chem. Zentr.-Bl., 1927, Bd. 1, S. 575.
47. *Carobbi G.* Über die Doppelchromate der seltene Erden mit Alkalimetallen. – Chem. Zentr.-Bl., 1925, Bd. 1, S. 1576–1578.
48. *Шахно И.В., Кузина Т.И., Скоробогатько Т.Н., Бельская Т.И.* Синтез из растворов и изучение некоторых свойств двойных хроматов РЗЭ цериевой подгруппы с калием. – Журн. неорган. химии, 1974, т. 22, с. 1505–1510.
49. *Кузина Т.И.* Синтез из растворов и изучение некоторых свойств двойных хроматов редкоземельных элементов и иттрия с калием, рубидием и цезием: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1977.
50. *Плющев В.Е., Шахно И.В., Кузина Т.И.* Изучение условий образования в растворах двойных хроматов неодима и самария с рубидием типа $RbLn(CrO_4)_2$. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 1682–1684.
51. *Кузина Т.И., Шахно И.В., Крачак А.М., Плющев В.Е.* Изучение условий образования двойных хроматов неодима и самария с цезием в растворах. – Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 2727–2730.
52. *Кузина Т.И., Шахно И.В., Плющев В.Е., Сапова Т.Ф.* Изучение условий образования двойных хроматов РЗЭ иттриевой подгруппы и иттрия с цезием в растворах. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, с. 347–350.
53. *Кузина Т.И., Шахно И.В., Плющев В.Е.* и др. Синтез и некоторые свойства двойных хроматов РЗЭ иттрия с рубидием. – Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 401–406.
54. *Шахно И.В., Кузина Т.И., Скоробогатько Т.И.* и др. Синтез и некоторые свойства двойных хроматов рубидия и РЗЭ цериевой подгруппы типа $Rb_3Ln(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$. – В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов, Ашхабад, 1983, с. 7.
55. *Кузина Т.И., Шахно И.В., Плющев В.Е., Крачак А.М.* Синтез и некоторые свойства двойных хроматов РЗЭ цериевой подгруппы с цезием в растворах. – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 171–174.
56. *Кузина Т.И., Шахно И.В., Плющев В.Е.* Синтез и некоторые свойства двойных хроматов цезия и РЗЭ иттриевой подгруппы. – Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 1517–1520.
57. *Попель П.П., Бойко А.М.* Двойные хроматы таллия и некоторых редкоземельных элементов. – Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 472–475.
58. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Аношина И.П.* Условия образования и некоторые свойства комплексных хроматов скандия со щелочными элементами и аммонием. – Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 3218–3222.
59. *Иванов-Эмин Б.Н., Филатенко Л.А., Зайцев Б.Е., Ежов А.И.* Хроматы скандия. – Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 1168–1172.
60. *Аношина И.П., Шацкий В.М., Комиссарова Л.Н.* О растворимости хроматов скандия типа $MeSc(CrO_4)_2$ в водных растворах Me_2CrO_4 и $Me_2Cr_2O_7$. – Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1969, № 12, вып. 5, с. 58–62.

ХРОМАТЫ (III) И ХРОМАТЫ (V) РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

61. Савельева М.В., Кузина Т.И., Шахно И.В., Плющев В.Е. Изучение условий образования и термической устойчивости двойных хроматов щелочных и РЗЭ. — В кн.: V Всесоюз. совещ. по термическому анализу: Тез. докл. М.: Наука, 1973, с. 129–130.
62. Савельева М.В., Шахно И.В., Плющев В.Е., Бахарева Е.Д. Синтез и некоторые свойства двойных хроматов лантана и щелочных металлов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 359–362.
63. Савельева М.В., Шахно И.В., Плющев В.Е. и др. Синтез и некоторые свойства двойных хроматов празеодима, неодима и самария со щелочными металлами. — Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 2354–2357.
64. Савельева М.В., Шахно И.В., Миронова О.В., Авжиева Е.М. Синтез и некоторые свойства двойных хроматов РЗЭ и натрия состава $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$. — Журн. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 44–49.
65. Ермоленко В.И. Розрахунок констант неустійкості за даними електропровідності. — Докл. АН УССР, 1966, т. 1, с. 85–89.
66. Супоничкий Ю.Л., Шахно И.В., Цыренова С.Б. и др. Сравнительное исследование термодинамических свойств кислородсодержащих соединений РЗЭ, скандия и иттрия. IV. Термодинамические свойства двойных хроматов некоторых РЗЭ и натрия. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1440–1441.
67. Кузина Т.И., Сидоренко Г.А., Шахно И.В., Бельская Т.И. Рентгенографическое изучение двойных хроматов РЗЭ со щелочными металлами типа $\text{MeLn}(\text{CrO}_4)_2$. — Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 368–371.
68. Петров К.И., Кравченко В.В., Головин Ю.М., Кузина Т.И. Спектры комбинационного рассеяния двойных хроматов цезия и РЗЭ. — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 3219–3222.
69. Петров К.И., Шахно И.В., Жаравова Е.В. и др. Колебательные спектры двойных хроматов щелочных элементов и РЗЭ цериевой подгруппы. — Журн. неорганической химии, 1975, т. 20, с. 647–653.
70. Кравченко В.В., Кузина Т.И., Шахно И.В. Колебательные спектры двойных хроматов РЗЭ иттриевой подгруппы с рубидием и цезием. — В кн.: VI Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл. М.: Наука, 1983, с. 41.
71. Кузина Т.И., Шахно И.В., Савельева М.В., Бельская Т.И. Изучение термической устойчивости двойных хроматов РЗЭ с калием. — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, с. 91–95.
72. Кузина Т.И., Шахно И.В., Савельева М.В., Бельская Т.И. Изучение термического поведения двойных хроматов РЗЭ и иттрия с рубидием и цезием. — Журн. неорганической химии, 1979, т. 24, с. 2101–2106.
73. Kromholz P., Brill K., Brill S. Absorption and fluorescence spectra. — In: Proc. second United Nations intern. conf. peaceful uses of atom. energy. Geneva, 1958, vol. 28, p. 184–191.
74. Pat. 216475 (Austria).
75. Hall R. Mechanism of a chromate process for the separation of the lanthanons and yttrium. — J. Chem. Soc., 1955, N 7, p. 2409–2412.
76. Muthmann W., Bauer E., Böhm R. Spaltung der Verbindungen Cerien und Verhalten der Thorium. — Berichte, 1900, Bd. 33, S. 2028–2032.
77. Савельева М.В., Шахно И.В., Минаев В.С. Синтез, области образования и некоторые свойства фосфатных стекол, содержащих хром. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, с. 906–911.

В соответствии с рекомендациями по номенклатуре неорганических соединений (IUPAC) для двойных оксидов хрома(III) принято название хроматы (III), а для двойных оксидов хрома(V) — хроматы (V).

В сравнении с хроматами (VI), которые были известны еще в XIX в., хроматы (III) были впервые получены сравнительно недавно, не более 40 лет назад. Первая работа в этой области была посвящена изучению взаимодействия оксида церия(IV) с оксидом хрома(III) [1].

В отличие от химии хрома(VI), для которой характерны реакции в водных растворах, в химии хроматов(III) преобладают взаимодействия в твердом состоянии. Подавляющее количество исследований в химии трехвалентного хрома связано с практическими потребностями. Хромат лантана используется для изготовления высокотемпературных нагревателей, а хромат лантана, легированный оксидами кальция или стронция, испытывается как предполагаемый материал для электродов МГД-генераторов.

Хроматы (V) занимают промежуточное положение в ряду кислородных соединений хрома со стабильными степенями окисления $3+$ (Cr^{3+}) и $6+$ (Cr^{6+}). Первые сведения о получении хроматов (V) РЗЭ появились в конце 1950-х годов. Химия хроматов со степенью окисления $5+$ изучена значительно слабее химии хроматов (III) и хроматов (VI), а соединения — хроматы (V) — представляют пока только научный интерес.

8.1. Хроматы (III) РЗЭ

Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ являются разрезами температура—состав ($T-x$) в тройных системах $\text{Ln}-\text{Cr}-\text{O}$. Равновесия в $T-x$ системах изучены наиболее полно, а данные по тройным системам получены лишь для системы с La_2O_3 при некоторых значениях p_{O_2} .

Изучение кривой ликвидуса в системе $\text{CeO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [1] представляет лишь исторический интерес, так как вывод, сделанный авторами об образовании соединения с соотношением $\text{CeO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1 \div 2:1$ впоследствии не подтвердился.

Фундаментальные исследования взаимодействия оксидов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Sc}$) [2–13] позволили установить общие закономерности образования новых фаз¹. Во всех изученных системах за исключением систем, содержащих Sc_2O_3 и Ce_2O_3 ,

¹ Большинство исследований диаграмм состояния выполнено в среде аргона, чтобы исключить окисление Cr_2O_3 .

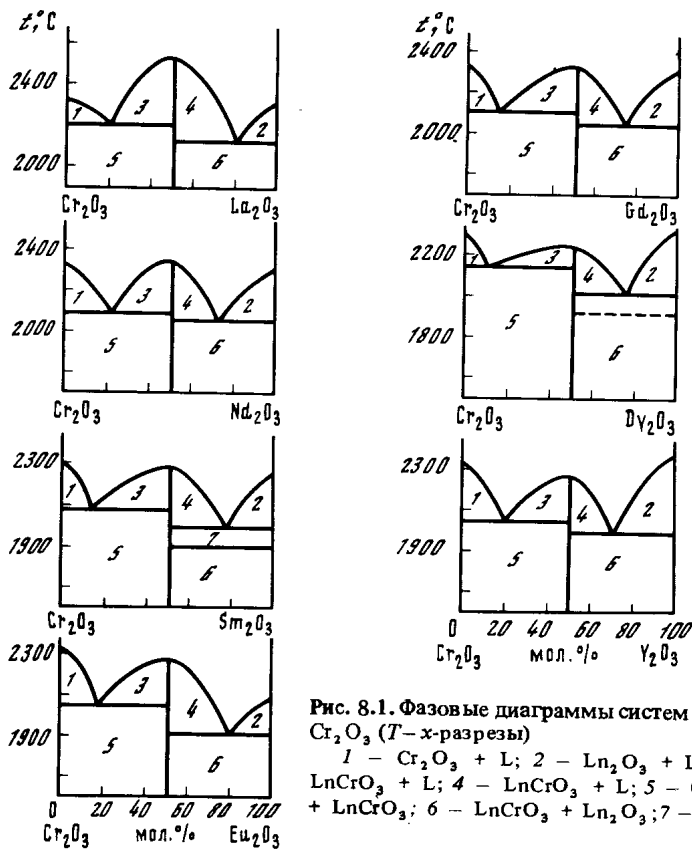


Рис. 8.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (T - x -разрезы)
 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{L}$; 2 - $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{L}$; 3 - $\text{LnCrO}_3 + \text{L}$; 4 - $\text{LnCrO}_3 + \text{L}$; 5 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{LnCrO}_3$; 6 - $\text{LnCrO}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$; 7 - Sm_2O_3

установлено образование одного соединения LnCrO_3 со структурой перовскита. Максимум, отвечающий образованию хромата, имеет размытый характер, что указывает на частичную диссоциацию хроматов, экспериментально подтвержденную на примерах для SmCrO_3 и YCrO_3 . Фазовые диаграммы систем в ряду РЗЭ от La до Dy имеют сходный характер (рис. 8.1). Хроматы (III) образуют эвтектики с Cr_2O_3 и Ln_2O_3 , содержащие 15–22 мол.% Ln_2O_3 и 18–28 мол.% Cr_2O_3 . Образующиеся хроматы плавятся конгруэнтно в интервале температур 2290–2500°С (табл. 8.1). Координаты невариантных точек систем и составы существующих фаз приведены в табл. 8.1 с погрешностью ~2%², обусловленный летучестью Cr_2O_3 .

Общим для этих систем является отсутствие заметной взаимной растворимости оксида хрома в оксиде РЗЭ и оксида РЗЭ в оксиде хрома. Оксид хрома не влияет на температурные интервалы полиморфных превращений оксидов РЗЭ. Фазовые диаграммы систем на основе оксида церия (рис. 8.2) имеют существенное отличие, связанное с термической неустойчивостью иона Ce^{3+} [4].

² Из-за значительной погрешности при определении состава фаз авторами [2–13] не обнаружено образование твердых растворов или фаз переменного состава, что исключать нельзя.

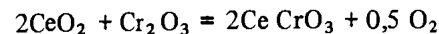
Таблица 8.1

Невариантные точки систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Система	Фаза	Состав* ¹ , мол.%		$t_{\text{пл}}$, °С	Литература
		Ln_2O_3	Cr_2O_3		
$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	LaCrO_3	50	50	2430±30; 2510±10	[2, 15]
	Эвтектика	88; 80; 78	12; 20; 22	2060±20; 2050±30	*2.
		20; 18; 24	80; 82; 76	2080±20; 2200±20	
$\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	CeCrO_3	50	50	2300±30* ²	[4]
		50	50	2220±30* ³	[4]
$\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	NdCrO_3	50	50	2330±30	
	Эвтектика	76	24	2060±30	[5]
	"	22	78	2100±30	
$\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	SmCrO_3	50	50	2300±30	[6]
	Эвтектика	80	20	1980±20	
	"	16	84	2080±30	
$\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	EuCrO_3	50	50	2310±30(2290±50)	[10, 11]
	Эвтектика	82	18	1900±20(1930)	
	"	16	84	2050±20 (2070)	
$\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	GdCrO_3	50	50	2350±50	
	Эвтектика	77	23	2060±20	[7]
	"	15	85	2120±30	
$\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	DyCrO_3	50	50	2320±30	[13]
	Эвтектика	78	22	2000±20	
	"	16	84	2130±30	
$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	YCrO_3	50	50	2310±30	[8]
	Эвтектика	72	28	2020±30	
	"	20	80	2070±30	
$\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	Соединение* ⁴	75	25	2130±30	[9]
	Эвтектика	37	63	2050±30	
	Перитектика	60	40	2130±30	

*¹ Погрешность ±2%. *² На воздухе. *³ В водороде. *⁴ Вероятный состав Sc_3CrO_6 .

В системе $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в среде воздуха происходит окисление Ce_2O_3 до CeO_2 , последний в смеси с Cr_2O_3 устойчив до 1660°С, и только при температурах выше 1660°С эти оксиды начинают взаимодействовать по реакции



с образованием хромата церия (III), аналогичного хроматам других РЗЭ. Закаленные образцы хромата церия устойчивы до 880°С (пунктир на рис. 8.2).

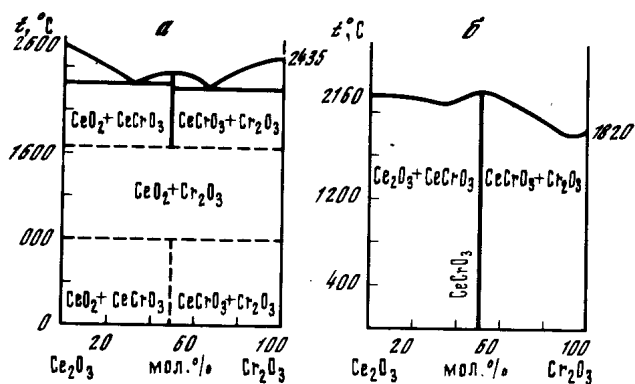
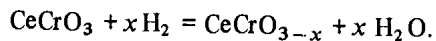


Рис. 8.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ на воздухе (а) и в водороде (б)

По мнению авторов [4], фазовая диаграмма системы $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в среде водорода существенно проще. В этой среде CeCrO_3 устойчив от комнатной температуры до температуры плавления, равной $2220 \pm 30^\circ\text{C}$. Понижение температуры плавления хромата церия связано с химической активностью водородной среды, которая обуславливает образование анионных дефектов вследствие диссоциации по схеме



Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 8.3) характеризуется более сложными фазовыми взаимодействиями [9, 12, 12а]. В системе установлено образование новой γ -фазы переменного состава на основе соединения Sc_3CrO_6 и существование областей твердых растворов на основе Sc_2O_3 (10 мол.% Cr_2O_3) и Cr_2O_3 (28 мол.% Sc_2O_3). γ -Фаза образуется при 2000°C в интервале 72–85 мол.% Sc_2O_3 . Параметры решетки этой фазы изменяются в интервале $0,869 - 0,874 (\pm 10^{-3}) \text{ \AA}$. Твердые растворы на основе Cr_2O_3 имеют структуру корунда, их наибольшая температура плавления (28 мол.% Cr_2O_3) составляет $2050 \pm 30^\circ\text{C}$. Параметры элементарной ячейки изменяются от $a = 4,955 \text{ \AA}$, $c = 13,590 \text{ \AA}$ (Cr_2O_3) до $a = 5,185$, $c = 13,944 \text{ \AA}$ (твердый раствор с 28 мол.% Sc_2O_3). Твердые растворы на основе Sc_2O_3 имеют структуру с кубической решеткой, максимум растворимости Cr_2O_3 равен 10 мол.%. Параметры решетки меняются от $a = 9,843 \text{ \AA}$ (Sc_2O_3) до $a = 9,765 \text{ \AA}$ (твердый раствор с 10 мол.% Cr_2O_3).

Твердый раствор на основе Cr_2O_3 и γ -фаза образуют эвтектику с 37% Sc_2O_3 . Верхний предел устойчивости ее составляет $2130 \pm 30^\circ\text{C}$. Выше 2130°C новая фаза и твердые растворы разрушаются, образуя раствор Cr_2O_3 в Sc_2O_3 .

Отличие фазовой диаграммы с Sc_2O_3 , вероятно, связано с малым размером иона Sc^{3+} , для которого структура перовскита, характерная для хроматов, алюминатов и ферритов РЗЭ (к.ч. 12), неустойчива; в результате образуются твердые растворы (к.ч. Sc^{3+} равно 6) [9].

В целом фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ сходна с диаграммами систем $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$), что совершенно не характерно для взаимодействия оксидов других РЗЭ с оксидами Al, Ga(III) и Fe(III), которые образуют соединения с разными мольными отношениями Ln_2O_3

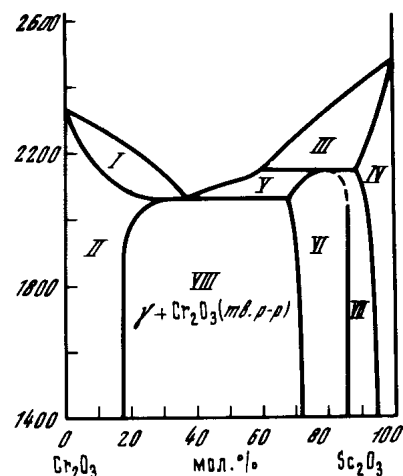


Рис. 8.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

I - Cr_2O_3 (тв. p-p) + L; II - Cr_2O_3 (тв. p-p); III - Sc_2O_3 (тв. p-p) + L; IV - Sc_2O_3 (тв. p-p); V - γ -фаза + L; VI - γ -фаза; VII - γ -фаза + Sc_2O_3 (тв. p-p)

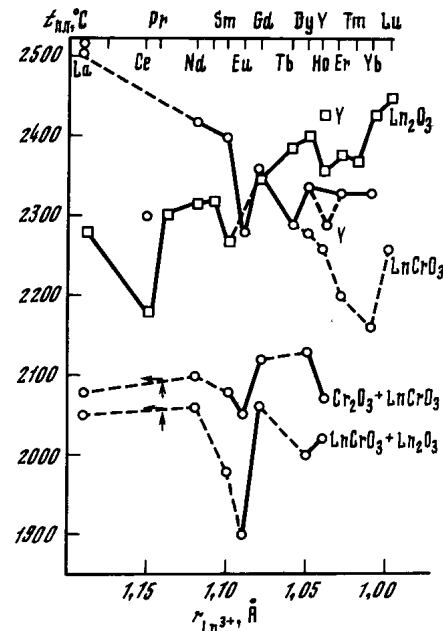


Рис. 8.4. Зависимость $t_{\text{пл}}$ LnCrO_3 , Ln_2O_3 и эвтектических составов систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ от ионного радиуса Ln^{3+}

и M_2O_3 , имеющими в ряде составов структуру перовскита. В отличие от этих систем оксид хрома (III) образует с оксидами РЗЭ (кроме Sc_2O_3) перовскитоподобные соединения состава LnCrO_3 . Относительная простота фазовых диаграмм с оксидом хрома в сравнении с диаграммами с участием других M_2O_3 связана в значительной степени с размещением иона Sc^{3+} в кислородном октаэдре.

Накопленные экспериментальные данные по $T-x$ -разрезам в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Dy}$) позволяют прогнозировать основные координаты фазовых диаграмм систем с другими оксидами РЗЭ. На рис. 8.4 приведены зависимости $t_{\text{пл}}$ соединений и эвтектических составов изученных систем от ионного радиуса РЗЭ. В предположении идентичности общего вида фазовых диаграмм интерполяцией определены $t_{\text{пл}}$ хроматов и соответствующих эвтектик для систем, содержащих оксиды празеодима и тербия.

В тройных системах $\text{Ln}-\text{Cr}-\text{O}$ изучено несколько разрезов диаграммы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ [14–19]. Растворение кислорода происходит по границе раздела твердое–жидкость и достигает максимального значения при низших температурах, соответствующих эвтектическим составам, и сопровождается выделением тепла. Максимум тепловыделения и образование новых фаз оксихроматов (La_2CrO_6 , $\text{La}_{16}\text{Cr}_7\text{O}_{44}$, $\text{La}_7\text{Cr}_2\text{O}_{16}$) в результате окисления Cr^{3+} до Cr^{5+} и Cr^{6+} приходится на эвтектику $\text{LaCrO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$. Энтальпия окисления по реакции $3\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2 = 2\text{La}_2\text{CrO}_6 + \text{La}_2\text{O}_3$ при $p_{\text{O}_2} = 830 \text{ гПа}$ и $t = 782^\circ\text{C}$ равна $-36 \pm 2 \text{ ккал/моль}$.

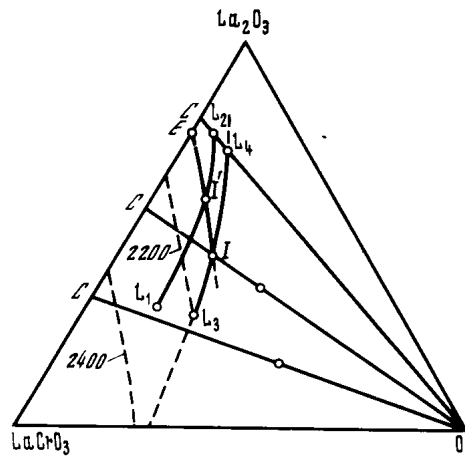


Рис. 8.5. Диаграмма поверхности ликвидуса в тройной системе $\text{LaCrO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--O}$ с линиями кристаллизации при различных p_{O_2}

Точка E — эвтектика $\text{La}_2\text{O}_3\text{--LaCrO}_3$ (в аргоне); I и I' — точки солидуса при $p_{\text{O}_2} = 840,8$ Па и $172,2$ гПа; OC — линии с $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaCrO}_3 = \text{const}$; EI — линия раздела фаз на основе LaCrO_3 и La_2O_3 ; L_1, L_2 и L_3, L_4 — линии кристаллизации при p_{O_2}

При $p_{\text{O}_2} = 840,85$ и $172,22$ гПа построены две линии кристаллизации в тройной системе $\text{LaCrO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--O}$ в интервале $1400 < t < 2500^\circ\text{C}$ (рис. 8.5).

Способы получения

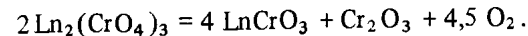
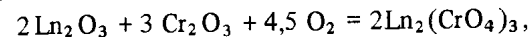
При получении хроматов (III) РЗЭ в большинстве случаев используют различные варианты метода твердофазного синтеза. Принимая во внимание окислительно-восстановительные процессы, известные способы получения хроматов можно разделить на две группы. К первой можно отнести синтезы, в которых исходная и конечная степени окисления хрома одинаковы и равны трем. В синтезах второй группы образование хроматов (III) сопровождается изменением степени окисления хрома от 0 до 3+ или от 6+ до 3+.

Наиболее изученным методом получения хроматов РЗЭ является твердофазный синтез с использованием в качестве исходных соединений оксидов хрома (III) и РЗЭ (III) [20–31], совместно осажденных гидроксидов и стехиометрических смесей кислородсодержащих солей хрома и РЗЭ.

В условиях твердофазного синтеза взаимодействие оксидов начинается уже при $350\text{--}400^\circ\text{C}$, однако степень превращения в хроматы (III) определяется кинетическими факторами и зависит от времени, температуры и таких условий, как дисперсность смеси, примеси, состав газообразной среды и др. Поэтому условия синтеза оксидов хрома (III) и РЗЭ, приведенные в разных источниках, нередко значительно различаются (табл. 8.2). Для достижения высокой степени превращения оксидов твердофазный синтез хроматов осуществляют, как правило, при температурах выше 1000°C . В результате изучения кинетики взаимодействия оксидов хрома

и некоторых РЗЭ при $500\text{--}800^\circ\text{C}$ (табл. 8.3) на воздухе, кислороде и в вакууме [32–39] установлено, что в присутствии кислорода процесс образования LaCrO_3 протекает по сложной схеме. Типичная зависимость степени взаимодействия оксидов хрома и лантана на воздухе при 600°C приведена на рис. 8.6. В кислородсодержащей среде установлено образование промежуточного соединения $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$, что свидетельствует об окислении Cr^{3+} до Cr^{6+} . Следовательно, синтез хромата лантана из оксидов в кислородсодержащей среде содержит стадию образования промежуточного соединения со степенью окисления хрома 6+. Увеличение p_{O_2} над системой $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ увеличивает выход LaCrO_3 (табл. 8.3).

Аналогичные исследования, выполненные с оксидами неодима и самария, позволяют утверждать, что синтез хромата (III) с образованием промежуточного соединения типичен для всего ряда РЗЭ, кроме церия, скандия и, вероятно, празеодима и тербия. Схема синтеза хроматов РЗЭ представляется следующей:



Наибольшая скорость суммарной реакции наблюдается при 700°C и обусловлена максимальной скоростью разложения промежуточного хромата (VI) $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ при этой температуре. При повышении температуры скорость замедляется, так как слой образующегося хромата (III) разделяет исходные твердые фазы и скорость реакции определяется скоростью диффузии исходных оксидов через слой продукта. По данным авторов [23], возможна также реакция $2\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{LnCrO}_3$. В бескислородной среде взаимодействие оксидов протекает медленнее (табл. 8.4). Образование промежуточных соединений со степенью окисления хрома > 3 не происходит, и продуктом синтеза является хромат (III) РЗЭ. При температурах выше 800°C хроматы (V) и (VI) не образуются, а влияние кислородной среды проявляется лишь в увеличении дефектности структуры Cr_2O_3 или ее разупорядоченности. При прочих равных условиях это способствует увеличению скорости взаимодействия, а следовательно, повышению выхода хромата (III).

В вакууме начальная стадия образования хроматов (III) из оксидов РЗЭ и хрома определяется скоростью химической реакции на границе раздела исходных оксидов, а с увеличением степени превращения лимитируется скоростью диффузии через слой образующегося продукта. Как правило, степень превращения в интервале $900\text{--}1150^\circ\text{C}$ не превышает 50%. Степень взаимодействия (α) NdCrO_3 в вакууме при 1050°C составляет 0,2, а в кислороде при 1000°C $\alpha > 0,6$ (рис. 8.7). Для достижения одинаковой степени взаимодействия оксидов температура прокаливания в вакууме должна быть не менее чем на 200°C выше. Использование низкотемпературных форм оксидов РЗЭ, имеющих по сравнению с высокотемпературными повышенную реакционную способность, снижает температуру начала взаимодействия с оксидами хрома. Так, степень превращения Sm_2O_3 (кубич.) в SmCrO_3 при 900°C составляет 50%, а для Sm_2O_3 (монокл.) соответственно $\alpha \approx 20\%$. Полиморфный переход при 875°C Sm_2O_3 (кубич.) \rightarrow Sm_2O_3 (монокл.) не влияет на ускорение реакции образования

Таблица 8.2

Получение LnCrO_3

Исходные реагенты	Ln	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Газовая среда, растворитель	Примечание	Литература
Твердофазный синтез						
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	La, Ce, Sm, Nd, Y	1670–1860	0,1–1,2	Воздух	CeCrO_3 черного цвета, примесь CeO_2	[20]
	La, Ce÷Gd, Y	1350		"		[21, 22]
	La ÷ Lu	1750		"	Плавление	[25]
	La	1000–1100		Воздух, вакуум, аргон		[27]
	La, Gd, Y, Er, Yb (кроме Ce)	1270 1670 1750–1950	5	Воздух		[26]
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ (0,1–3%)	La ÷ Lu	400–800	2	"		[29,30]
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + n \text{H}_2\text{O}$	La ÷ Lu	Выпаривание при $t > 100$				[24, 26]
		1000–1100	7	"	3% примесей	
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + n \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3$	La ÷ Lu	900–1000	6	"	Прокаливание осадка	[41, 43, 44]
		La, Sm	700 1000	6	"	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	Sm	700		Вакуум Воздух		[45]
$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	La, Nd, Sm, Er, Y	1000	6	"		[45]
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	La, Ce ÷ Lu	2800		Воздух	ВЧ-плавление	[58]
		800–900	1	"	Прокаливание после сушки	[52]
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + \text{CrO}_3$ (p-p) $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CrO}_3$ (p-p) $\text{Ln}(\text{OH})_3 + \text{CrO}_3$ (p-p)	La, Y	1100–1400		Аргон		[46]
		1500		Вакуум		[47]
La + Cr	La	900		Воздух	Гексагон. сингония	[51]
		1100		"	Ромбич. сингония	
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	Sc	1560	24	Воздух	Гексагон. сингония	[60]
Синтез из раствора в расплаве						
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	La ÷ Yb Y	1300		Bi_2O_3		[56]
		900		H_2, NaCl		[55]
$\text{LnCl}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ (избыток) $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	La ÷ Lu La ÷ Yb	1200	5–6		Реакция окисления–восстановления	[54, 57]
		1100 1350		$\text{PbO} + \text{PbF}_2$	Примесь Pb (0,1%)	[53] [57]
Гидротермальный синтез						
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	La	700	3	$p = 100 \text{ МПа}$ (пары H_2O)	Монокристалл	[59]
$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	Y, Ce, Sm	600	72–220	$p = 35,5 \text{ МПа}$ (пары H_2O)		[20]

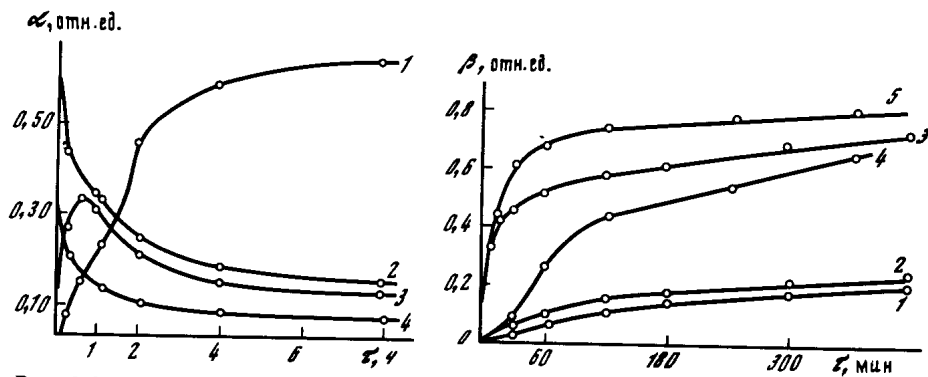


Рис. 8.6. Зависимость степени взаимодействия (α) La_2O_3 и Cr_2O_3 на воздухе при 600°C от времени

1 - LaCrO_3 ; 2 - La_2O_3 ; 3 - $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$; 4 - Cr_2O_3

Рис. 8.7. Зависимость выхода (β) NdCrO_3 и SmCrO_3 от времени при разных температурах в вакууме (1, 2), в среде кислорода (3) и на воздухе (4, 5)

1 - $\text{A-Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 1050°C ; 2 - $\text{C-Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 1050°C ; 3 - $\text{A-Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 1000°C ; 4 - $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 700°C ; 5 - $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 800°C

SmCrO_3 [23]; Кинетические характеристики образования хроматов из оксидов приведены в табл. 8.5.

При использовании стехиометрических смесей термически нестойких кислородных солей или гидроксидов РЗЭ и хрома(III) или оксида хрома [23, 40–45] в результате прокаливании образуется шихта оксидов или промежуточных продуктов термолитиза, компоненты которой имеют дефекты структуры, повышенную реакционную способность. Такая методика позволяет снизить температуру синтеза хроматов. Так, при прокаливании смесей карбонатов или оксалатов РЗЭ с Cr_2O_3 последний реагирует с продуктами прокаливании (оксикарбонатами) с образованием хроматов(VI) уже при 450°C , которые при дальнейшем нагревании разлагаются до хроматов(III). Типичная зависимость степени взаимодействия от времени и температуры прокаливании приведена на рис. 8.6. По этой методике синтез хромата самария завершается при 1000°C за 6 ч, тогда как из оксидов SmCrO_3 образуется при 1100°C за 8 ч. Таким образом, активирование процесса за счет использования термически нестойких исходных соединений снижает температуру синтеза и увеличивает выход SmCrO_3 .

Если вместо карбоната (оксалата) РЗЭ используется кристаллогидрат нитрата, который плавится в собственной кристаллизационной воде, то взаимодействие Cr_2O_3 начинается в жидкой фазе, что приводит к снижению температуры синтеза хромата(III) РЗЭ. Так, хромат самария образуется в виде однофазного продукта при 700°C . При использовании нитратов в процессе синтеза в вакууме также фиксируются фазы хроматов со степенью окисления выше 3. Они образуются вследствие окисления Cr^{3+} кислородом адсорбированных нитрат-ионов. Более однородный продукт образуется при прокаливании совместно осажденной стехиометрической смеси гидроксидов РЗЭ и хрома на воздухе. Синтез начинается при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и протекает через стадии образования промежуточных соединений $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ и LnCrO_4 . Заметное содержание хромата(III) РЗЭ обнару-

Таблица 8.3

Зависимость выхода LaCrO_3 и $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ от температуры и давления кислорода при времени выдержки 4 ч [33]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{O}_2} \cdot 133,3, \text{Па}$	$\text{LaCrO}_3, \%$	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{O}_2} \cdot 133,3, \text{Па}$	$\text{LaCrO}_3, \%$	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3, \%$
500	1	1,8	2,1	900	1	79,0	
	50	5,6	14,2		50	79,0	
	200	12,6	19,4		200	97,2	
	740	13,1	29,3		740	97,4	

Таблица 8.4

Зависимость выхода YCrO_3 от состава газовой среды при $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ и времени выдержки 1 ч [37, 38]

Газовая среда	$p, \text{Па}$	Выход $\text{YCrO}_3, \%$	Газовая среда	$p, \text{Па}$	Выход $\text{YCrO}_3, \%$
Вакуум	0,27	1–9	Кислород	2132,8	58–67
	1,33	3–13		35320	66–75
Аргон	2132,8	5–15			

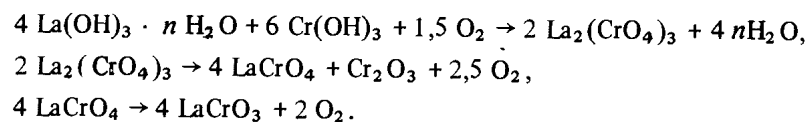
Таблица 8.5

Кинетические характеристики твердофазных реакций $0,5 \text{Ln}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{LnCrO}_3$

Ln_2O_3	Условия процесса	Вид уравнения	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\ln K^\circ *$
La_2O_3	$p_{\text{общ}} = 2,6 \text{ Па}$	Гинстлига–Броунштейна	172,8	11,4
		Яндера	169,0	11,5
$\text{C-Nd}_2\text{O}_3$	Воздух	"	274,5	18,1
$\text{A-Nd}_2\text{O}_3$	"	"	248,9	15,5
Er_2O_3	$p_{\text{общ}} = 0,26 \text{ Па}$	Аврами–Ерофеева	372,4	25,0
		То же	272,0	19,0
Y_2O_3	$p_{\text{общ}} = 0,26 \text{ Па}$	Воздух	27,6	2,3
		"		

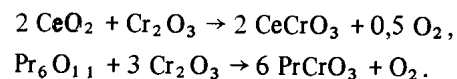
* $\ln K^\circ = 1,4 + 0,067 E_a$.

живается уже при 500°С, и его синтез полностью завершается при 700°С за 6 ч по следующей схеме:



В вакууме смесь гидрооксидов вначале дегидратируется, а затем из образующихся оксидов и при более высокой температуре (~1000°С) получается хромат (III).

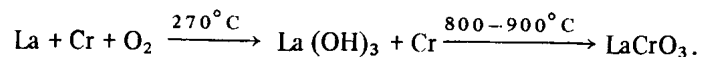
Твердофазный синтез хроматов церия, празеодима и тербия из оксидов в воздушной среде отличается от синтеза хроматов остальных РЗЭ тем, что процесс их взаимодействия сопровождается восстановлением Ln^{4+} до Ln^{3+} [4, 20]:



Очевидно, аналогично должен происходить и синтез хромата Тб при прокаливании смеси Tb_4O_7 с Cr_2O_3 .

Сведения о хромате скандия ограничены. Sc_3CrO_6 образуется при быстром нагреве смеси оксидов до 1560°С и последующем прокаливании.

Так как хроматы (III) РЗЭ стабильны, их можно синтезировать окислением смесей, содержащих металлический хром, или восстановлением хроматов (V) и (VI) [46–51]. Так, в тонких пленках металлических лантана и хрома, полученных в вакууме, при нагревании на воздухе до 800–900°С происходят следующие взаимодействия:

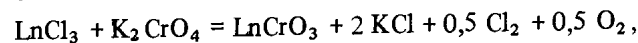


При этом образуется хромат (III) лантана, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. В тех же условиях, но при 1100°С этот хромат кристаллизуется уже в ромбической сингонии. На примере YCrO_3 показано, что хроматы можно получать также окислением тонких пленок из смесей Ln_2O_3 и Cr при 1500°С [47]. Окисление происходит по межфазным границам Y_2O_3 и Cr кислородом воздуха, который поступает по сетке микротрещин. Образование хроматов (III) при термической диссоциации LaCrO_4 и $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ протекает при температурах > 500°С, причем хроматы (VI) первоначально превращаются в LnCrO_4 , а затем – в LnCrO_3 . Полученные таким способом LnCrO_3 содержат до 25 мол.% избыточного Cr_2O_3 . Следует отметить, что методы окисления смесей, содержащих металлический хром, и восстановление высших хроматов (V) и (VI) не перспективны для промышленного использования.

Заслуживает внимания способ получения хроматов (III) РЗЭ из смесей нитратов, карбонатов или гидрооксидов РЗЭ с насыщенным раствором CrO_3 в воде или в 80–98%-ной уксусной кислоте [52]. При прокаливании смеси при 800–900°С CrO_3 диссоциирует с образованием низших оксидов, имеющих дефектную структуру, т.е. происходит активация реагента, и таким образом процесс синтеза интенсифицируется.

Монокристаллические хроматы (III) РЗЭ могут быть получены кристал-

лизацией из нейтрального или активного расплавленного растворителя [26, 53–57]. Смесь оксидов хрома и соответствующего РЗЭ растворяют при 1350°С в нейтральном расплаве, состоящем из оксида и фторида свинца. Последний добавляют в расплав для предотвращения образования хроматов свинца, которые препятствуют росту монокристаллов хроматов (III) РЗЭ. При постепенном понижении температуры растворителя-расплава формируются прозрачные зеленые кристаллы хроматов (III) РЗЭ размером 0,1–0,8 мм³, содержащие в результате захвата растворителя до 0,1 мас.% свинца. Кристаллы кубической модификации размером до 3 мм образуются при изотермическом испарении растворителя при 1100°С. В расплаве NaCl и восстановительной среде водорода при 900°С кристаллизуется YCrO_3 (моноклидная сингония), содержащий до 2,5% Cr_2O_3 . Вместо смеси $\text{PbO} + \text{PbF}_2$ в работе [56] использован растворитель-расплав Bi_2O_3 при 1300°С. При выдерживании активного растворителя-расплава, содержащего LnCl_3 и небольшой избыток K_2CrO_4 , при 1200°С в течение 5–6 ч протекает окислительно-восстановительная реакция



в результате которой образуются монокристаллы хроматов размером 100–150 мкм. Монокристаллы имеют правильную таблитчатую форму и зеленую прозрачную окраску. Показатель преломления в ряду хроматов $\text{La} \div \text{Yb}$ изменяется от 2,37 до 2,26. Способ оказался непригоден для синтеза хромата церия (III). Перспективный метод выращивания кристаллов хроматов РЗЭ заключается в прямом высокочастотном плавлении смеси оксидов хрома и РЗЭ в холодном контейнере [58]. Плавление смеси оксидов инициируется введением частичек $\text{Cr}_{\text{мет}}$, которые после плавления, окисления и разогрева передают энергию ВЧ-поля смеси оксидов. При этом поверхность исходной смеси остается нерасплавленной, что исключает нежелательное испарение компонентов. При охлаждении расплава образуются хорошо ограниченные однофазные химически чистые кристаллы хроматов РЗЭ.

Известен также метод получения монокристалла хромата лантана путем сплавления спрессованной эквимольной смеси оксидов лантана и хрома (III) в открытой электрической дуге [58a]. После отмывки побочных продуктов взаимодействия разбавленным раствором соляной кислоты и горячей водой остается однофазный LaCrO_3 . Метод может быть применен для синтеза хроматов (III) и других РЗЭ, имеющих стабильную степень окисления 3+.

Монокристаллы хроматов (III) получают также из гомогенизированной смеси аморфного гидрооксида хрома и оксида РЗЭ в гидротермальных условиях. Синтез проводят в платиновой капсуле при 590–600°С и давлении паров воды до 35,5 МПа в течение 3–9 сут. [20]. В этих условиях образуются хроматы лантана, церия и неодима перовскитовой структуры и хроматы самария и иттрия со структурой типа YCrO_3 . Ромбические кристаллы LaCrO_3 с правильной огранкой и размером до 0,7 мм можно выращивать при 700°С и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа в течение 3 ч [59]. Температуру нельзя снижать до 700°С, так как образцы загрязняются примесью основного карбоната. Восстановительная среда водорода, которая создается в результате взаимодействия хрома с H_2O , не оказывает существенного влия-

ния на образование хромата (III). Однако в отсутствие паров воды реакция на воздухе сопровождается образованием промежуточного La_2CrO_6 , который реагирует с Cr_2O_3 . Это приводит к формированию кристаллов LaCrO_3 неправильной формы. Таким образом, метод гидротермального синтеза имеет определенные преимущества перед твердофазным процессом, позволяя проводить синтез при пониженной температуре и получать кристаллы хроматов правильной формы.

Строение

Все хроматы имеют структуру искаженного перовскита, весьма распространенную в группе двойных оксидов РЗЭ. Они изоструктурны (пр. гр. $D_{2h}^{16} - Pbnm$) [61–70]. В идеальной структуре кубического перовскита (рис. 8.8) атом РЗЭ находится в центре куба в окружении двенадцати атомов кислорода, расположенных на серединах ребер. В результате образуется кубооктаэдр LnO_{12} (к.ч. Ln 12). В вершинах куба должны быть размещены атомы хрома в кислородном октаэдре. В случае хроматов РЗЭ условие формирования структуры³ не выполняется, что наряду с другими причинами приводит к нарушению идеальной структуры перовскита. В результате образуется ромбическая ячейка, сохраняющая мотивы структуры перовскита – связи вершин октаэдров CrO_6 и положение РЗЭ в кубооктаэдрических пустотах. На рис. 8.9 приведена проекция ячейки хромата Gd на плоскость xu .

Искажение двух кислородных октаэдров (октаэдр CrO_6 и кубооктаэдр LnO_{12}) происходит по-разному. Для CrO_6 искажения невелики и практически не зависят от радиуса РЗЭ. В ряду хроматов средние межатомные расстояния Cr–O и O–O одинаковы и равны соответственно $1,974 \pm 0,007$ и $2,793 \pm 0,012$ Å. Смещение атомов кислорода происходит путем наклона и поворота октаэдров вокруг оси c . Углы наклона и поворота увеличиваются по мере перехода в ряду хроматов от LaCrO_3 к LuCrO_3 . Кубооктаэдр LnO_{12} подвергается более сильному искажению, которое значительно возрастает в ряду от LaCrO_3 к LuCrO_3 (см. рис. 8.8). Наименьшие искажения симметрии элементарной ячейки наблюдаются у LaCrO_3 . Средние межатомные расстояния Ln–O изменяются в ряду от LaCrO_3 к LuCrO_3 от 3,506 до 2,146 Å, но всегда больше суммы ионных радиусов. С увеличением порядкового номера РЗЭ восемь из двенадцати длин связей уменьшаются, три расстояния увеличиваются, а одно почти не изменяется. Это дает основание предположить наличие у хроматов тяжелых РЗЭ двух координационных сфер, а следовательно, координацию обозначать как 8+4. Иными словами, существует тенденция к замене высококоординированных полиэдров на полиэдры с более низкими координационными числами.

Параметры орторомбической ячейки и молярные объемы хроматов (III) РЗЭ (табл. 8.6) монотонно убывают с уменьшением ионного радиуса РЗЭ (рис. 8.10). Вместе с тем степень деформации структуры изоструктурных хроматов увеличивается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ. Хромат

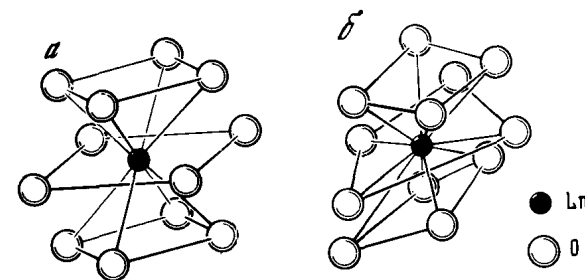


Рис. 8.8. Идеальная (а) и искаженная (б) структура перовскита (б – структура YbCrO_3)

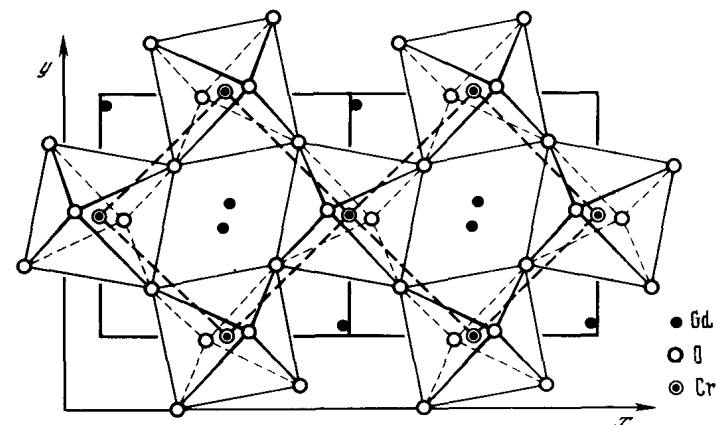


Рис. 8.9. Проекция элементарной ячейки GdCrO_3 на плоскость xu (пунктир – исходная кубическая ячейка)

иттрия, выделенный в отдельный структурный тип, принадлежит к пр. гр. $D_{2h}^{16} - Pbnm$ и образует две модификации, орторомбическую и моноклинную ($a = c = 3,807$ Å; $b = 3,770$ Å; $\beta = 92,90$). Изоструктурный хроматам РЗЭ хромат иттрия по своим параметрам размещается в ряду хроматов РЗЭ между хроматами диспрозия и гольмия. Хромат лантана, кроме орторомбической (табл. 8.6), кристаллизуется еще в гексагональной ($a = 5,516$ Å; $c = 13,460$ Å) [51] и ромбической структуре ($a = 5,477$ Å; $b = 5,514$ Å; $c = 7,768$ Å) [27, 59]. Хромат скандия (Sc_2CrO_6), по данным [60], индицируется более в гексагональной сингонии, чем в ромбоэдрической.

ИК-спектры поглощения всех хроматов РЗЭ и иттрия, за исключением неизученных хроматов церия и лютеция, имеют идентичный вид, а характеристические частоты поглощения хроматов не зависят от способа их получения [24, 43, 71]. Частоты поглощения хроматов приведены в табл. 8.7.

В спектрах всех хроматов РЗЭ имеются две сильные полосы поглощения в области $400\text{--}700$ cm^{-1} . Одна из них остается без изменения в ряду хроматов от LaCrO_3 до YbCrO_3 и лежит в области 600 cm^{-1} . По данным работы [71], ее можно приписать валентным колебаниям связи Cr–O.

Вторая полоса в ряду хроматов элементов цериевой подгруппы остается без изменений, а у хроматов элементов иттриевой подгруппы проис-

³ Для формирования структуры перовскита толерантный фактор Гольдшмидта должен быть равен $t = (r_{\text{Ln}} + r_{\text{O}}) / \sqrt{2}(r_{\text{Cr}} + r_{\text{O}}) = 0,77 \div 0,99$, а в идеальной структуре перовскита $r_{\text{Ln}} + r_{\text{O}} = \sqrt{2}(r_{\text{Cr}} + r_{\text{O}})$.

Таблица 8.6

Кристаллохимические характеристики LnCrO_3 [63, 65]

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$d_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$ [12, 24]	V, Å ³
Y	5,241	5,521	7,532	5,76	5,76	218
La* ¹	5,515	5,479	7,753	6,77	6,65; 6,75	234
Ce	5,475	5,475	7,740	6,84		
Pr ¹	5,448	5,479	7,718	6,95	6,88	230
Nd	5,425	5,478	7,694	7,10	6,91; 7,02	228
Sm	5,367	5,508	7,643	7,36	7,22; 7,28	225
Eu* ¹	5,340	5,515	7,622	7,46	7,40	
Gd	5,312	5,525	7,606	7,66	7,49; 7,56	223
Tb	5,291	5,518	7,576	7,78	7,64	221
Dy	5,263	5,520	7,552	7,95	7,86	220
Ho	5,243	5,519	7,538	8,07	7,93	218
Er	5,223	5,516	7,519	8,20	8,06	217
Tu	5,209	5,509	7,500	8,32	8,16	215
Yb	5,195	5,510	7,490	8,46	8,29	214
Lu	5,176	5,497	7,475	8,59	8,48	213
Sc* ²	8,820		10,220	4,1	4,0	

*¹ Параметры ячейки удовлетворительно согласуются с данными [66] для LaCrO_3 , с [70] для PrCrO_3 и с [10] для EuCrO_3 . *² Состав хромата Sc_2CrO_6 , гексагональная сингония.

Таблица 8.7

Частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах LnCrO_3 [67]

Ln	ν_1	Другие полосы поглощения	Ln	ν_1	Другие полосы поглощения
La	620	430	Tb	590	520 пл., 485, 448
Pr	600	460	Dy	600	530 пл., 505, 485, 450
Nd	600	465, 445 пл.*	Y	605	535 пл., 510, 495, 458
Sm	595	475, 435 пл.	Ho	600	535 пл., 510, 490, 450
Eu	595	475, 440 пл.	Er	600	540 пл., 515, 490, 450
			Tu	605	540, 520, 495, 445
Gd	595	515 пл., 485, 445	Yb	605	550, 530, 500, 450

* "Плечо" на склоне более сильной полосы.

ходит расщепление полосы сначала на дуплет, а затем на триплет и квартет. Поскольку расщепление полос в ИК-спектрах часто обусловлено изменением симметрии кристаллов, можно считать, что и в случае с хроматами расщепление полос связано с ромбическими искажениями решетки перовскита. Поскольку известно, что наименее искаженную структуру имеет хромат лантана, а в ряду РЗЭ искажения в структуре хроматов нарастают, можно считать, что существует определенная корреляция между искажениями структуры в ряду хроматов РЗЭ и постепенным расщеплением второй полосы поглощения.

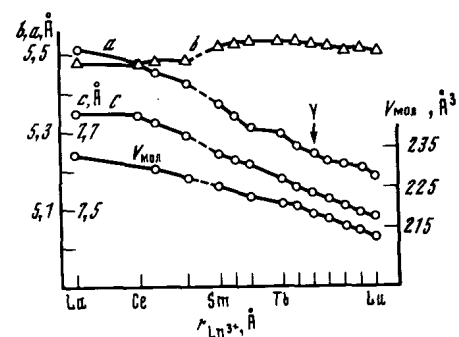


Рис. 8.10. Зависимость параметров ячейки хроматов (III) РЗЭ от ионного радиуса РЗЭ

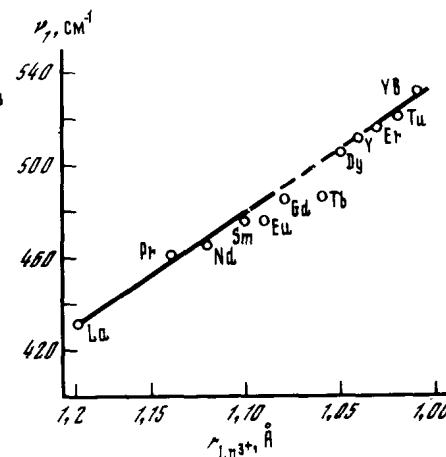


Рис. 8.11. Зависимость полосы ИК-спектров поглощения хроматов (III) РЗЭ от ионного радиуса РЗЭ

Вторая полоса поглощения имеет еще одну особенность: величина первого волнового числа зависит от замещения одного РЗЭ другим. Зависимость волновых чисел второй полосы поглощения монотонно меняется при изменении ионного радиуса РЗЭ с изломом, соответствующим участку Gd–Tb, характерным для многих свойств в рядах двойных оксидов РЗЭ (рис. 8.11).

Физические и химические свойства

Хроматы (III) РЗЭ – химически устойчивые соединения, не взаимодействуют с водой даже при нагревании вплоть до 350°C [24]; они устойчивы к действию щелочей, большинства кислот и их смесей при комнатной температуре. Полное растворение хроматов, протекающее с разложением, достигается при нагревании их в растворе соляной и хлорной кислот или длительным кипячением в концентрированном растворе серной и фосфорной кислот (табл. 8.8).

В гидротермальных условиях (350°C, 17 МПа, продолжительность 24 ч) хроматы термически устойчивы (потеря массы при нагревании ~1%), тогда как для оксидов РЗЭ в тех же условиях масса уменьшается на 5–15%.

Хроматы не только отличаются химической инертностью, но и являются тугоплавкими соединениями, достаточно термически стойкими в инертной и окислительной средах. Хроматы всех изученных РЗЭ плавятся конгруэнтно при 2100–2500°C (табл. 8.9), т. е. при более высоких температурах, чем многие оксиды РЗЭ.

Интересно отметить, что хроматы РЗЭ цериевой подгруппы имеют температуры плавления выше, чем соответствующие оксиды РЗЭ, а хроматы иттриевой подгруппы плавятся при более низких температурах, чем соответствующие оксиды РЗЭ (см. рис. 8.4). Зависимость температур плавления хроматов от ионного радиуса РЗЭ, Y и Sc имеет монотонный характер с минимумами на хроматах европия и иттербия, что характерно для зависи-

Растворимость SmCrO_3 в кислотах
(0,2 г на 100 мл раствора) [24]

Кислота	S, %	Кислота	S, %	Кислота	S, %
HCl (конц.)	12,5	H_3PO_4 (конц.)	20,6	H_2SO_4 (конц.)	38,2
HCl + HClO_4 (1 : 1)	100,0	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 : 1)	100	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (2 : 1 или 1 : 3 + + окислитель*)	100,0

* $\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Таблица 8.9

Температуры плавления LnCrO_3

Ln	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература	Ln	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература	
La	2500 ± 30	[72]	Tb	2290 ± 50	[24]	
	<u>2510 ± 10</u>	[14]		Dy	2280 ± 50	[24]
	2530 ± 30	[2]			<u>2340 ± 30</u>	[72]
	2520 ± 50	[24]		Ho	2260 ± 50	[24]
Ce	$2300 \pm 30^{*1}$	[4]	Er	2200 ± 50	[24]	
	$2220 \pm 30^{*2}$	[4]			<u>2330 ± 30</u>	[72]
Nd	<u>2415 ± 30</u>	[72]	Yb	2160 ± 50	[24]	
	2420 ± 50	[24]			2330 ± 30	[72]
	2330 ± 30	[57]		Lu	2260 ± 50	[24]
Sm	$2400 \pm 50; 2380$	[24, 72]	Y	2290 ± 30	[57]	
	2300 ± 30	[57]			<u>2340 ± 30</u>	[25]
Eu	2280 ± 50	[24]	Sc	$2130 \pm 30^{*3}$	[9]	
Gd	2345 ± 50	[24]				
	2350 ± 30	[57]				
	<u>2370 ± 30</u>	[72]				

Примечание. Подчеркнуты более надежные результаты.
*¹ В воздушной среде. *² В водородной среде. *³ Инконгруэнтное плавление Sc_3CrO_6 .

мостей многих физико-химических свойств соединений в ряду РЗЭ. Хромат иттрия по температуре плавления располагается между хроматами диспрозия и гольмия аналогично расположению температур плавления соединений иттрия в рядах других соединений РЗЭ. Для соединений перовскитовой структуры с одинаковым формульным составом наблюдается аналогия в изменении $t_{\text{пл}}$ в зависимости от ионного радиуса Ln^{3+} и отличается от зависимости $t_{\text{пл}}$ для оксидов РЗЭ (см. рис. 8.4).

В сравнении со многими двойными оксидами на основе Ln_2O_3 , имеющими структуру перовскита, хроматы характеризуются большей термической стабильностью (рис. 8.12). Так, хромат лантана устойчив при 1000°C и в восстановительной среде водорода ($p_{\text{H}_2} = 133 \text{ Па}$), что, вероятно, обуслов-

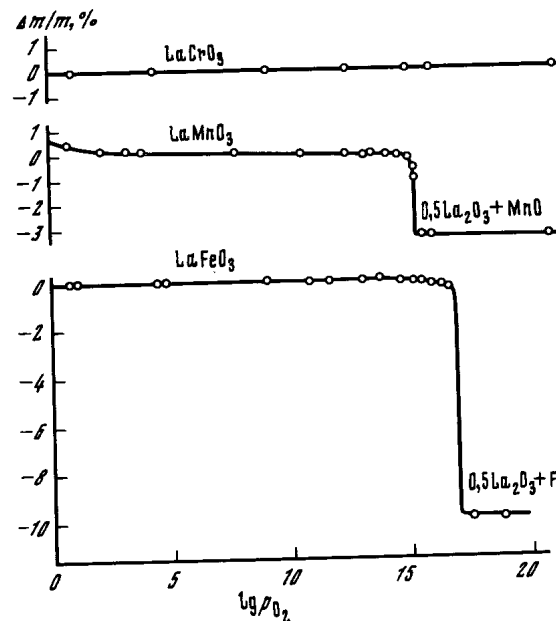


Рис. 8.12. Сопоставление термической стабильности LaCrO_3 , LaMnO_3 и LaFeO_3 (двойные оксиды со структурой перовскита; $\Delta m/m$ изменение массы образца)

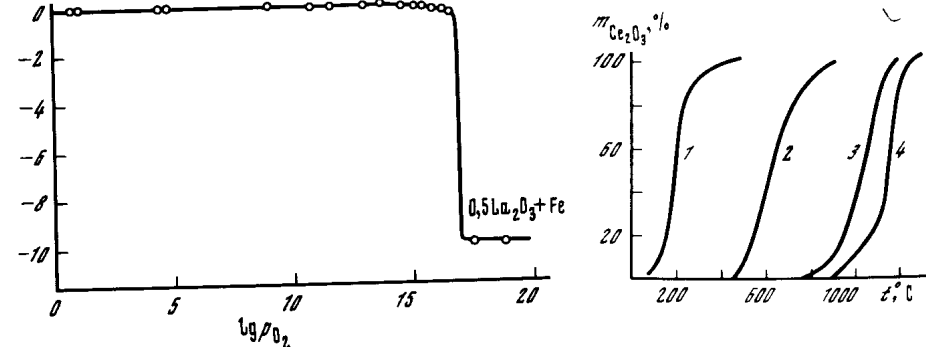


Рис. 8.13. Зависимость термической устойчивости двойных оксидов церия (III) от температуры
1 - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 2 - CeGaO_3 ; 3 - CeCrO_3 ; 4 - CeAlO_3 ; m - доля окисленного Ce_2O_3

лено стабилизацией Cr^{3+} в кислородном октаэдре [73]. В ряду хроматов РЗЭ особое место занимает хромат церия, который неустойчив в кислородсодержащей среде и, подобно другим соединениям церия (III), разлагается на оксиды CeO_2 и Cr_2O_3 при нагревании выше 800°C (рис. 8.13) [74]. В восстановительной среде водорода CeCrO_3 устойчив до температуры плавления. Хромат скандия, имеющий, по данным [60], состав Sc_3CrO_6 , плавится инконгруэнтно. В ряду хроматов РЗЭ стабильность соединений коррелирует с толерантным фактором Гольдшмидта.

Поскольку средние расстояния Ln-O в ряду хроматов РЗЭ уменьшаются от La к Lu, происходит увеличение разности между средними расстояниями и суммой ионных радиусов, что, вероятно, влияет на изменение $t_{\text{пл}}$. Несмотря на высокие температуры плавления, хроматы подвергаются испарению при температурах выше 1600°C [72, 75-77]. В интервале температур $1466-1546^\circ\text{C}$ при низких давлениях кислорода происходит дефектообразование в анионной подрешетке хромата церия: $\text{CeCrO}_3 = \text{CeCrO}_{3-x} + 0,5x\text{O}_2$. Величина x практически не зависит от p_{O_2} и равна $0,20 \pm 0,05$. Выделение кислорода является обратимым процессом и связано с изменением валентности хрома. С повышением содержания кислорода скорость испарения значительно возрастает. Исследования состава пара над хроматом лантана, а также прокалывание хроматов других РЗЭ при высоких температурах (табл. 8.10) позволили установить, что испарение является инконгруэнтным процессом. При этом газовая фаза над хроматом обогащается оксидом хрома, а твердая соответственно оксидом РЗЭ. Скорость испарения лимитируется скоростью выделения оксидов хрома на границе раздела образующегося слоя Ln_2O_3 и исходного слоя LnCrO_3 .

Таблица 8.10

Термическая диссоциация LnCrO_3 при изотермическом режиме нагревания

Ln	Среда	$t, ^\circ\text{C}$	τ , мин	Степень диссоциации, %	Литература
La	Аргон	2100	30	5–10	[57]
Ce	Воздух	> 800		100 ($\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)	[4]
Sm	Аргон	2100	120	Слой Sm_2O_3 на SmCrO_3	[6]
Gd	"	1600	120		[7]
		2100	120	20	[7]
Yb	"	2100	30	70	[12, 57]
		2100	180	90	
Y	"	2100	10	Слой Y_2O_3 на YCrO_3	[8]

При 2000°C газовая фаза над хроматом лантана содержит оксиды в соотношении $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 5$ в среде аргона и $1 : 90$ в среде кислорода. В вакууме при $1650\text{--}1900^\circ\text{C}$ давление паров La_2O_3 составляет $0,045\text{--}0,050$ от давления паров оксидов хрома. В окислительной среде процесс испарения происходит интенсивнее в результате окисления Cr^{3+} и испарения термически нестабильных высших оксидов хрома. Таким же механизмом объясняется более интенсивное испарение хроматов РЗЭ в кислородной среде. Хроматы, прокаленные при 2100°C в течение 2 ч и охлажденные до комнатной температуры, превращаются в порошок в присутствии паров воды за 48 ч, что объясняется гидратацией нестехиометрических продуктов диссоциации по границам зерен и образованием гидроксидов, приводящих к увеличению объема и разрушению образца.

Данные по термодинамике образования хроматов ограничены (табл. 8.11) [78–88, 88a]. Стандартные значения теплоемкости, рассчитанные из температурных зависимостей, мало изменяются в ряду $\text{Sc}\text{--}\text{Y}\text{--}\text{La}\text{--}\text{Ce}$. Энтропия хроматов изменяется в ряду $\text{La}\text{--}\text{Y}\text{--}\text{Sc}$ лишь на 6–7 э.е., тогда как для оксидов РЗЭ диапазон составляет 12 э.е. Твердофазная реакция образования хромата церия из Ce_2O_3 и Cr_2O_3 экзотермична ($\Delta G_{298}^\circ = -14$ ккал/моль), а из CeO_2 и Cr_2O_3 термодинамически невыгодна ($\Delta G_{298}^\circ = 26,8$ ккал/моль), что подтверждает трудности синтеза CeCrO_3 на воздухе. На основании изучения равновесных давлений кислорода при $1147\text{--}1427^\circ\text{C}$ в синтезе CeCrO_3 из CeO_2 получена температурная зависимость p_{O_2} , из которой рассчитана температура синтеза CeCrO_3 на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 213,3$ гПа), равная 1540°C , а в гидротермальных условиях соответственно 590°C , что подтверждает опытные значения температур (см. табл. 8.2). Значения p_{O_2} при диссоциации CeCrO_3 до $\text{CeCrO}_{2,8}$ в интервале $1466\text{--}1546^\circ\text{C}$ позволили рассчитать изменение энтальпии и энтропии при диссоциации хромата Ce ($\Delta H_{1505}^\circ = 57,8$ ккал/моль и $\Delta S_{1505}^\circ = 31,0$ э.е.).

Полиморфизм не характерен для хроматов. Известно лишь, что хромат лантана при $290 \pm 5^\circ\text{C}$ претерпевает фазовый переход из ромбической модификации в ромбоэдрическую, а при 1650°C – в кубическую. Установ-

Таблица 8.11

Термодинамические свойства LnCrO_3

Ln	C_{p298} , кал/(моль·град)	S_{298}° , э.е.	$-\Delta H_{f298}^\circ$, ккал/моль
La	*1 27,4 ± 0,3 28,15 23,13 ± 0,02	26,7 ± 1,4	365,7 ± 2 371,1 ± 2,6*2
Ce		28,5	
Y		23,04 ± 0,05	
Sc		19,6	
$\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{CrO}_3$	23,87	23,74*3	

*1 Уравнения температурной зависимости теплоемкости для LaCrO_3 : $C_p = 22,01 \pm 0,018 T$ (300–500 К), $C_p = 28,11 \pm 0,007 T$ (500–900 К); для CeCrO_3 $C_p = 25,92 \pm 0,0074 T$.
*2 $T = 1300$ К [164].
*3 $S_{298}^\circ - S_9^\circ$.

Таблица 8.12

Энтальпия и энтропия фазовых переходов LnCrO_3 [78, 79, 87, 88]

Соединение	$T_{\text{ф.л.}}$, К	Вид превращения	ΔH_T° , кал/моль	ΔS_T° , э.е.
LaCrO_3	293–313	Антиферромагнетик → парамагнетик	219,9 ± 4,3	3,31 ± 0,07
	563 ± 5	Ромбическая сингония → ромбоэдр. сингония	95,6 ± 1,9	0,78 ± 0,02
YCrO_3	1920 ± 30	Ромбоэдр. → кубич.		
	> 1970	Не установлен		
	132	Магнитное упорядочение (точка Нееля)	112,8 ± 1,9	3,6 ± 0,1

лена также аномалия термического расширения хромата иттрия выше 1700°C , позволяющая предполагать фазовый переход. Для хроматов других РЗЭ полиморфные превращения в области $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ не установлены. Термодинамические функции превращений, определенные методами калориметрии, приведены в табл. 8.12.

Хроматы РЗЭ являются электронными проводниками, имеющими примесную проводимость p -типа при $0\text{--}750^\circ\text{C}$ [89–110]. Собственная проводимость в хроматах РЗЭ до 750°C не установлена. Удельная электропроводность (σ) хроматов при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ составляет $10^{-7}\text{--}10^{-5}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а при 700°C возрастает до 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Удельная электропроводность убывает в ряду $\text{La}\text{--}\text{Yb}$ (рис. 8.14); наибольшее значение σ обнаружено у LaCrO_3 – $6,3 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ($t = 350^\circ\text{C}$). При этой температуре для SmCrO_3 значение σ аномально низкое и равно $1,6 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Тип электропроводности зависит от термической предыстории материала и среды, в которой проводился синтез (рис. 8.15). Образцы LaCrO_3 , синтезированные в восстановительной среде ($p_{\text{O}_2} = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па), характеризуются электропроводностью n -типа ($\sigma =$

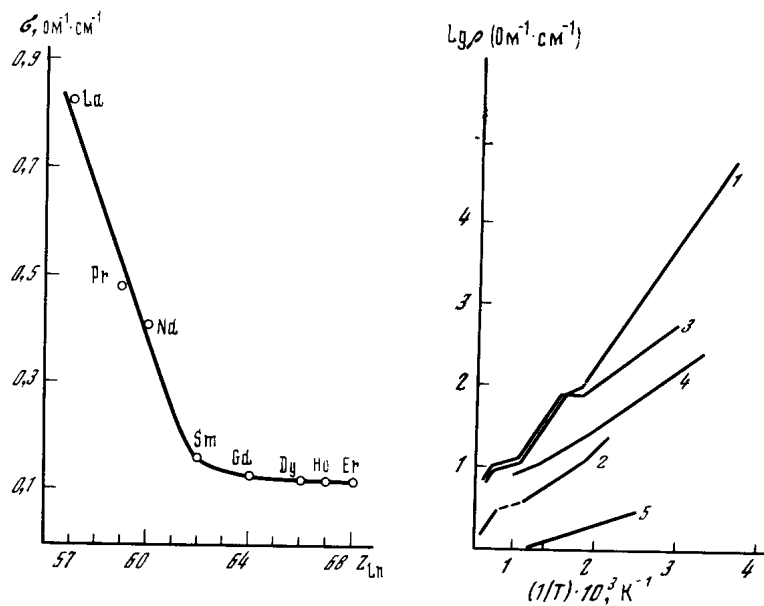


Рис. 8.14. Зависимость электропроводности (σ) LnCrO_3 от порядкового номера РЗЭ

Рис. 8.15. Влияние условий синтеза LaCrO_3 на удельное электросопротивление (ρ) при разных температурах

1 – монокристалл; 2 – керамика; 3 – керамика, синтезированная в окислительной среде при 1700°C ; 4 – керамика, синтезированная в кислородной среде при 1800°C ; 5 – монокристалл, полученный испарением расплава при 1230°C

$= 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Образцы, синтезированные в окислительной среде, имеют повышенную электропроводность p -типа с энергией активации $E_a = 0,35 \text{ эВ}$. Выше 1323°C проявляется собственная электропроводность ($E = 1,48 \text{ эВ}$). По-видимому, в окислительной среде образуется LaCrO_3 с дефицитом хрома и выделением газообразных оксидов типа CrO_x по реакции $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2x\text{O}_2 = 2\text{LaCr}_{1-x}\text{O}_3 + 2\text{CrO}_7$, а в восстановительной среде по реакции $(1+x)\text{La}_2\text{O}_3 + (1+x)\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{LaCr}_{1+x}\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2 + x\text{La}_2\text{O}_3$ образуется избыток хрома, который внедряется в междоузлия решетки.

Энергия активации электропроводности увеличивается в ряду хроматов РЗЭ от $0,4 \text{ эВ}$ для LaCrO_3 до $1,13 \text{ эВ}$ для SmCrO_3 , а для YCrO_3 равна $1,3 \text{ эВ}$. Для температурной зависимости удельного электросопротивления ρ характерна петля гистерезиса (рис. 8.16). В общем электропроводность хроматов РЗЭ несколько выше, чем у Cr_2O_3 , и намного превосходит σ соответствующих оксидов РЗЭ. При 1720°C в хроматах РЗЭ примесная электропроводность изменяется на собственную (рис. 8.17). При $475\text{--}510^\circ\text{C}$ в хроматах ряда $\text{Dy}\text{--}\text{Lu}$, Y, вероятно, возможен переход ферромагнетик \rightarrow парамагнетик. В низкотемпературной области энергия активации возрастает в ряду $\text{Dy}\text{--}\text{Lu}$, что связано с увеличением доли ковалентной связи в $\text{Ln}\text{--}\text{O}$. Диэлектрическая проницаемость ϵ для хроматов РЗЭ имеет высокие значения (для LaCrO_3 $\epsilon = 57$, для GdCrO_3 23) и увеличивается с ростом температуры. Значения коэффициента Зеебека для

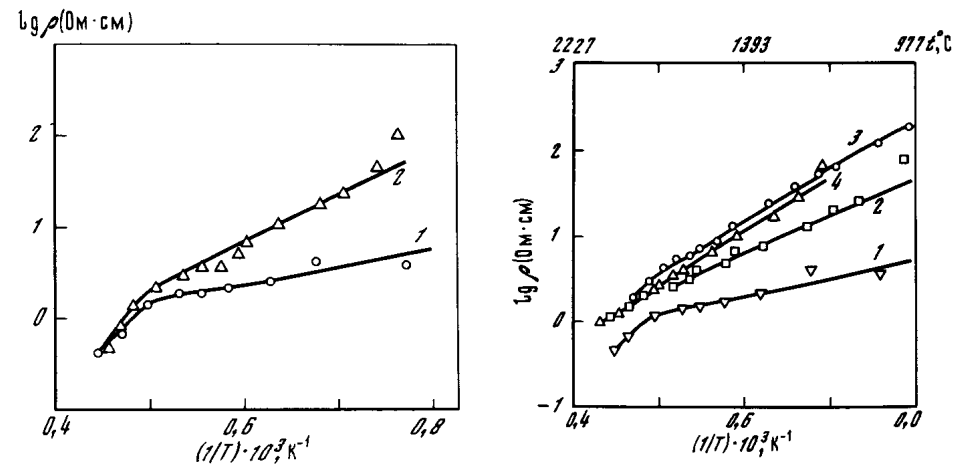


Рис. 8.16. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ LaCrO_3 в режиме нагревания (1) и в режиме охлаждения (2)

Рис. 8.17. Температурная зависимость удельного электросопротивления LnCrO_3
1 – LaCrO_3 ; 2 – NdCrO_3 ; 3 – SmCrO_3 ; 4 – YCrO_3

хроматов РЗЭ равны $0,8\text{--}0,4 \text{ мВ} \cdot \text{град}^{-1}$ в интервале $80\text{--}730^\circ\text{C}$. Термо-ЭДС CeCrO_3 равна $200 \text{ мкВ} \cdot \text{град}^{-1}$, для LaCrO_3 термо-ЭДС уменьшается в интервале $700\text{--}1400^\circ\text{C}$ с 1000 до $800 \text{ мкВ} \cdot \text{град}^{-1}$.

Как правило, хроматы РЗЭ относятся к антиферромагнетикам, что определяется наличием хрома и редкоземельного металла. В хроматах выполняется правило Хунда. При комнатной температуре хроматы являются парамагнитными, а магнитное упорядочение наблюдается при более низких температурах [100–110а]. Первые температуры Нееля (T_{N1}) монотонно уменьшаются с уменьшением радиуса иона РЗЭ от 295 до 112 К (табл. 8.13). Вторые температуры Нееля (T_{N2}) обнаруживаются при температурах ниже 20 К . Хроматы относятся к антиферромагнитным соединениям с нескомпенсированными магнитными моментами. При температурах ниже 100 К магнитные свойства обусловлены взаимодействием

Т а б л и ц а 8.13

Некоторые физические свойства хроматов (III) РЗЭ

Ln	$T_{N1}, \text{ К}$	$\text{КТР} \cdot 10^{-7}$ ($20\text{--}900^\circ\text{C}$)	Ln	T_{N1}	T_{N2}
Sc		80	Gd*	169	2,3
Y	140; 132	79	Tb	158; 167	
La	274; 283±5	85	Dy	146	2,0
Pr	237; 238,7	85	Ho	140	12
Nd	214; 224	83	Er	133	16,8
Sm		86	Tu	124	
Eu		75	Yb	118	
			Lu	111; 112	

*КТР = $70 \cdot 10^{-7}$.

между ионами РЗЭ и хрома(III). Хроматы РЗЭ, кроме хроматов La, Eu, Lu и Y, претерпевают ориентационные спонтанные фазовые переходы, что выражается в виде аномалий на температурных зависимостях магнитной восприимчивости и низкотемпературной теплоемкости. Вследствие усиления обменного взаимодействия $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ увеличение давления приводит к росту T_N ($0,006 \text{ град}\cdot\text{МПа}^{-1}$).

8.2. Смешанные хроматы (III) РЗЭ

Хроматы РЗЭ относятся к распространенному семейству структуры перовскита, в которой кристаллизуются также алюминаты, ферриты и галлаты РЗЭ, имеющие аналогичный формульный состав. Благодаря кристаллохимическому сходству хроматов, алюминатов, ферритов и галлатов РЗЭ для бинарных систем $\text{LnCrO}_3-\text{LnBO}_3$ ($B = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) характерно образование изоморфных соединений и твердых растворов [111–115]. Хроматоалюминаты РЗЭ получают при прокаливании смесей гидроксидов или основных карбонатов, полученных из растворов нитратов хрома, алюминия и соответствующего РЗЭ. Температура прокаливания не превышает 1000°C . В зависимости от ионного радиуса РЗЭ хроматоалюминаты могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов (системы $\text{LaCrO}_3-\text{LaAlO}_3$, $\text{GdCrO}_3-\text{GdAlO}_3$, $\text{YCrO}_3-\text{YAlO}_3$), ограниченные твердые растворы со структурой перовскита ($\text{YbCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ при $0 < x \leq 0,35$) или не образовывать никаких твердых растворов, как, например, в системе $\text{LuCrO}_3-\text{LuAlO}_3$. Параметры решетки кристаллов состава $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ изменяются линейно в соответствии с законом Вегарда, тогда как в кристаллах состава $\text{GdCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда, а для составов $\text{YbCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ в зависимости от величины x сосуществуют перовскитовая и гранатовая структуры ($0,35 \leq x \leq 0,6$) или только гранатовая ($x > 0,6$). В гранатовой структуре Cr^{3+} замещает Al^{3+} в октаэдрических положениях. Максимальное содержание хрома отвечает составу $\text{Ln}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, с увеличением температуры синтеза содержание хрома уменьшается. Параметры решетки хроматоалюминатов $\text{Ln}_3\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ линейно возрастают с увеличением x (рис. 8.18). В системах $\text{LnCrO}_3-\text{LnGaO}_3$ образуются соединения $\text{Ln}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ со структурой граната ($0 \leq x \leq 2$; для Nd $x \leq 1$, для Eu $x < 2$) или $\text{NdCr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Твердые растворы образуются также и при взаимодействии компонентов в тройных системах $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ при $1550-1750^\circ\text{C}$.

Другой тип смешанных хроматов образуется при гетеровалентном замещении ионов РЗЭ ионами двухвалентных металлов [116–146]. Возникающий избыток отрицательных зарядов может компенсироваться переходом части Cr^{3+} в Cr^{6+} . Одновременно происходит поглощение некоторого количества избыточного кислорода. Различия в $r_{\text{Cr}^{3+}}$ ($0,64 \text{ \AA}$) и $r_{\text{Cr}^{6+}}$ ($0,35 \text{ \AA}$) и избыток O_2 влияют на изменения объема ячейки, структуру и другие физические свойства легированного хромата.

Твердые растворы состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ образуют La ($0 \leq x \leq 0,5$) и Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Y ($0 \leq x \leq 0,4$). Наиболее подробно изучено взаимодействие хромата лантана с оксидами щелочноземельных метал-

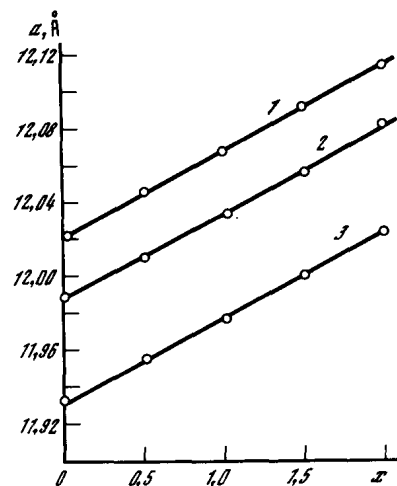


Рис. 8.18. Зависимость параметра ячейки a хроматоалюминатов $\text{LnCr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ от x Ln: 1 - Y; 2 - Er; 3 - Yb

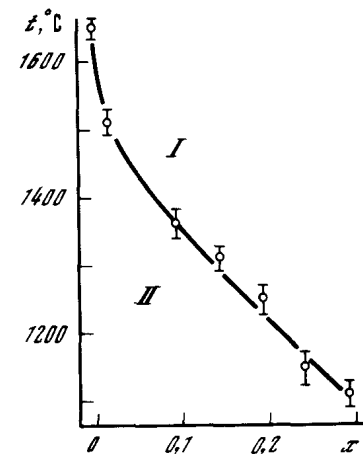


Рис. 8.19. Зависимость типа кристаллической ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ от x и температуры

I - кубическая ячейка; II - ромбоэдрическая

лов. Схема образования хромата лантана, легированного оксидом кальция, такова: $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} + 0,5x\text{O}_2 = 2\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$.

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ имеют структуру перовскита. Симметрия ячейки изменяется от орторомбической ($a = 5,477 \text{ \AA}$; $b = 5,515 \text{ \AA}$; $c = 7,761 \text{ \AA}$) при комнатной температуре через ромбоэдрическую при $800-1000^\circ\text{C}$ до кубической при 1400°C ($a = 3,932 \pm 0,003 \text{ \AA}$) (рис. 8.19). Твердые растворы других РЗЭ и Y кристаллизуются в ромбической сингонии (искаженная структура GdFeO_3 типа перовскита). Параметры решетки и молярные объемы уменьшаются в ряду $\text{La} \div \text{Ho}, \text{Y}, \text{Yb}$ с увеличением x (кроме Y). При взаимодействии $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1900°C образуются твердые растворы состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 . Фазы, содержащие La и Y, характеризуются антиферромагнетизмом. Соединение $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{CrO}_4$ при нагревании до 850°C разлагается на Y_2O_3 , CaCrO_4 и $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Хроматы лантана образуют непрерывный ряд твердых растворов с CaTiO_3 при 850°C , а YCrO_3 - при 1250°C .

Введение добавок SrO, MgO и других оксидов двухвалентных металлов приводит к образованию смешанных хроматов аналогичного состава. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, содержащие 1–30 мол.% CaO, в окислительной среде имеют плотность, близкую к теоретической. Плотность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 4 \div 6$ мол.%) составляет 95% от теоретической (рис. 8.20). Хроматы лантана, содержащие CaO или SrO, испаряются в разных средах с меньшей скоростью (рис. 8.21), чем LaCrO_3 . Оптимальный состав смешанного хромата лантана $0,94 \text{ LaCrO}_3 + 0,06 \text{ CaCr}_2\text{O}_4$. Скорость испарения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($0 < x < 0,25$) при $1400-1600^\circ\text{C}$ в окислительной среде

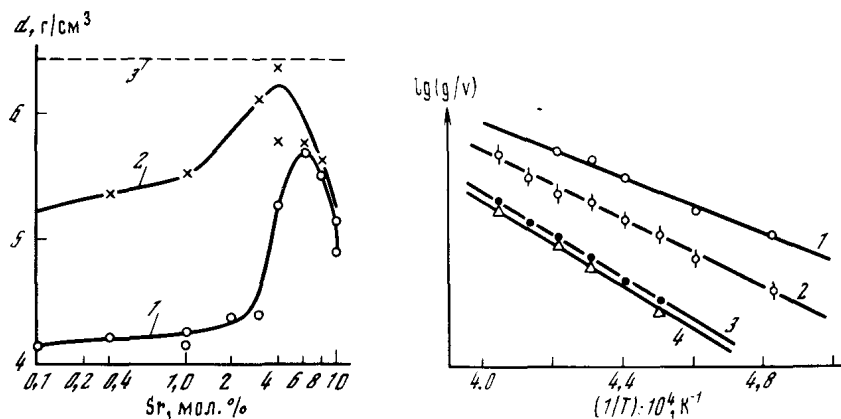


Рис. 8.20. Влияние добавок SrCO₃ и температуры прокаливания на плотность La_{0,84}Sr_{0,16}CrO₃
1 — 1500°С; 2 — 2030°С; 3 — теоретическое значение плотности

Рис. 8.21. Температурная зависимость степени испарения (g/v) LaCrO₃ и легированного хромата лантана в разных средах
1 — LaCrO₃ в среде O₂; 2 — LaCrO₃ на воздухе; 3 — LaCrO₃ в аргоне или LaCrO₃ + 4% CaO в кислороде; 4 — LaCrO₃ + 8% CaO в кислороде

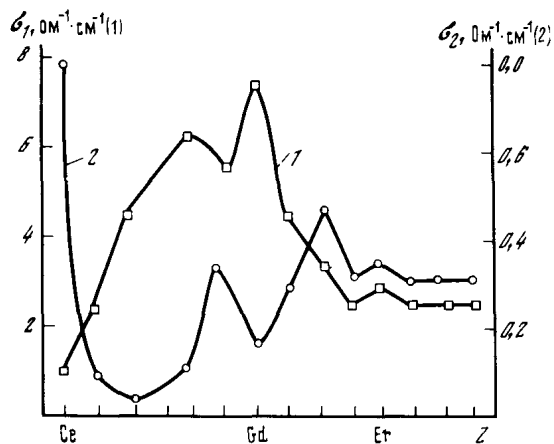


Рис. 8.22. Зависимость электропроводности 0,2 Ln₂O₃ · 0,25 Cr₂O₃ · 0,1 CaO от порядкового номера PЗЭ на воздухе (1) и во влажном водороде (2) при 1000°С

равна 0,9 мг·мин⁻¹·см⁻², однако она резко возрастает при $x > 0,25$. Существенно более низкую скорость испарения (в 7 раз) имеет La_{0,8}Ca_{0,2}Al_{0,25}Cr_{0,75}O₃.

Электрофизические свойства хроматов модифицируют введением добавок CaO, SrO и в меньшей степени других оксидов двухвалентных металлов (рис. 8.22). Добавки оксидов щелочноземельных металлов увеличивают электропроводность хроматов за счет перескока электронов от Cr³⁺ к Cr³⁺ⁿ; электропроводность возрастает с увеличением содержания добавки оксида М(II). Наибольшую электропроводность при 1000°С

на воздухе проявляют хроматы PЗЭ, имеющие наиболее стабильную валентность, в частности La, Sm, Gd; наименьшую электропроводность у хроматов Ce и Pr. В восстановительной среде (H₂, H₂ + H₂O), наоборот, наибольшая электропроводность приходится на хроматы Ce и Eu, минимальная — у хроматов Nd, Pr, Sm и Gd. Величина электропроводности для большинства хроматов PЗЭ (кроме Ce и Pr) на воздухе при 700–1000°С равна 3–7,5 Ом⁻¹·см⁻¹. Пониженная электропроводность в восстановительной среде может быть связана с изменением механизма проводимости, обусловленного перескоком электронов от Lnⁿ⁺ к Ln⁽ⁿ⁺¹⁾⁺.

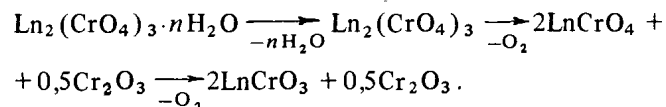
Хроматы La и Y образуют сплавы с вольфрамом и молибденом в среде CO + 8,9% CO₂ и с хромом в среде водорода. Температуры плавления эвтектик с вольфрамом и с молибденом равны 1950 ± 20°С, а эвтектики с хромом плавятся при 1750 ± 20°С.

При замещении кислорода в хроматах PЗЭ на халькоген (сера или селен) образуются халькогенхроматы PЗЭ [146а, 146б]. Тиохроматы и селенохроматы PЗЭ составов LnCr₂X₄, Ln₃CrX₆, LnCrX₃ и LnCr₃X₆ (X = S или Se) кристаллизуются в гексагональной или ромбической сингонии. Тиохроматы LnCrS₃ являются полупроводниками *n*-типа, селенохроматы — полупроводники *p*-типа, а некоторые соединения являются ферромагнетиками.

8.3. Хроматы (V) PЗЭ

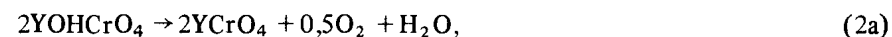
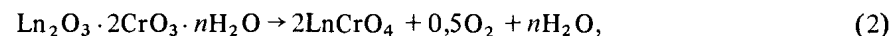
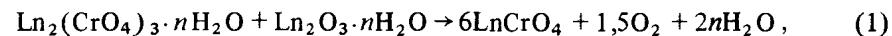
Получение

Кислородные соединения PЗЭ, содержащие хроматогруппу CrO₄³⁻, были обнаружены при исследовании термического разложения высших хроматов (VI) PЗЭ. По данным [147–151], термическая диссоциация хроматов (VI) PЗЭ состава Ln₂(CrO₄)₃ · nH₂O протекает по следующей схеме:



Новая фаза LnCrO₄ была обнаружена в смеси с Cr₂O₃ в интервале температур 550–600°С. Приведенная схема диссоциации с образованием промежуточной фазы LnCrO₄ характерна для большинства хроматов (VI) PЗЭ, кроме хромата скандия Sc₂(CrO₄)₃ · 6H₂O, который диссоциирует с образованием смеси Sc₂O₃ и Cr₂O₃.

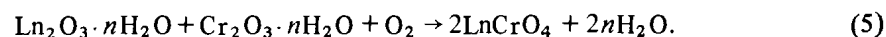
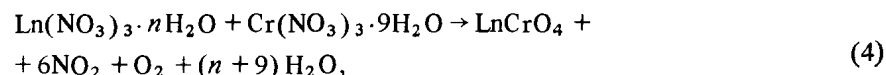
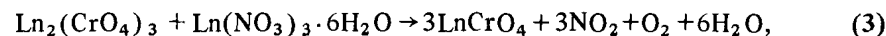
На основании схемы термической диссоциации хроматов (VI) PЗЭ разработано несколько методик синтеза хроматов (V) PЗЭ [147–151], которые заключаются в прокатывании смесей хроматов (VI) PЗЭ с добавками оксида или нитрата PЗЭ или сухих смесей гидроксидов или нитратов PЗЭ и хрома (III) (табл. 8.14):



Получение LnCrO₄

Метод	Исходные соединения	Ln	Условия получения	Литература
Прокаливание смесей в среде азота*	1) Ln ₂ (CrO ₄) ₃ + Ln ₂ O ₃ · nH ₂ O	La, Pr, Nd	600–640°C	[151, 147, 148]
	2) Ln ₂ O ₃ · nH ₂ O + CrO ₃ · nH ₂ O	Nd, Sm, Gd, Tb ÷ Lu, Y	530–600°C	[150]
	3) Ln ₂ (CrO ₄) ₃ + Ln(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	La, Nd, Pr	600–640°C	[151, 147, 148]
Прокаливание смесей в среде кислорода	Ln(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O + Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	La, Pr, Nd, Sm, Gd ÷ Yb	590–600°C	[151, 158, 159]
	Ln ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ + O ₂	La	pO ₂ = 830 Па, 500–<675°C, τ = 2 ч	[19]
Термическая диссоциация	1) Ln(OH) _{1-x} (NO ₃) _x CrO ₄ · nH ₂ O	La, Y	500–600°C, τ = 10 ч	[38, 39, 152]
	2) LnCr(C ₂ O ₄) ₃ · nH ₂ O	La, Pr, Nd	520°C, τ = 2 ч	[153, 154, 161, 162]

*Более детально условия синтеза приведены в табл. 8.15.



Температуры и время прокаливания представлены в табл. 8.15.

В случае синтеза из хромата(VI) и оксида РЗЭ (реакция (1)) продукт неизбежно загрязняется термостойкими примесями (1%) LnCrO₃ и Cr₂O₃, нерастворимыми в отличие от других соединений в разбавленных кислотах. Поэтому лучшие результаты получаются при использовании высушенной смеси, полученной при растворении рассчитанного количества Ln₂O₃ в хромовой кислоте (реакция (2)).

Наибольшей реакционной способностью обладают продукты прокаливания нитратов, поэтому наиболее чистые однофазные хроматы(V) были получены при использовании нитратов РЗЭ (реакции (3) и (4)).

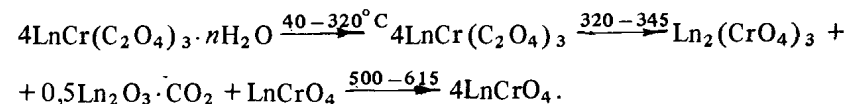
Условия образования хроматов(V): всего ряда РЗЭ, за исключением Pm и Ce, приведены в табл. 8.14. С учетом нестабильности Ce³⁺ при нагревании и относительной неустойчивости Cr⁵⁺ образование CeCrO₄ по приведенным ранее методикам невозможно [151]. Применение этих методик для получения ScCrO₄ также не привело к положительному результату.

Один из методов синтеза хроматов(V) основан на термической диссоциации триоксалатхроматов(III) РЗЭ LnCr(C₂O₄)₃ · nH₂O (n = 9 для La и n = 8 для Ce, Pr и Nd) [154, 161, 162]. Прокаливание проводят при 520°C в течение 4 ч; происходящая при этом ступенчатая термическая

Получение LnCrO₄

Ln	Условия получения по реакциям				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
La	630°C; 10 ч 640°C; 6 ч		640°C; 6–8 ч	640°C; 5–8 ч	600°C; 10–12 ч 630–650°C; 10–4 ч
Pr			550–600°C; 12–4 ч		
Nd		600°C; 3 ч	610°C; 3 ч	600°C; 4 ч	600°C; 4–14 ч
Sm, Eu		600°C; 2; 4 ч			
Gd					600°C; 3 ч
Tb		550°C; 2 ч			
Dy				600°C; 2 ч	
Ho, Er, Tu, Yb,		600°C; 2 ч			
Lu					
Y		530°C; 2 ч			

диссоциация выражается следующей схемой:



Образование CeCrO₄ и в этом случае невозможно, так как после обезвоживания CeCr(C₂O₄)₃ · 8H₂O выше 300°C неизбежно разложение соединения до CeO₂ и Cr₂O₃.

Образование хроматов(V) РЗЭ происходит при разложении комплексных основных карбонатов типа Ln₂Cr₂(OH)₆(CO₃)₃ · nH₂O (n = 12 для La и n = 14 для Y) в присутствии NH₄NO₃ [38, 39].

Смесь, имеющую примерный состав Ln(OH)_{1-x}(NO₃)_xCrO₄ · yH₂O, нагревают до 500–600°C и выдерживают в течение ~10 ч. При этом образуется LnCrO₄ темно-зеленого цвета с размером частиц 1–2 мкм. Хроматы(V) РЗЭ, содержащие 0,5 моля Cr₂O₃ на 1 моль LnCrO₄, получают при термической диссоциации двойных аммонийных хроматов(VI) РЗЭ. Образование хроматов(V) РЗЭ из NH₄Ln(CrO₄)₂ или NH₄Ln(CrO₄)₂ · H₂O происходит в интервале 430–650°C.

Строение и свойства

Хроматы(V) РЗЭ представляют собой мелкокристаллические темно-зеленые порошки. В отличие от хроматов(III) они не образуют полного изоструктурного ряда. Хроматы(V) РЗЭ кристаллизуются в двух структурных типах: монацита (пр. гр. C_{2h}–P2₁/c) или циркона (пр. гр. D_{4h}⁹–I4₁/amd). Из всех изученных хроматов(V) РЗЭ лишь PrCrO₄ склонен к диморфизму (табл. 8.16).

В структуре монацита (моноклинная модификация) кристаллизуются хроматы лантана и празеодима. Их кристаллохимические данные при-

Кристаллохимические характеристики LnCrO_4 [150]

Ln	a, Å	c, Å	c/a	$V_M, \text{см}^3$	$d_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$	
					[150]	[156]
Pr	7,345	6,422	0,8743	52,17		4,92
Nd	7,315	6,399	0,8748	51,56	5,04	5,95
Sm	7,256	6,350	0,8751	50,34	5,25	5,30
Eu	7,227	6,330	0,8759	49,78		5,39
Gd	7,203	6,310	0,8760	49,30	5,51	5,53
Tb	7,167	6,293	0,8781	48,67		5,65
Dy	7,141	6,269	0,8779	48,14		5,78
Ho	7,114	6,251	0,8787	47,63	5,90	5,89
Er	7,094	6,239	0,8795	47,28		5,99
Tm	7,066	6,220	0,8803	46,77		
Yb	7,040	6,206	0,8815	46,32		6,20
Lu	7,032	6,191	0,8815	45,97	6,29	6,32
Y	7,109	6,250	0,8792	47,57	4,26	4,31

Примечание. Значения параметров элементарных ячеек с точностью до $< 0,01$ Å согласуются с результатами работы [156].

ведены ниже.

LaCrO_4 : $a = 7,08(6,793)$ Å; $b = 7,27(7,273)$ Å; $c = 6,71(6,551)$ Å;
 $\beta = 104,98^\circ(103,21^\circ)$ [162]; $d = 4,98$ г/см³ [157];

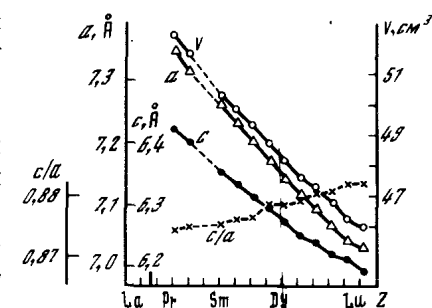
PrCrO_4 : $a = 6,98$ Å; $b = 7,16$ Å; $c = 6,63$ Å; $\beta = 105,22^\circ$;
 $d = 5,3$ г/см³ [161].

Изменение структурного типа в ряду $\text{La} \div \text{Lu}$ приходится на PrCrO_4 ; хроматы всех РЗЭ после Pr, в том числе и YCrO_4 , имеют структуру циркона (тетрагональная модификация). На формирование кристаллической ячейки влияют условия синтеза. Так, при синтезе PrCrO_4 из $\text{PrCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ авторы [161] получили смесь двух модификаций (см. табл. 8.15). Если то же соединение нагреть с большой скоростью до 500°C и выдержать в течение 10 мин при этой температуре, то получается моноклинная фаза PrCrO_4 , а тетрагональная фаза образуется после длительного, более 30-часового, прокаливания, причем образец оказывается загрязнен примесью PrCrO_3 . При этом известно, что LaCrO_4 образует моноклинную фазу прокаливанием при 500°C в течение 4 ч, а NdCrO_4 после аналогичной обработки имеет тетрагональную ячейку. В системе $\text{LaCrO}_4 - \text{NdCrO}_4$ установлено образование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_4$, которые до $x = 0,23$ существуют в моноклинной форме [154].

Хроматы моноклинной модификации изоструктурны соответствующим фосфатам, арсенатам и ванадатам типа LnVO_4 ($V = \text{P}, \text{As}, \text{V}$).

Параметры решетки и мольный объем хроматов (V) со структурой циркона монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса РЗЭ (увеличением порядкового номера РЗЭ), а отношение c/a возрастает, что свидетельствует об эффекте лантаноидного сжатия (рис. 8.23). Па-

рис. 8.23. Зависимость параметров ячейки и мольных объемов хроматов (V) РЗЭ от порядкового номера РЗЭ



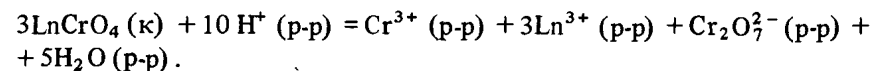
аметры решетки YCrO_4 располагаются между параметрами для HoCrO_4 и ErCrO_4 .

Плотность в ряду изоструктурных хроматов (V) возрастает от Pr к Lu, причем величина плотности YCrO_4 в ряду $\text{PrCrO}_4 \div \text{LuCrO}_4$ не распо-

лагается в середине ряда, как это часто наблюдается в других рядах соединений РЗЭ. Вероятно, значение плотности YCrO_4 занижено.

Систематическое изучение ИК-спектров хроматов РЗЭ не проводилось. Имеющиеся данные по частотам в ИК-спектрах и спектрах диффузного отражения приведены в табл. 8.17.

Хроматы нерастворимы в воде, а в разбавленных растворах минеральных кислот растворяются, диспропорционируя по реакции, изученной на образцах YCrO_4 и LaCrO_4 :



Несмотря на неустойчивость иона CrO_4^{3-} в водном растворе [155] (кислота H_3CrO_4 неизвестна), хроматы LnCrO_4 нельзя отнести к сложным оксидам, как хроматы (III).

Индивидуальные хроматы (V) более термически устойчивы, чем соответствующие хроматы (VI). Температуры начала разложения некоторых хроматов (V) приведены в табл. 8.18 [150, 153, 158], из которой видно, что хроматы (V) разлагаются при $640-690^\circ\text{C}$. Известно, что хроматы (V) получают прокаливанием хромсодержащих соединений РЗЭ со степенью окисления 6+ или 3+ (см. табл. 8.14), при этом они могут содержать примесь LnCrO_3 , появляющуюся в результате термической диссоциации LnCrO_4 . Этот факт свидетельствует о невысокой термической устойчивости хроматов (V) в отличие от изоструктурных фосфатов и ванадатов.

Термическая диссоциация хроматов (V) не отличается сложными превращениями. Как показали исследования состава частично разложившихся образцов хроматов (V) РЗЭ, промежуточные соединения не образуются при разложении хроматов. Разложение протекает в одну стадию с образованием чрезвычайно стабильных хроматов (III). Энтальпия диссоциации хроматов (V) при $\sim 730^\circ\text{C}$ на примере LaCrO_4 составляет 24,6 ккал/моль [163].

Кинетика изотермического разложения хроматов в ряду $\text{La} \div \text{Yb}$ при $616-736^\circ\text{C}$ описывается уравнением $x = (kt)^n$ [158, 159], где x — доля разложившегося хромата (до 0,17–0,27); t — время (мин); n изменяется в ряду PrCrO_4 (1,29–1,36), TbCrO_4 (2,80–3,29), DyCrO_4 (2,77–3,36), HoCrO_4 (2,48–3,07), ErCrO_4 (2,49–2,98), YbCrO_4 (2,46–2,87). Это уравнение представляет первый период ускоренного

Таблица 8.17

Частоты молекул LnCrO_4 в ИК-спектрах и спектрах диффузного отражения (СДО)

LnCrO_4	ν , см^{-1} (ИК)	ν , ммк (СДО)
LaCrO_4 (монокл.)	860, 842, (830) 812 (807), 734 (730)	25 600; 33 300
PrCrO_4 (монокл.)	840, 800, 722, 420, 379, 358	
PrCrO_4 (тетрагон.)	825; 428	
NdCrO_4 (тетрагон.)	842, 785	24 400 (23 550), 26 700, 16 900
SmCrO_4 (тетрагон.)	840, 800	24 100, 25 000, 31 300, 35 700
YCrO_4	796	

Таблица 8.18

Температуры начала разложения LnCrO_4 [150]

Ln	t , $^{\circ}\text{C}$	Ln	t , $^{\circ}\text{C}$	Ln	t , $^{\circ}\text{C}$
La	640	Gd	680	Er	665
Nd	640	Dy	690	Y	690
Sm	650				

разложения. После этого периода разложение носит замедленный характер. Разложение хроматов в интервале $x = 0,1 \div 0,5$, а для LaCrO_4 и NdCrO_4 при $x = 0,2 \div 0,9$ хорошо описывается уравнением первого порядка $kt = \lg(1/(1-x))$. Разложение SmCrO_4 для $x = 0,2 \div 0,85$ описывается уравнением $kt = 1 - \sqrt{1-x}$. Величины энергии активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса, приведены в табл. 8.19.

Первичный процесс разложения, возможно, связан с электронным переходом от координированного кислорода к хрому. Минимальная энергия электронного перехода из данных спектров диффузного отражения составляет 292 (YbCrO_4) – 306 (LaCrO_4) кДж/моль. Следовательно, уменьшение степени окисления по схеме $\text{Cr}^{5+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ связано с энергией перехода около 300 кДж/моль. Эта величина для многих хроматов (V) отличается от соответствующей энергии активации. Поэтому можно предположить, что механизм разложения хроматов со структурой циркона включает передачу энергии от активированной группы CrO_4^{3-} к поверхностным частицам CrO_4^{3-} через ионы РЗЭ, а для хроматов La и Pr, имеющих структуру монацита, возможен, очевидно, и энергетический обмен непосредственно между частицами CrO_4^{3-} .

По результатам изучения теплоемкости и магнитных свойств хроматов (V) многих РЗЭ при температурах ниже 25 К можно отнести к ферроили ферримагнетикам.

Таблица 8.19

Энергия активации (E_a) и энергия электронных переходов ($E_{\text{п}}$) процесса разложения LnCrO_4 [158]

Ln	E_a , кДж/моль	$E_{\text{п}}$, кДж/моль	Ln	E_a , кДж/моль	$E_{\text{п}}$, кДж/моль
La	305 ± 25	306	Tb	372 ± 62	299
Pr	352 ± 84	302	Dy	347 ± 79	295
Nd	246 ± 25	292	Ho	343 ± 50	295
Sm	263 ± 25	299	Er	301 ± 62	295
Gd	355 ± 45	299	Yb	271 ± 71	292

В заключение следует отметить, что в химии хрома степень окисления 5+ и соединения Cr(V) встречаются редко. Известно несколько хроматов (V) щелочных металлов и бария. По поводу валентности хрома в хроматах (V) нет единой точки зрения. Одним из вероятных доказательств отсутствия Cr^{5+} в TbCrO_4 являются результаты изучения рентгеноэлектронных спектров этого соединения. На основании их интерпретации авторы [160] установили наличие Cr^{3+} и Cr^{6+} в TbCrO_4 и приписали ему состав $3\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$. Аналогичный вывод о валентности хрома и формуле оксида Cr_2O_5 сделан в работе [160a].

8.4. Применение

Среди соединений РЗЭ с хромом со степенью окисления III и V в настоящее время практическое значение имеют соединения на основе Cr_2O_3 [165–174]. Наибольшее применение нашли чистый и легированный оксидами двухвалентных металлов хромат лантана. Широкое применение именно LaCrO_3 и его производных обусловлено наличием у него важных для техники свойств: химической инертности, наибольшей среди хроматов РЗЭ, и высокой температуры плавления и уровня проводимости, достаточно высокого при высоких температурах. Вместе с тем LaCrO_3 и другие хроматы (III) РЗЭ отличаются низкой спекаемостью (плотностью), склонностью к гидратации и невысокой электропроводностью при комнатной температуре. Добавки оксидов кальция, стронция и магния позволяют снизить электросопротивление, увеличить спекаемость, плотность керамики, устойчивость керамики к гидратации. Из хромата лантана, легированного оксидом кальция, изготавливают работающие в окислительной среде керамические нагревательные элементы высокотемпературных электропечей сопротивления. Нагревательные элементы выдерживают при максимальной рабочей температуре 1850 $^{\circ}\text{C}$ до 150 циклов нагрев–охлаждение, а при 1800 $^{\circ}\text{C}$ соответственно 200–250 циклов. На основе хромата лантана, легированного оксидом кальция (7 мол.%), в который для повышения термической и эрозионной стойкости вводят смесь 0,9 ZrO_2 + 0,1 Y_2O_3 + Cr (мет.) и хром-алюмофосфатную связку, можно получать токопроводящие и термостойкие (до 2000 $^{\circ}\text{C}$) набивные массы.

Благодаря высокой электропроводности хромат лантана, легированный кальцием, испытывался в качестве электродов МГД-генераторов.

Покрyтия из хромата лантана, в которые введены добавки металлов вольфрама, титана и тория, являющихся восстановителями по отношению к хромату и повышающих ток эмиссии, имеют ток термоэмиссии в 2–3 раза выше, чем чистые хроматы. Материалы рекомендованы для изготовления полупроводниковых оксидных катодов, работающих в окислительной среде.

На основе хроматов, содержащих до 40 мас.% Cr, созданы керметы, которые могут использоваться в качестве керметных катодов в вакууме при температурах не выше 1500–1600°C.

Хромат лантана используется для создания химически и термически стойких керамических покрытий оксидной керамики. Изделия из оксидной керамики с таким покрытием выдерживают вдвое больше термоциклов 1200–20°C на воздухе, чем изделия из оксида алюминия. Тигли с покрытием из хромата лантана устойчивы к действию расплавов щелочных металлов и их фосфатов.

Кроме легированных хроматов лантана, перспективными для практического использования являются легированные хроматы иттрия. Материал, содержащий 99% YCrO₃ и 1% CaO, имеет $\sigma = 1,45 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1500°C и высокую коррозионную стойкость, позволяющие рекомендовать его для изготовления электродов МГД-генераторов, работающих на газом и твердом топливе, а также для изготовления нагревательных элементов сопротивления в энергетических установках в воздушной среде до 1700°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wartenberg H.V., Eckhardt K. Schmelzdiagramme hochstfester Oxide. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1973, Bd. 232, S. 179–187.
2. Тресвятский С.Г., Павликов В.Н. Изучение диаграммы состояния системы La₂O₃–Cr₂O₃. – В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М.: Наука, 1964, с. 15.
3. Cassedanne J.O. Etude du diagramme d'equilibre La₂O₃–Cr₂O₃. – Ann. Acad. brasil. cienc., 1968, vol. 40, p. 57–60.
4. Леонов А.И., Андреева А.Б., Швайко-Швайковский В.Е., Келер Э.К. Высоко-температурная химия церия в системах окислы церия – Al₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 517–523.
5. Павликов В.Н., Тресвятский С.Г. Диаграмма состояния системы Nd₂O₃–Cr₂O₃. – Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 1442–1444.
6. Павликов В.Н., Лопато Л.М., Яременко З.А., Шевченко А.В. Диаграмма состояния системы Sm₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 1055–1057.
7. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Диаграмма состояния системы Gd₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 1240–1243.
8. Павликов В.Н., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Изучение диаграммы состояния системы Y₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 1244–1246.
9. Тресвятский С.Г., Павликов В.Н., Лопато Л.М. Диаграмма состояния системы Sc₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 269–274.
10. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Яременко З.А. Диаграмма состояния системы Er₂O₃–Cr₂O₃. – Докл. АН УССР. Сер. Б., 1967, № 10, с. 925–928.
11. Портной К.И., Мордовин О.А., Тимофеева Н.И. Диаграмма плавкости системы окись европия–окись хрома. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, с. 1368–1370.
12. Tresvjatskiy S.G., Lopato L.M., Pavlikov V.N. Phase correlation in the system formed

by oxide of rare earth and by oxide of chromium. – Rev. intern. hautes temp. et réfract., 1968, vol. 5, N 1, p. 45–50.

- 12a. Bayer G. Isostructural oxide compounds of thellirium and anthimony of the type Me₃XO₆. – Naturwissenschaften, 1968, Bd. 55, S. 33–34.
13. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Павликов В.Н. Диаграмма состояния системы Dy₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т. 5, с. 2128–2132.
14. Berjoan R., Romand C. The effects of oxygen pressure on phase relations in La₂O₃–Cr₂O₃ and La₂O₃–Cr₂O₃–CaO system at high temperature. – High Temp.-High Pressur., 1981, vol. 13, N 1, p. 23–29.
15. Berjoan R. Contribution a l'etude des reactions de l'oxygene avec les melanges d'oxyde de lanthane et d'oxyde de chrome (III) ou de chromite de lanthane. – Rev. intern. hautes temp. et réfract., 1976, vol. 13, p. 119–135.
16. Coutures J.P. Solar furnace experiments for thermophysical properties studies of rare earth oxyde MHD materials. – In: The rare earth in modern science and technology/Ed. G.Y. McCarthy. N.Y. ect., 1977, p. 31–37.
17. Berjoan R., Benezech G., Coutures J.-P., Foex M. Etude par analyse calorimetrique differentielle de la formation et de la decomposition thermique de La₂CrO₆. – C. r. Acad. sci. C, 1975, vol. 280, p. 601–604.
18. Berjoan R., Benezech G., Coutures J.-P. Etude thermochemique des oxochromates de lanthane et de neodyme. – In: 4^e conf. intern. thermod. chem. Montpellier, 1975, vol. 3, p. 122–123.
19. Berjoan R., Traverse J.P., Coutures J.-P. Etude structurale et decomposition thermique du chromate basique de lanthane. – Rev. chim. minér., 1973, t. 10, p. 309–315.
20. Keith M.L., Roy R. Structural relation among double oxydes of trivalent elements. – Amer. Miner., 1954, vol. 39, p. 1–24.
21. Assunta R., Riccardo F. Orthoaluminates, chromates and ferrites of rare earths and ittrium. – Gazz. chim. ital., 1955, vol. 85, p. 892–897.
22. А.с. 132347 (СССР)/С.Г. Тресвятский; Оpubл. в Б.И., 1962, № 19.
23. Рубинчик Я.С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. Минск: Наука и техника, 1974. 144 с.
24. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Синтез и свойства хромитов РЗЭ. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1965, т. 1, с. 1593–1597.
25. Foex M. Etude des points de solidification des oxydes et des oxydes et des chromites de terres rares. – C. r. Acad. sci., 1965, t. 260, p. 6389–6392.
26. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Физико-химические свойства хромитов и моноалюминатов РЗЭ. – В кн.: Химия высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1967, с. 48–52.
27. Terao N. Quelques observations sur la formation et la structure du chromate de lanthane, LaCrO₃. – C. r. Acad. sci. C, 1973, t. 276, p. 5–8.
28. Pat. 1453755 (Gr. Brit.).
29. А. с. 710951/В.А. Ближнюк, Т.К. Дамзова, И.А. Киянский и др.; Оpubл. в Б.И., 1980, № 3.
30. Спицын В.И., Питов В.А., Колесников А.К. и др. Синтез хромита лантана с добавками оксида лития. – Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1377–1380.
31. Брежнева Н.Е., Питов В.А., Кузнецов Д.Г. и др. Влияние добавок оксида лития на синтез и свойства хромитов щелочно- и редкоземельных элементов. – В кн.: VI Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл. Ашхабад, 1983, с. 16–17.
32. Рубинчик Я.С., Павлюченко М.М., Мочальник И.А. Кинетика реакции образования хромитов иттрия и лантана из оксидов. – Весці АН БССР. Сер. хім. наук, 1969, № 2, с. 79–83.
33. Рубинчик Я.С., Банькоуская С.К., Книга М.В., Мачальник І.А. Уплы газавага асяроддзя на кінетыку утварэння храміту лантану. – Весці АН БССР. Сер. хім. наук, 1972, № 6, с. 86–90.
34. Рубинчик Я.С., Мочальник И.А., Павлюченко М.М. Взаимодействие окислов самария и хрома в твердой фазе. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 133–136.
35. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С. Взаимодействие окислов иттрия и эрбия с окисью хрома в вакууме. – Изв. АН БССР. Сер. хім. наук, 1972, № 3, с. 75–79.

36. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С., Павлюченко М.М. — Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, 1973, № 5, с. 87–92.
37. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, № 5, с. 41–45.
38. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, № 2, с. 53–57.
39. Савченко В.Ф., Рубинчик Я.С. Изучение реакции образования хромита неодима из окислов. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 122–124.
40. Рубинчик Я.С., Прокудина С.А., Павлюченко М.М. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 3, с. 17–20.
41. Голуб А.М., Недилько С.А. О выделении хромитов иттрия и лантана из водных растворов. — Вестн. Киев. ун-та. Химия, 1973, № 14, с. 16–19.
42. Рубинчик Я.С., Веремей Т.П., Павлюченко М.М., Мочальник И.А. — Докл. АН БССР, 1973, т. 17, с. 830–832.
43. Павликов В.М., Василега М.Д., Коробанова Н.Л., Тресвятский С.Г. Вивчення термічного розкладу суміш карбонат іттрію-гідроксид хрому-нітрат амонію. — Доповіді АН УРСР. Сер. Б, 1974, № 12, с. 1115–1117.
44. Павликов В.М., Василега М.Д., Попель П.П., Тресвятский С.Г. Вивчення термолізу суміш карбонат лантану-гідроксид хрому-нітрат амонію. — Доповіді АН УРСР, Сер. Б, 1975, № 5, с. 444–447.
45. Прокудина С.А., Рубинчик Я.С., Павлюченко М.М. Реакция образования хромита самария при взаимодействии солей самария с Cr_2O_3 . — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 293–296.
46. Карпинос Д.М., Бородин Т.И. Взаимодействие окиси иттрия с хромом в тонкопленочном состоянии в присутствии кислорода. — Порошковая металлургия, 1979, № 9, с. 96–100.
47. Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Гутнова Л.Б., Фомина Г.А. Рентгеноструктурное исследование взаимодействия окиси иттрия с хромом и вольфрамом. — Порошковая металлургия, 1979, № 11, с. 75–78.
48. Aarnio P., Leskela M., Ninisto L. Preparation of ammonium lanthanoid chromates (VI) and their characterisation by X-ray diffraction and thermal analysis. — Finn. Chem. Lett., 1981, N 7, p. 97–101.
49. Darrie R.G., Doyle W.P., Kirkpatrick I. Spectra and decomposition of chromates (VI) Mg, La, Nd, Sm. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 979–992.
50. Захарова Н.Д., Рябин В.А., Леонтьева И.А., Житкова Т.Н. Изучение термического разложения хроматов иттрия. — Труды/Урал. н.-и. хим. ин-т, 1981, № 52, с. 46–49.
51. Terao N. Quelques observations sur la formation et la structure du chromite de lanthane, LaCrO_3 . — C. r. Acad. sci. C, 1973, t. 276, N 2, p. 125–128.
52. А. с. 2732446 (СССР)/Г.Е. Ревзин, Л.В. Волкова, С.Г. Сенников, Т.В. Ревзина; Оpubл. в Б.И. 1981, № 20.
53. Anthony A., Benezech G., Cabannes F. et al. Lanthanum chromite: New properties. — In: 3rd Intern. symp. high temp. technol. Asilomar (Cal.), 1967, p. 214–233.
54. Павликов В.Н., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Фазовые превращения некоторых хромитов РЗЭ. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 679–682.
55. Looby J.T., Katz L. Double oxide yttrium and chromium: New compound of perovskite. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 6029–6030.
56. Remeika J.P. Growth of single crystal rare earth orthoferrites and related compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 4259–4260.
57. Павликов В.Н., Шевченко А.В., Лопато Л.М., Тресвятский С.Г. Хромиты РЗЭ и их некоторые физико-химические свойства. — В кн.: Химия высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1967, с. 52–59.
58. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 385–427.
- 58а. Гордон В.Г., Кульварская Б.М., Левинов Б.М. и др. Исследование термоэлектронной эмиссии некоторых катодных материалов для новой техники. — В кн.: Высокотемпературные материалы для МГД-установок. М.: Наука, 1977, с. 72–76.
59. Yoshimura M., Song S., Somiya S. Synthesis of LaCrO_3 under hydrothermal conditions. — J. Ceram. Soc. Jap., 1982, vol. 90, N 1038, p. 91–95.
60. Macdonald J., Gard J.A., Glasser F.P. Preparation and crystal chemistry of some mixed metal sesquioxides containing Fe, Al, Ga, Cr, Sc and In. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 661–671.
61. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds of rare earths. — Acta crystallogr., 1957, vol. 10, p. 243–251.
62. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. Solid state reaction involving oxides of trivalent cations. — J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1961, vol. 65, p. 345–374.
63. Quezel-Ambrunaz S., Mareschal M.M. Parametres cristallins des chromite de terres rares. — Bull. Soc. fr. miner. et crystallogr., 1963, vol. 86, p. 204–205.
64. Зайцева З.А., Литвин А.Л. Уточнение кристаллической структуры хромитов РЗЭ иттриевой группы. — Докл. АН УССР. Сер. Б., 1979, № 1, с. 27–30.
65. Зайцева З.О., Литвин О.Л., Шевченко О.В. Рентгенівське дослідження монокристалів хромітів рідкісноземельних елементів. — Доповіді АН УРСР. Сер. Б, 1973, № 12, с. 1099–1102.
66. Зайцева З.А., Литвин О.Л., Остапенко С.С. Кристаллическая структура хромита лантана. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 12, с. 1094–1096.
67. Зайцева З.А., Литвин О.Л., Петрунина А.А. Кристаллическая структура хромита иттербия. — Докл. АН УССР. Сер. А, 1976, № 2, с. 164–166.
68. Зайцева З.А., Литвин А.Л. Уточнение кристаллической структуры хромитов неодима и гадолиния. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 11, с. 995–998.
69. Siekierski S. The shape of the lanthanide contraction as reflected in the changes of the unit cell volumes, lanthanide radius and free energy of complex formation. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 377–386.
70. Земцов В.И., Гильдерман В.К., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф. Физико-химические свойства хромита празеодима, легированного хромитом кальция. — В кн.: Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: Тез. докл. 3-й Урал. конф. Свердловск, 1981, с. 250–251.
71. Матвейчук В.Т., Шевченко А.В., Скрипченко Н.В. ИК-спектры поглощения хромитов РЗЭ. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, с. 151–153.
72. Coutures J.-P., Badie J.M., Berjoan R. et al. Stability and thermodynamic properties of rare earth perovskites. — High Temp. Sci., 1980, vol. 13, N 1/4, p. 331–336.
73. Nakamura T. Stability of phase LaXO_3 (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere. — Mater. Res. Bull., 1979, vol. 14, N 15, p. 649–659.
74. Леонов А.И., Андреева А.Б., Швайко-Швайковский В.Е., Келер Э.К. Особенности химии Се в окисных системах. — В кн.: Химия высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1967, с. 91–96.
75. Sasamoto T., Sata T. Vaporization of lanthanum chromite of high temperature in vacuum. — J. Ceram. Soc. Jap., 1971, vol. 79, p. 408–418.
76. Meadowcroft D.B., Wimmer J.M. Oxidation and evaporation processing of LaCrO_3 . — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1979, vol. 58, p. 610–612, 615.
77. Швайко-Швайковский В.Е., Юдин Б.Ф., Леонов А.И. Термодинамические свойства хромита церия. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, с. 925–930.
78. Коробейникова А.В., Резницкий Л.А. Теплоемкость, теплоемкость и энтропия хромита лантана. — Теплофизика высоких температур, 1976, т. 4, с. 906–907.
79. Теплоемкость хромита лантана в области температур 80–300 К/Г.К. Деменский, А.В. Леонов, Л.А. Резницкий. М.: МГУ, 1977. Рукопись деп. в ВИНТИ 01.02.77, № 394–77 Деп.
80. Стоппе А.Г., Супоничий Ю.Л., Воробьев А.Ф., Каранетьянц М.Х. Высокотемпературная энтропия, теплоемкость и фазовые превращения хромитов иттрия и лантана. — В кн.: 8-я Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Тез. докл. Иваново, 1979, ч. 2, с. 401.
81. Stoppe A.G., Suponitsky Yu.L. Enthalpy and heat capacity of some chromites of rare earth. — In: 4th Intern. conf. on thermodynamic. Merseburg, 1980, p. 141–142.
82. Стоппе А.Г., Хриплович Л.М., Воробьев А.Ф. Теплоемкость $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ в интервале температур 4,6–310 К. — Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 248–249.
83. Стоппе А.Г. Энтропия и теплоемкость хромита церия в интервале 298–1000 К. В кн.: 9-я Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Расшир. тез. докл. Тбилиси, 1982, с. 306–307.
84. Стоппе А.Г., Хриплович Л.М., Воробьев А.Ф. Термодинамические функции хромитов

- та иттрия в интервале температур 5–310 К. – Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 239–241.
85. *Стоппе А.Г., Воробьев А.Ф., Сатановский А.В.* Энтальпия и теплоемкость $Y_{0,85}Ca_{0,15}CrO_3$ в интервале 298–1000 К. – В кн.: II Всесоюз. конф. "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение": Тез. докл. М., 1983, с. 187–188.
 86. *Вишняков А.В., Суполицкий Ю.Л.* Энтропия халькогенидов, оксихалькогенидов, хромитов и халькохромитов Sc, Y и La. – Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 1301–1303.
 87. Полиморфизм хромита лантана/А.В. Коробейникова – В кн.: Тр. I Межвуз. конф. молодых ученых по химии и физике твердого тела. ЛГУ, 1975, с. 149–151; Рукопись деп. в ВИНТИ 09.12.75, № 3479–75 Деп.
 88. *Стоппе А.Г., Топор Н.Д., Суполицкий Ю.Л., Воробьев А.Ф.* Исследование фазовых переходов хромита лантана. – В кн.: II Всесоюз. конф. "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение": Тез. докл. М., 1983, с. 194–195.
 89. *Зырин А.В., Дубок В.А., Тресвятский С.Г.* Электрические свойства окислов редкоземельных элементов и некоторых их соединений. – В кн.: Химия высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1967, с. 59–65.
 90. *Швайко-Швайковский В.Е.* Химические и электрические свойства хромита и алюмината церия перовскитовой структуры: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ин-т химии силикатов АН СССР, 1967.
 91. *Ruiz J.S., Anthony A.M., Foex M.* Energy activation of $LaCrO_3$. – C. r. Acad. sci. B, 1967, vol. 264, p. 1261–1264.
 92. *Rao J.V.S., Wanklyn W.M., Rao C.H.R.* Electrical transport in rare earth orthochromites and ferrites. – J. Phys. and Chem. Solids, 1971, vol. 32, p. 345–358.
 93. *Гордон В.Г., Реков А.И., Спиридонов Э.Г., Тимофеева Н.И.* Электросопротивление $LaCrO_3$, $NdCrO_3$, $SmCrO_3$, $YCrO_3$ при высоких температурах. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1971, т. 7, с. 1084–1085.
 94. *Tripathi A.K., Lal H.B.* Electrical transport in rare earth orthochromites. – Mater. Res. Bull., 1980, vol. 15, p. 233–242.
 95. *Рубинчик Я.С., Резникова М.Я.* Изменение электропроводности при твердофазной реакции образования $LaCrO_3$ и его электрофизические свойства. – Докл. АН БССР, 1973, т. 17, с. 434–435.
 96. *Moise A.* Les chromites des lanthanides l'ensemble remarquable de proprietes. – Mater. et techn., 1975, vol. 63, p. 317–325.
 97. *Швайко-Швайковский В.Е., Попов В.П., Гордон В.Г.* Влияние условий синтеза на электрические свойства хромита лантана. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 1441–1445.
 98. *Григорьева Н.В., Резникова Е.Д., Спиридонов Э.Г.* Электропроводность чистых и легированных хромитов РЗЭ при высоких температурах. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, с. 2020–2024.
 99. *Tripathi A.K., Lal H.B.* Electrical transport in light earth orthochromites. – J. Mater. Sci., 1982, vol. 17, p. 1595–1610.
 100. *Kamigaki K., Kaneko T., Ohashi K.* et al. Effect of pressure on $LaCrO_3$. – In: Ferrites: Proc. ICF-3, Kyoto, 1980. Tokyo; Dordrecht, 1982, p. 406–409.
 101. *Pataud P., Sivadiere J.* Chaleurs specifiques a basse temperature de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares. – J. phys., 1970, vol. 31, p. 1017–1023.
 102. *Walter H., Berkhahn W., Duberny A.* et al. Magnetic phase transition in chromates of rare earths. – Rare Earth Bull., 1973, vol. 1, p. 278–281.
 103. *Cooke A.H., Martin D.M., Wells M.R.* Magnetic interaction in gadolinium orthochromites. – J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, vol. 7, p. 3133–3144.
 104. *Tsushima K., Tamaki T., Yamaguchi Y.* Magnetisation process in $DyCrO_3$. – In: Magnetism and magnet.: 20th Annu. conf. AIP, San Francisco, 1974. N.Y., 1975, p. 69–70.
 105. *Gordon J.D., Hornreich R.M., Shtrikman S., Wanklyn B.M.* Magnetization studies in rare earth orthochromites. V. $TbCrO_3$ and $PrCrO_3$. – Phys. Rev. B – Solid State, 1976, vol. 13, p. 3012–3017.
 106. *Hornreich R.M., Shtrikman S., Wanklyn B.M., Yager I.* Magnetization studies in rare earth orthochromites. VII. $LuCrO_3$. – Phys. Rev. B – Solid State, 1976, vol. 13, p. 4046–4052.
 107. *Василега Н.Д., Власова М.В., Павликов В.Н., Каказей Н.Г.* О характере обменных взаимодействий $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$ в хромитах РЗЭ. – Докл. АН УССР. Сер. Б., 1981, № 1, с. 48–52.
 108. *Головенциц Е.И., Самина В.А.* f-d-f-Обмен и природа фазовых переходов в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах. – Физика твердого тела, 1981, т. 23, с. 1677–1688.
 - 108a. *Tsushima K., Yamaura R., Tamaki T.* Magnetic properties of $GdCrO_3$, $DyCrO_3$ and $LuCrO_3$. – Rare Earth Bull., 1973, vol. 1, p. 271.
 109. *Shamir N., Shaked H., Shtrikman S.* Magnetic structure of some rare earth orthochromites. – Phys. Rev. B – Solid State, 1981, vol. 24, p. 6642–6651.
 - 109a. *Yamaguchi T., Sugono S., Tsushima K.* et al. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. – Rare Earth Bull., 1973, vol. 1, p. 277.
 110. *Tripathi A.K., Lal H.B.* High temperature magnetic susceptibility of light rare earth orthochromites. – Ind. J. Pure and Appl. Phys., 1982, vol. 20, p. 271–275.
 - 110a. *Bertaut E.F., Mareshal J., Pauthenet R.* et al. Sur les structure magnetiques dans les composes $TbCrO_3$ et $TmNO_3$. – Bull. Soc. fr. ceram., 1966, vol. 73, p. 43–47.
 111. *Голуб А.М., Недилько С.А.* Гтрй-хром-алюминиеві гранати. – Вісник Київ. ун-ту. Сер. хімії, 1973, № 14, с. 20–23.
 112. *Голуб А.М., Недилько С.А., Гождзинский С.М.* Твердые растворы хромито-алюминатов гадолиния и иттербия. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1859–1861.
 113. *Мочальник И.А.* Исследование твердофазных реакций в системах окислов РЗЭ с Fe_2O_3 и Cr_2O_3 : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИОНХ АН БССР, 1972.
 114. *Бабин П.Н., Кулманова Н.К., Кирчанова Н.В.* Минералообразование в периклазошпинельных материалах, содержащих La_2O_3 или Y_2O_3 . – В кн.: Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1980, № 7, с. 51–57.
 115. *Lukina M.M.* Peculiarities of the crystallization of substituted rare earth orthoferrites, orthochromites and manganites. – In: Europ. meet. cryst. growth'82: Mater. Electron. Prague, 1982, p. 264–265.
 116. *Резникова Е.Д., Попильский Р.Я., Спиридонов Э.Г.* и др. Структура, валентность хрома и содержание кислорода в хромитах иттрия. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 1764–1766.
 117. *Group L., Anderson H.U.* Densification of $La_{1-x}Sr_xCrO_3$. – J. Amer. Ceram. Soc., 1976, vol. 59, p. 449–451.
 118. *Гильдерман В.К., Земцов В.И., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф.* Электропроводность и линейное расширение хромитов РЗЭ с добавкой хромита кальция на воздухе и в атмосфере $H_2 + H_2O$. – В кн.: Ионные расплавы и твердые электролиты. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978, с. 83–87. (Тр. Ин-та электрохимии; Вып. 27).
 119. *Мигаль В.П., Новиков В.К.* Исследование электропроводности легированного хромита лантана. – В кн.: 5-я республ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин: Ин-т химии АН ЭССР, 1983, с. 234–235.
 120. *Juif G.* Contribution a l'etude des chromites de terres rares: These. Strassbourg, 1973.
 121. *Chaumont Ch., Le Flem G., Hagenmuller P.* Etude structurale et magnetique de $Ca_{1+x}Y_{1-x}CrO_4$. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1980, Bd. 470, S. 18–24.
 122. *Berjoan R., Coutures J.* Etude structurales du systeme $(La, Sm)CrO_3$ a haute temperature. – Rev. intern. hautes temp. et refract., 1980, vol. 17, p. 261–268.
 123. *Berjoan R., Moise A., Rivot M., Traverse J.P.* Le chromite de lanthane dope nouveau materiau pour le chauffage a haute temperature sous atmosphere oxydante. – Sci. Ceram., 1973, vol. 7, p. 343–356.
 124. *Meadowcroft D.B.* Properties of strontium-doped lanthanum chromite $La_{0,84}Sr_{0,16}CrO_3$. – Brit. J. Appl. Phys., 1969, vol. 2, p. 1225–1233.
 125. *Khattak C.P., Cox D.E.* Structural studies of the $(La, Sr)CrO_3$ system. – Mater. Res. Bull., 1977, vol. 12, p. 463–472.
 126. *Захарова Н.Д., Калитин Л.Н., Селиверстов Н.Ф.* и др. Исследование влияния соединений кальция и магния на структуру и свойства хромитов лантана и иттрия. – В кн.: V Всесоюз. совещ. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов": Тез. докл. Л.: Наука, 1982, с. 251–252.

127. Aso K. Physical properties of magnetic 2D oxides containing Cr³⁺, (SrCrR)₂ · (Cr_xGa_{1-x})O₄ (R = La or Sm). – J. Phys. Soc. Jap., 1978, vol. 44, p. 1083–1090.
128. Berjoan R., Coutures J.P., Le Flem G., Saux M. A structural and magnetic study of the CaLa_{1-x}Y_xCrO₄ system (0 < x < 1). – J. Solid State Chem., 1982, vol. 42, p. 75–79.
129. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Максимович Ю.С. Изучение фазового состава материалов системы La₂O₃–Cr₂O₃–SrO. – В кн.: V Всесоюз. совещ. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов": Тез. докл. Л.: Наука, 1982, с. 225–226.
130. Резникова Е.Д. Разработка и исследование высокотемпературных проводящих материалов на основе YCrO₃: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1981.
131. Горбачев В.В., Квасков В.Б. Нестехиометрия хромита лантана и потенциальные барьеры в поликристалле. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1855–1858.
132. Harrak O., Daoudi A. Sur une nouvelle serie de solutions solides Ca_xLn_{1-x}CrO₃ (Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb). – C. r. Acad. sci. B, 1981, t. 293, p. 555–558.
133. Holder J.D., Hartzell R.A., Clark G.W. Eutectics of LaCrO₃ and YCrO₃ with W, Mo and Cr. – J. Amer. Ceram. Soc., 1980, vol. 63, p. 344–345.
134. Горбунова К.Н., Страхов В.И., Шерман С.Н. Изучение кинетики реакций в системах CaO–Ln₂O₃–Cr₂O₃. – В кн.: Сб. тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1975, вып. 3, с. 21–24.
135. Голуб А.М., Недилько С.А., Антишко А.Н. Твердые растворы хромита лантана и иттрия в титанате кальция. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974, т. 10, с. 1662–1664.
136. Misusaki J., Yamauchi S., Fueki K. et al. Defects in perovskite oxides type La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Cr or Fe). – Annu. Rep. Eng. Res. Inst. Fac. Eng. Univ. Tokyo, 1983, vol. 43, p. 155–160.
137. Astroschenko E.S. Influence of explosion densification on properties cermet 60% LaCrO₃ – 40% Cr. – High. Temp.-High Pressur., 1976, vol. 8, p. 21–26.
138. Рубинчик Я.С., Прокудина С.А. Синтез и свойства твердых растворов в системе La₂O₃–Mn₂O₃–Cr₂O₃. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т. 13, с. 1123–1125.
139. Frederikse H.P. et al. Rare earth ceramics for MHD-power generators. – In: The rare earth in modern science and technology/R.E. res. conf. 13/Ed. G.J. McCarthy. N.Y. etc., 1977, p. 49–51.
140. Aldred A., Procarione W.L., Achermann R.J. et al. Influence of composition and cation stoichiometry on the volatility, electrical conductivity and thermal expansion of LaCrO₃ based oxides. – In: R.E. in mod. sci. and technol., 1978. N.Y. etc., 1978, p. 55–61.
141. Резникова Е.Д., Попильский Р.Я., Спиридонов Э.Г. Влияние некоторых факторов на проводимость материала на основе легированного хромита иттрия. – В кн.: Химия и технология технических силикатов, 1980, с. 9–11. (Тр. МХТИ; Вып. 116).
142. Козлова М.Н., Резникова Е.Д., Спиридонов Э.Г. и др. Электрофизические свойства легированных хромитов. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, с. 1629–1634.
143. Bansal K.P., Kumari S., Das B.K., Jain G.C. On the sintering kinetic of Ti-doped ceramic lanthanum chromite. – Mater. Sci. Bull., 1981, vol. 3, p. 435–442.
144. Bansal K.P., Kumari S., Das B.K., Jain G.C. Electrical conductivity of Ti-doped ceramic lanthanum chromite. – J. Mater. Sci., 1981, vol. 16, p. 1994–1998.
145. Bansal K.P., Kumari S., Das B.K., Jain G.C. Infrared spectra of the ceramic LaCrO₃ doped with Sr and Ti. – J. Mater. Sci. Lett., 1982, vol. 1, p. 239–241.
146. Балкевич В.Л., Сатаковский А.В., Мосин Ю.М. Синтез и спекание твердых растворов хромитов иттрия и лантана из соосажденных гидроксидов. – В кн.: V Всесоюз. совещ. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов": Тез. докл. Л.: Наука, 1982, с. 230–231.
- 146а. Фйнуллаев А.В., Алиев И.П., Алиев О.М. и др. Физико-химическое исследование тройных халькохромитов РЗЭ. – В кн.: 12-й Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. М.: Наука, 1981, № 1, с. 126.
- 146б. Рустамов П.Г., Курбанов Т.Х., Алиев О.М. и др. Взаимодействие в системах Gd₂S₃–Cr₂S₃ и Dy₂S₃–Cr₂S₂. – Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 2338–2342.
147. Schwarz H. Praseodymchromat (V). – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 322, S. 15–24.
148. Schwarz H. Neodymchromat (V). – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 322, S. 129–136.
149. Schwarz H. Yttriumchromat (V). – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 322, S. 137–144.
150. Schwarz H. Die Chromate (V) der Seltenen Erden von Samarium bis Lutetium. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 323, S. 275–285.
151. Schwarz H. Lanthanchromat (V). – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1963, Bd. 322, S. 1–14.
152. Василега М.Д., Кирыкова И.Е., Павликов В.М., Тресвятский С.Г. Рентгенографичне дослідження полікристалічних хромату–5 лантану і хромату–6 строїцію. – Доповіди АН УРСР. Сер. Б., 1977, № 5, с. 410–412.
153. Roy A., Chaudhury M., Nag K. An investigation on the effect of structural variation on thermal decomposition of rare earth chromates (V). – Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, p. 1243–1244.
154. Roy A., Nag K. Studies on rare earth trisoxalatochromates (III) rare earth chromates (V) and rare earth chromites (III). – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1978, vol. 10, p. 1501–1505.
155. Bailey N., Symons C.R. Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. III. The hypochromate ion. – J. Chem. Soc., 1957, p. 203–207.
156. Buisson G., Bertaut F., Mareschal J. Etude cristallographique des composés TCrO₄. – C. r. Acad. sci., 1964, t. 259, p. 411–413.
157. Baran E.J. Characterization of the tetragonal form LnCrO₄ and monoclinic form of LaCrO₄. – An. Asoc. quim. argent., 1978, vol. 66, p. 227–231.
158. Doyle W.P., Pryde I.J. The thermal decomposition of the chromates (V) of several lanthanides. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 733–736.
159. Darrie R.G., Doyle W.P. Spectra and thermal decomposition of chromates (V) of La, Nd, Sm. – In: Reactivity of solids: Proc. of 6th Intern. symp. on reactivity of solids. US, N.Y., 1968, p. 281–285.
160. Осмоловский М.Г., Иванов И.К., Костииков Ю.П. Валентные состояния хрома в CrO₂ и TbCrO₄. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 118–121.
- 160а. Heston T.A., Chamberland B.L. Magnetic and structural studies of Cr₂O₃ and Cr₃O₈. – J. Magn. and Magn. Mater., 1984, vol. 43, N 1, p. 89–95.
161. Manca S.G., Baran E.J. Characterization of the monoclinic form of PrCrO₄. – J. Phys. and Chem. Solids, 1981, vol. 42, p. 923–925.
162. Manca S.G., Baran E.J. Crystal data for lanthanum chromate (V). – J. Appl. Crystallogr., 1982, vol. 15, p. 102–103.
163. Супоницкий Ю.Л., Деменский Г.К., Теплов О.А. Энтальпии диссоциации хроматов лантана. – В кн.: 9-я Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Расшир. тез. докл. Тбилиси, 1982, с. 41–42.
164. Ковба М.Л., Сколис Ю.Я., Винтоняк В.М. и др. Определение термодинамических свойств хромита иттрия методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом. – Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 622–625.
165. Суворов С.А., Новиков В.К., Олейник Л.Т. Исследование огнеупоров на основе хромитов РЗЭ. – Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 12, вып. 5, с. 53–55.
166. Гордон В.Г., Красников А.В., Резникова Е.Д. и др. Исследование эрозивной и термической стойкости токопроводящих набивных масс на основе хромита лантана. – Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 12, вып. 5, с. 56–57.
167. Андрианов М.А., Балкевич В.Л., Бусыгин Л.Д. Спекание хромита лантана, модифицированного кальцием. – В кн.: Химия и технология технических силикатов, 1980, с. 3–5. (Тр. МХТИ; Вып. 116).
168. Андрианов М.А., Балкевич В.Л., Мосин Ю.С., Сотников В.Е. О технологических свойствах хромит-лантановых масс. – В кн.: Химия и технология технических силикатов, 1980, с. 6–8. (Тр. МХТИ; Вып. 116).
169. А. с. 808482 (СССР). Защитное покрытие на изделиях из оксидной керамики

и способ его получения/И.А. Киянский, Д.Г. Кузнецов, В.А. Питов и др.; Опубл. в Б. И., 1981, № 8.

170. Барыкин Б.М., Резникова Е.Д., Попильский Р.Я., Спиридонов Э.Г. Электро- и теплопроводность керамики на основе легированного хромита иттрия. — Теплофизика высоких температур, 1982, т. 20, с. 384–386.
171. Балкевич В.Л., Попильский Р.Я., Андрианов М.А. и др. Получение и основные свойства высокотемпературных проводящих материалов на основе хромитов лантана и иттрия. — В кн.: Синтез и исследование материалов на основе силикатов и других тугоплавких соединений. М., 1982, с. 16–23. (Тр. МХТИ; Вып. 123).
172. Drozniak A., Kozlik-Kulak O. Yttrium chromite $YCrO_3$ as a material for electrodes of the MHD generator. — Szkło i ceram., 1983, t. 34, s. 81–85.
173. А. с. 814982 (СССР)/В.А. Близнюк, В.А. Питов, Ф.М. Спиридонов и др. Опубл. в Б. И., 1981, № 11.
174. Жариков Е.В. Активные среды для высокоэффективных неодимовых лазеров с неселективной накачкой. — Квантовая электрон., 1982, т. 9, с. 2531–2533.

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

$CeCrO_3$ 310, 314, 318, 326, 327	$Ce(SO_4)_2(NH_4) \cdot nH_2O$ 45, 47, 58, 68, 69
$CeCrO_{3-x}$ 310, 325	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2N_2H_4$ 125
$CeCrO_4$ 334, 335	$Ce(SO_4)_2Na$ 74, 76
$CeCrO_4^+$ 293	$Ce(SO_4)_2Na \cdot H_2O$ 45, 52, 59, 70
$CeCr(C_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$ 335	$CeSO_4O \cdot K_2SO_4 \cdot 0,5H_2O$ 118
$Ce_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ 273, 277, 278	$Ce(SO_4)_2OM_2$ 125
$Ce(SO_3)_2K \cdot nH_2O$ 155	$Ce(SO_4)_2Rb$ 74, 77
$Ce(SO_3)_2(NH_4) \cdot nH_2O$ 155	$Ce(SO_4)_2Rb \cdot nH_2O$ 55
$Ce(SO_3)_2Na \cdot nH_2O$ 155	$Ce(SO_4)_2Ti \cdot 2H_2O$ 54
$Ce(SO_3H)_3$ 148	$Ce(SO_4)_2^{2-}$ 120, 123
$Ce_2(SO_3)_3$ 150	$Ce(SO_4)_3^{3-}$ 37, 39
$Ce_{0,5}(SO_4)_3Sr_{1,5}$ 67	$Ce(SO_4)_3(CN_3H_6)_3H_2O \cdot H_2O$ 49
$Ce_{2/3}(SO_4)_4Na_6$ 73, 79	$Ce(SO_4)_3[C_2H_4(NH_2)_2]_3H_2O \cdot 4H_2O$ 49
$Ce(C_2H_5SO_4)_3$ 115, 116	$Ce(SO_4)_3(C_6H_5NH_2)_3$ 49, 104
$Ce(C_2H_5SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 116	$Ce(SO_4)_3Cs_2$ 124, 125
$Ce(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Cs$ 106–108	$Ce(SO_4)_3Cs_2 \cdot nH_2O$ 121, 122
$Ce(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Rb$ 106, 107	$Ce(SO_4)_3Cs_3$ 85, 86, 94
$Ce(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5}Cs$ 108, 111	$Ce(SO_4)_3H^-$ 120
$Ce(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5}Rb$ 108	$Ce(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5CO(NH_2)_2$ 124
$CeSO_4$ 30	$Ce(SO_4)_3K_2 \cdot nH_2O$ 121–124
$CeSO_4^+$ 37, 39	$Ce(SO_4)_3K_3$ 85, 104
$Ce(SO_4)_2^{2+}$ 120, 123	$Ce(SO_4)_3K_3 \cdot 0,5H_2O$ 70
$Ce(SO_4)Cl$ 111	$Ce(SO_4)_3M_2$ 124, 125
$Ce(SO_4)L$ 111	$Ce(SO_4)_3M_xM^{1+}_{3-x}$ 49
$CeSO_4O$ 118, 124	$Ce(SO_4)_3(NH_4)_2 \cdot nH_2O$ 124
$CeSO_4O \cdot H_2O$ 118	$Ce(SO_4)_3Na_2 \cdot nH_2O$ 121, 124
$CeO_2 \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$ 118, 119	$Ce(SO_4)_3Rb_2$ 124, 125
$Ce(SO_4)(OH)$ 35	$Ce(SO_4)_3Rb_2(H_2O)_2$ 121, 122
$Ce(SO_4)(OH)^+$ 120	$Ce(SO_4)_3Rb_3$ 85, 86, 91
$Ce(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O$ 33	$Ce(SO_4)_3Tl_3 \cdot 0,5H_2O$ 49
$Ce(SO_4)(OH)_2 \cdot H_2O$ 118	$Ce(SO_4)_4-xO_xH_4$ 120
$Ce(SO_4)_2$ 120, 122–124, 126, 127, 163	$Ce(SO_4)_4^{4-}$ 110
$Ce(SO_4)_2$ 37, 39	$Ce(SO_4)_4(CN_3H_6)_3 \cdot 3H_2O$ 49
$Ce(SO_4)_2Br^-$ 122	$Ce(SO_4)_4Cs \cdot 14H_2O$ 122
$Ce(SO_4)_2BrCl^{2-}$ 122	$Ce(SO_4)_4H_5^-$ 120
$Ce(SO_4)_2Br_2^{2-}$ 122	$Ce(SO_4)_4H_4$ 120
$Ce(SO_4)_2Cs$ 77, 78	$Ce(SO_4)_4K_4 \cdot (CH_2)_5CONH$ 123
$Ce(SO_4)_2Cs \cdot nH_2O$ 71	$Ce(SO_4)_4K_4 \cdot nH_2O$ 121, 123, 124
$Ce(SO_4)_2Cs \cdot 2N_2H_4$ 124	$Ce(SO_4)_4K_5$ 88, 104
$Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ 116–118, 120, 124	$Ce(SO_4)_4M_4 \cdot nH_2O$ 122
$Ce(SO_4)_2K$ 74, 77	$Ce(SO_4)_4(NH_4)_4 \cdot 2H_2O$ 121, 122, 124
$Ce(SO_4)_2K \cdot H_2O$ 45, 50, 62, 70	$Ce(SO_4)_4(NH_4)_3$ 89, 90
$Ce(SO_4)_2Li$ 74, 76	$Ce(SO_4)_4Na_4$ 122
$Ce(SO_4)_2(NH_4)$ 59, 68	

$Ce(SO_4)_4Na_4 \cdot 2H_2O$ 124
 $Ce(SO_4)_4Rb_4 \cdot nH_2O$ 121, 123
 $Ce(SO_4)_5(NH_4)_6 \cdot 3H_2O$ 121, 124
 $Ce(SO_4)_6K_6 \cdot (CH_2)_5CONH$ 115
 $Ce(SO_4)_2 \cdot 6C_3H_7N \cdot 4H_2SO_4 \cdot 17H_2O$ 122
 $Ce(SO_4)_6K_8 \cdot 2(CH_2)_5CONH$ 123
 $Ce(SO_4)_6(NH_4)_8 \cdot 3H_2O$ 124
 $Ce(SO_4)_8Ag_{12} \cdot 2H_2O$ 122
 $Ce(SO_4)_n^{2n-} 122, 123$
 $Ce(SO_4)_nM_{2n-4}$ 122
 $Ce(SO_4)_y(OH)_x \cdot nH_2O$ 31
 $Ce_2(SO_4)_4L_4$ 111
 $Ce_2(SO_4)_2O_2$ 49, 153
 $Ce_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 2H_2O$ 33
 $Ce_2(SO_4)_2O$ 165
 $Ce_2(SO_4)_3$ 12, 27–29, 33, 42, 43, 52, 115, 163
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot CO(NH_2)_2$ 144
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 5H_2O$ 113, 114
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$ 114
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 10CO(NH_2)_2$ 114
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 5–10, 13, 16, 18, 20, 21, 23, 24, 43
 $2CeO_2 \cdot 3SO_3 \cdot nH_2O$ 118, 119
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4$ 39
 $Ce_2(SO_4)_4O_4Ti_4$ 103
 $Ce_2(SO_4)_5Cs_2 \cdot H_2O$ 122
 $Ce_2(SO_4)_5Cs_2(H_2O)_6 \cdot 2H_2O$ 121
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3[(C_2H_5N)_2H_2SO_4] \cdot 3H_2O$ 49
 $Ce_2(SO_4)_6Sr_3 \cdot 3H_2O$ 67, 71
 $Ce_2(SO_4)_7(NH_4)_6 \cdot nH_2O$ 121, 122
 $Ce_2[(SO_4)_4H_2O]_2[C_2H_4(NH_2)]_5 \cdot 4H_2O$ 49
 $Ce_2(SO_4)_{10}[C_2H_4(NH_2)]_7 \cdot 6H_2O$ 49
 $Ce_2(SO_4)_{11}Ti_4$ 103
 $3CeO_2 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$ 119
 $Ce_2(SO_4)_6K_{3-x}Li_x$ 104, 105
 $Ce_3(SO_4)_6K_{3-x}Na_x$ 104, 105
 $Ce_3(SO_4)_6Li_xNa_{3-x}$ 104, 105
 $Ce_3(SO_4)_8Cs_4 \cdot 14H_2O$ 121
 $Ce_3(SO_4)_8K_7$ 85
 $Ce_4-n(SO_4)_9K_6+3n$ 84
 $Ce_4-n(SO_4)_9Rb_6+3n$ 90, 91, 93
 $4CeO_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$ 119
 $4CeO_2 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$ 119
 $Ce_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 6H_2O$ 33
 $Ce_4(SO_4)_{2,5}(OH)_7 \cdot nH_2O$ 33
 $4CeO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 12H_2O$ 119
 $Ce_4(SO_4)_3(OH)_6 \cdot 12H_2O$ 33
 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2CeSO_4(OH) \cdot nH_2O$ 33
 $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 114
 $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 26H_2O$ 114
 $Ce_4(SO_4)_5K_6 \cdot 8H_2O$ 63–65, 69, 70
 $2Ce(SO_4)(OH) \cdot 8Ce(OH)_3$ 32
 $Ce_2(SO_4)_{3,5}(OH)_8 \cdot nH_2O$ 32
 $6CeO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 5H_2O$ 119
 $6CeO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 12H_2O$ 119
 $Ce_6(SO_4)_6(OH)_4O_4$ 118
 $8CeO_2 \cdot 7SO_3 \cdot 12H_2O$ 119
 $8CeO_2 \cdot 7SO_3 \cdot 15H_2O$ 119
 $\{Ce\mu-(SO_4)_2(H_2O)_4\}_n$ 123
 $\{[Ce\mu-(SO_4)_2\lambda-SO_4(H_2O)_2]M_2\}_n$ 123
 $\{[Ce\mu-(SO_4)_2\lambda-SO_4(SO_4)(H_2O)_2]M_4\}_n$ 123
 $\{[Ce\mu-(SO_4)_2\lambda-SO_4(SO_4)_2(H_2O)_2]M_6\}_n$ 123
 $\{[Ce\mu-(SO_4)_2\lambda-SO_4(SO_4)_3(H_2O)_2]M_8\}_n$ 123
 $Ce(S_2O_3)_3^{3-}$ 166
 $Ce[(S_2O_3)_2Cu] \cdot 8H_2O$ 167
 $Ce(S_2O_3)_3K_3$ 167
 $Ce(S_2O_3)_3(NH_4)_3$ 167
 $Ce(S_2O_3)_4Na_5$ 167
 $Ce_2(S_2O_3)_3$ 164, 165
 $Ce_2(S_2O_3)_3 \cdot 3C_6H_{12}N_4$ 167
 $Ce_2(S_2O_3)_3 \cdot 6C_{11}H_{12}N_2O$ 167
 $Ce_2(S_2O_3)_3 \cdot 4H_2O$ 165
 $Ce_2(S_2O_3)_3$ 167
 $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot 6C_6H_{12}N_4$ 168, 169
 $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot 6C_{11}H_{12}N_2O$ 168
 $Ce_2(S_2O_6)_3 \cdot nH_2O$ 168
 $Ce_2(S_2O_7)_3$ 167
 $Ce_2(S_4O_6)_3 \cdot 6C_{11}H_{12}N_2O$ 169
 $Ce(HSeO_3)_3$ 236
 $Ce(HSeO_3)_3 \cdot H_2O$ 232, 234
 $CeSe_{1,8}$ 243
 $Ce(SeO_3)_2H[Ce_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3]$ 233, 235–237 245
 $Ce(SeO_3)_2H \cdot nH_2O$ 232, 233, 241
 $Ce_2(SeO_3)_3$ 226, 228, 232, 244
 $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$ 223, 224, 226, 228, 230, 232, 244
 $Ce_2(SeO_3)_2O \cdot 15H_2O$ 225
 $Ce_4(SeO_3)_5O \cdot 5H_2O$ 225
 $3Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 2Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ 235
 $Ce(SeO_4)_2$ 175, 193
 $Ce(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 175, 182
 $Ce(SeO_4)_2Cs$ 202, 204, 209
 $Ce(SeO_4)_2Cs \cdot nH_2O$ 202, 204, 206, 210
 $Ce(SeO_4)_2K$ 201, 204
 $Ce(SeO_4)_2K \cdot nH_2O$ 201, 204, 206, 210
 $Ce(SeO_4)_2Li \cdot nH_2O$ 201, 204, 206
 $Ce(SeO_4)_2Na \cdot nH_2O$ 201, 204, 206, 210
 $Ce(SeO_4)_2NH_4$ 200
 $Ce(SeO_4)_2NH_4 \cdot nH_2O$ 202, 204, 206
 $Ce(SeO_4)_2Rb$ 202, 204, 205, 206, 209, 210
 $Ce(SeO_4)_2Rb \cdot nH_2O$ 202, 204, 206
 $Ce_2(SeO_4)_3$ 174
 $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ 172–175, 178–182, 184, 185, 188, 200
 $CeTeO_5 \cdot 4,5H_2O$ 262, 266
 $CeTe_2O_6$ 253, 257–259
 $CeTe_2O_8$ 255
 $CeTe_3O_8$ 258
 Ce_2TeO_2 254–257
 $Ce_2Te_2O_9 \cdot 10H_2O$ 262, 266
 $Ce_2Te_3O_{12}$ 263, 267
 $DyCrO_3$ 337
 $DyCrO_4$ 337
 $DyCrO_4(OH)$ 274, 278
 $Dy(CrO_4)_2Cs \cdot nH_2O$ 289, 292, 295, 296, 300
 $Dy(CrO_4)_2K$ 289, 291, 295, 301
 $Dy(CrO_4)_2Na$ 290, 292, 295, 300
 $Dy(CrO_4)_2Rb \cdot nH_2O$ 289, 291, 295, 300
 $Dy_2(CrO_4)_3$ 278
 $Dy_2(CrO_4)_3 \cdot 10H_2O$ 274, 277, 279
 $Dy_2(Cr_2O_7)_3$ 284, 286
 $Dy_2(Cr_2O_7)_3 \cdot nH_2O$ 284, 286
 $Dy(SO_3H)_3$ 148
 $Dy(SO_3)_2K \cdot nH_2O$ 155
 $Dy(SO_3)_2(NH_4) \cdot 3H_2O$ 155
 $Dy(SO_3)_2Na$ 159
 $Dy(SO_3)_2Na \cdot nH_2O$ 155, 158
 $Dy(SO_3)_3(NH_4)_3 \cdot H_2O$ 155
 $Dy_2(SO_3)_3$ 150, 154, 165
 $Dy_2(SO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 149, 151–154
 $Dy_{2/3}(SO_4)_4Na_6$ 73, 79
 $Dy(C_2H_5SO_4)_3$ 115, 116
 $Dy(C_2H_5SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 116
 $Dy(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Cs$ 108
 $Dy(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}K$ 107
 $Dy(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Li$ 106
 $Dy(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Na$ 106
 $Dy(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5}Rb$ 106, 107, 109
 $Dy(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5}Cs$ 108, 111, 112
 $Dy(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5}Rb$ 108, 110, 111
 $DySO_4^+$ 37
 $Dy(SO_4)Cl$ 111
 $Dy(SO_4)_2$ 37, 39
 $Dy(SO_4)_2Cs$ 74, 78
 $Dy(SO_4)_2Cs \cdot nH_2O$ 45, 52, 53, 59, 71
 $Dy(SO_4)_2K$ 74, 84
 $Dy(SO_4)_2K \cdot H_2O$ 51, 57, 60, 62
 $Dy(SO_4)_2Li$ 73, 74, 76
 $Dy(SO_4)_2(NH_4)$ 89
 $Dy(SO_4)_2(NH_4) \cdot 4H_2O$ 45, 48, 69
 $Dy(SO_4)_2Na$ 49, 74, 77
 $Dy(SO_4)_2Na \cdot H_2O$ 45, 52, 56
 $Dy(SO_4)_2Rb$ 74, 77
 $Dy(SO_4)_2Rb \cdot nH_2O$ 45, 52, 53, 58–60, 71
 $Dy(SO_4)_3^{3-}$ 37, 39
 $Dy(SO_4)_3Cs_3$ 85, 86, 94
 $Dy(SO_4)_3K_3$ 84–86
 $Dy(SO_4)_3Rb_3$ 85, 86, 91
 $Dy_2(SO_4)_2O_2$ 154, 159, 165
 $Dy_2(SO_4)_2O$ 165
 $Dy_2(SO_4)_3$ 27–29, 52, 56
 $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 7CO(NH_2)_2$ 114
 $Dy_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 6–9, 11, 13–16, 19, 56, 57
 $Dy_3(SO_4)_4K_3-xLi_x$ 104, 105
 $Dy_3(SO_4)_4K_3-xNa_x$ 104, 105
 $Dy_3(SO_4)_4Li_xNa_{3-x}$ 104, 105
 $Dy_4-n(SO_4)_5K_{6+3n}$ 84, 87
 $Dy_4(SO_4)_5K_8$ 84, 88
 $Dy_2(S_2O_3)_3$ 165
 $Dy_2(S_2O_3)_3 \cdot 4H_2O$ 165
 $Dy_2(S_2O_7)_3$ 167
 $Dy(SeO_3)_2H \cdot 2,5H_2O[Dy_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 5H_2O]$ 232–237, 243
 $Dy(SeO_3)_2K \cdot 2H_2O$ 245, 247
 $Dy(SeO_3)_2Na \cdot nH_2O$ 245, 247
 $Dy(SeO_3)_2NH_4 \cdot nH_2O$ 245, 247
 $Dy_2(SeO_3)_3$ 231
 $Dy_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$ 223–225, 230
 $Dy_2(SeO_3)_2O$ 195, 231
 $Dy_2(SeO_3)_2O$ 195, 231
 $Dy_4Se_3O_4$ 243
 $Dy_2(SeO_4)_3$ 174, 176
 $Dy_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ 172–176, 179, 181, 182, 185, 187–189, 193, 196, 200
 Dy_2TeO_2 254–256
 Dy_2TeO_6 262, 264
 $Dy_2Te_3O_9$ 257, 258
 $Dy_2Te_3O_{12}$ 262
 $Dy_2Te_4O_{11}$ 258
 $Dy_4Te_3O_{12}$ 253, 257, 258
 Dy_6TeO_{12} 253, 257, 258, 262
 $Dy_2Te_3O_8Ba$ 265
 $ErCrO_3$ 337
 $ErCrO_4$ 337
 $Er(CrO_4)_3^{3-}$ 293
 $Er(CrO_4)_2Cs \cdot nH_2O$ 289, 292, 295, 296, 300
 $Er(CrO_4)_2K \cdot nH_2O$ 289, 291, 296, 300
 $Er(CrO_4)_2Na$ 290, 292, 295, 300
 $Er(CrO_4)_2Rb \cdot H_2O$ 289, 291, 295, 296, 300
 $[Er(Cr_2O_7)_3]^{3-}$ 293
 $ErCrO_4(OH) \cdot 3Er(OH)_3$ 278
 $Er_2(Cr_2O_7)_3$ 284, 296
 $Er_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 5H_2O$ 274, 284
 $Er(SO_3)_3Ho \cdot H_2O$ 149
 $Er(SO_3)_2Na$ 159
 $Er(SO_3)_2Na \cdot H_2O$ 155, 157, 159
 $Er_2(SO_3)_3$ 150, 154, 165
 $Er_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$ 149, 151, 153, 154

$\text{Er}_2/3(\text{SO}_4)_4\text{Na}_6$ 73, 79
 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ 115, 116
 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 116
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Ag 108
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Cs 107–109
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ K 107
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Li 106
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Na 106
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Rb 106, 107
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Cs 108, 111, 112
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Rb 108, 110, 111
 ErSO_4^+ 37
 $\text{Er}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ 111
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2 \cdot 37$, 39
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Cs 74, 78
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Cs $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 52, 53, 71
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 48
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ K 74, 84
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ K $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 51, 59, 60
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Li 73, 74, 76
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Na 49
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Na $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 52
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Rb 77, 78
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_2$ Rb $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 53, 58, 60
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 37, 39
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_3$ Cs₃ 85, 86, 94
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_3$ K₃ 84–86
 $\text{Er}(\text{SO}_4)_3$ Rb₃ 85, 86
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$ 154, 159, 165
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_2$ O 165
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ 12, 27–29, 52, 102
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 6–9, 11, 13–16, 18, 19, 23
 $\text{Er}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Li_x 104, 105
 $\text{Er}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Na_x 104, 105
 $\text{Er}_3(\text{SO}_4)_6$ Li_xNa_{3-x} 104, 105
 $\text{Er}_4(\text{SO}_4)_6$ K₆ 84, 88
 $\text{Er}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ 165
 $\text{Er}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{Er}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ 167
 $\text{Er}(\text{SeO}_3)_2$ H $\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 233
 $\text{Er}(\text{SeO}_3)_2$ H $\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [Er₂(SeO₃)₃ $\cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 232–237, 243
 $\text{Er}(\text{SeO}_3)_2$ K $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 245, 247
 $\text{Er}(\text{SeO}_3)_2$ Na $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 245, 247
 $\text{Er}(\text{SeO}_3)_2$ NH₄ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 245, 247
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ 231
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 223–225, 230
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2$ 197, 231
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_2$ O 231
 $\text{Er}_4\text{Se}_3\text{O}_4$ 243
 $\text{Er}(\text{SeO}_4)\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 202
 $\text{Er}(\text{SeO}_4)_2$ NH₄ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 203
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3$ 174, 176
 $\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 172, 173, 175, 176, 179, 181, 182, 185–188, 193, 194, 196
 Er_2TeO_2 255, 256
 Er_2TeO_4 262, 264
 $\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ 257, 258
 $\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 262, 263
 $\text{Er}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$ Ba₆ 265
 $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 258, 259
 $\text{Er}_6\text{TeO}_{12}$ 262–264
 EuCrO_3 322
 EuCrO_4 337
 $\text{EuCrO}_4(\text{OH})$ 278
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_2$ Cs $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 295, 296, 299, 300
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_2$ K 291, 299, 300
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_3$ K₃ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 297–299, 302
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_2$ Na 290, 292, 295, 300
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_2$ Rb $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 295, 300
 $\text{Eu}(\text{CrO}_4)_3$ Rb₃ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 297, 298, 302
 $\text{Eu}_2(\text{CrO}_4)_3$ 284
 $\text{Eu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 284, 286
 $\text{Eu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 284, 286, 287
 $\text{Eu}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 148
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_3)_3$ 150, 154, 165
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 149, 151–154
 $\text{Eu}(\text{SO}_3)_2$ Na 157, 159
 $\text{Eu}(\text{SO}_3)_2$ Na $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 155, 157–159
 $\text{Eu}_2/3(\text{SO}_4)_4\text{Na}_6$ 73, 79
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_{0.2}(\text{OH})_{2.6}$ 32
 $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 115, 116
 $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 116
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Cs 107, 108
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Rb 107
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Cs 108, 112
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Rb 108, 111
 EuSO_4 30, 31
 EuSO_4^+ 37, 39
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ 111
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2^-$ 37, 39
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Cs 74, 78
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Cs $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 52, 53, 59, 71
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ K 74, 77, 84
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ K $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 45, 51, 62, 69
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Li 73, 74, 76, 79, 102, 103
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)$ 89, 90, 93
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 48, 58, 59, 60, 69
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Na 49, 74–76, 101
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Na $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 45, 69
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Rb 72, 74, 77, 94–96, 102, 103
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ Rb $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 52, 53, 58, 59, 70
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 37, 39
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_3$ Cs₃ 85, 86, 94
 $\text{Eu}(\text{SO}_4)_3$ K₃ 84–86
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$ 26, 31, 153, 154, 159, 165
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_2$ O 165
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 22, 26, 28, 29, 31
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 114
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 6–9, 11, 14–16, 19, 22, 23, 43
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ Rb₃ 90, 91, 93
 $\text{Eu}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Li_x 104, 105
 $\text{Eu}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Na_x 104, 105
 $\text{Eu}_3(\text{SO}_4)_6$ Li_xNa_{3-x} 104, 105
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_7$ Rb₅ 90, 91, 93
 $\text{Eu}_4-n(\text{SO}_4)_9$ K_{6+3n} 84
 $\text{Eu}_4-n(\text{SO}_4)_9$ Rb_{6+3n} 90, 91, 93
 $\text{Eu}_4(\text{SO}_4)_8$ K₈ 84, 88
 $\text{Eu}_4(\text{SO}_4)_8$ K₈ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 63–65
 $\text{Eu}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ 165
 $\text{Eu}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{Eu}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ 167
 EuSe 243
 $\text{Eu}(\text{SeO}_3)_2$ H $\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [Eu₂(SeO₃)₃ $\cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 232–237, 243
 $\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 223, 224, 226
 $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SeO}_3$ 211, 212
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ Cs $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 202, 212
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ K $\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 202, 212
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ Li $\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 201, 212
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ Na $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 201, 212
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ NH₄ 200, 203, 204, 206
 $\text{Eu}(\text{SeO}_4)_2$ Rb $\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 202, 212
 $\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3$ 177, 197
 $\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 172, 173, 175, 178, 179, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 200
 $\text{Eu}_2(\text{SeO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 186
 Eu_3TeO_2 255, 256
 Eu_2TeO_6 262, 264
 $\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ 257, 258
 $\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 262, 267
 $\text{Eu}_2\text{Te}_3\text{O}_{18}$ Ba₆ 264
 $\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 258
 GdCrO_3 321, 328, 330
 $\text{GdCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 330
 GdCrO_4 337
 $\text{GdCrO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 278
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_2$ Cs $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 295, 296, 300
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_2$ K 295, 297, 301
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_3$ K₃ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 297–299, 302
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_2$ Na 290, 292, 295, 300
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_2$ Rb $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 295, 300
 $\text{Gd}(\text{CrO}_4)_3$ Rb₃ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 297, 298, 302
 $\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3$ 283
 $\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 274
 $\text{Gd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 284, 286, 287
 $\text{Gd}_4(\text{CrO}_4)_{11}\text{K}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 288, 291
 $\text{Gd}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 148
 $\text{Gd}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)$ 155
 $\text{Gd}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 155, 156
 $\text{Gd}(\text{SO}_3)_2$ Na 159
 $\text{Gd}(\text{SO}_3)_2$ Na $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 155, 158, 159
 $\text{Gd}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 156
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_3)_3$ 150, 154, 165
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 149, 151–154
 $\text{Gd}_4(\text{SO}_3)_9(\text{NH}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 156
 $\text{Gd}_2/3(\text{SO}_4)_4\text{Na}_6$ 73, 79
 $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 116
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ Cs 107–109
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ K 107, 109
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Cs 108
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}$ Rb 108, 110, 111
 GdSO_4 30
 GdSO_4^+ 37, 39
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ 111
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2^-$ 37, 39
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Cs 74, 78
 $\text{Ga}(\text{SO}_4)_2$ Cs $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 52, 53, 59, 71
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ K 74, 77, 83, 84
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ K $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 51, 60, 62, 69, 70
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Li 73, 74, 76
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)$ 89, 90, 93
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 48, 58–60, 69
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Na 49, 74–76
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Na $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 45, 52, 69, 70
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Rb 74, 77, 92
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$ Rb $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45, 52, 53, 58–60, 70
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 37, 39
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$ Cs₃ 72, 85, 86, 94
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$ K₃ 83–86
 $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3$ Rb₃ 85, 86, 92, 94, 95
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$ 43, 153, 154, 159, 165
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_2$ O 163
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ 12, 26, 28, 29, 52, 83, 92
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 144
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 6–9, 11, 13–16, 18, 19, 23, 43
 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ Rb₃ 83, 90–93
 $\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Li_x 104, 105
 $\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_6$ K_{3-x}Na_x 104, 105
 $\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_6$ Li_xNa_{3-x} 104, 105
 $\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_7$ Rb₅ 90–93
 $\text{Gd}_{4-n}(\text{SO}_4)_9$ K_{6+3n} 84, 87
 $\text{Gd}_{4-n}(\text{SO}_4)_9$ Rb_{6+n} 90, 91, 93

$Gd_4(SO_4)_9 K_6$ 83, 84, 88
 $Gd_4(SO_4)_9 K_6 \cdot 8H_2O$ 45, 63–65, 69, 70
 $Gd_2(S_2O_3)_3$ 165
 $Gd_2(S_2O_3)_3 \cdot 4H_2O$ 165
 $Gd_2(S_2O_6)_3 \cdot nH_2O$ 168
 $Gd_2(S_2O_7)_3$
 $GdSe_{1.8}$ 243
 $Gd(SeO_3)_2 H \cdot nH_2O$ [$Gd_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 2nH_2O$] 232–237, 241, 243
 $Gd(SeO_3)_2 K$ 250
 $Gd(SeO_3)_2 K \cdot 2H_2O$ 245, 247, 248, 250
 $Gd(SeO_3)_2 Na$ 250
 $Gd(SeO_3)_2 Na \cdot nH_2O$ 245, 247, 250
 $Gd(SeO_3)_2 NH_4$ 249
 $Gd(SeO_3)_2 NH_4 \cdot nH_2O$ 245, 247, 249
 $Gd_2(SeO_3)_3$ 231, 250
 $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$ 223–226, 228, 230, 244
 $Gd_2SeO_3 K_2 O_3$ 250
 $Gd_2(SeO_3)_2 K_2 O_2$ 250
 $Gd_2(SeO_3)Na_2 O_3$ 250
 $Gd_2(SeO_3)_2 Na_2 O_2$ 250
 $Gd_2(SeO_3)O_2$ 231, 250
 $Gd_4Se_3 O_4$ 243
 $Gd(SeO_4)_2 NH_4$ 200, 203, 204, 206
 $Gd_2(SeO_4)_3$ 174
 $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ 172, 173, 175, 176, 179, 181, 182, 185–189, 193, 200
 $Gd_2(SeO_4)_3 \cdot 3K_2SeO_4 \cdot 4H_2O$ 202
 Gd_2TeO_2 255, 256
 Gd_2TeO_6 262, 264, 266, 267, 269
 $Gd_2Te_6 O_9$ 257, 258
 $Gd_2Te_6 O_{12}$ 262, 267
 $Gd_2Te_4 O_{11}$ 258
 $Gd_2Te_3 O_{18} Ba_6$ 264
 Gd_6TeO_{12} 263, 264
HoCrO₄ 337
HoCrO₄(OH) 278
 $Ho(CrO_4)(OH) \cdot 3Ho(OH)_3$ 278
 $Ho(CrO_4)_2 Cs \cdot nH_2O$ 289, 291, 295, 296, 300
 $Ho(CrO_4)_2 K \cdot nH_2O$ 289, 291, 296, 300
 $Ho(CrO_4)_2 Na$ 290, 292, 295, 300
 $Ho(CrO_4)_2 Rb \cdot nH_2O$ 289, 291, 295, 296, 300
 $Ho_3(CrO_4)_3$ 283
 $Ho_2(Cr_2O_7)_3$ 284, 286
 $Ho_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 5H_2O$ 284
 $Ho(SO_3H)_3$ 148
 $Ho(SO_3)_3 Er \cdot H_2O$ 149
 $Ho(SO_3)_3 La \cdot 4H_2O$ 149
 $Ho(SO_3)_2 Na$ 159

$Ho(SO_3)_2 Na \cdot H_2O$ 155, 157–159
 $Ho_2(SO_3)_3$ 150, 154, 165
 $Ho_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$ 149, 151, 152, 154
 $Ho_{2/3}(SO_4)_4 Na_6$ 73, 79
 $Ho(C_2H_5SO_4)_3$ 115, 116
 $Ho(C_2H_5SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 116
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Ag$ 108
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Cs$ 107–109
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 K$ 107
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Li$ 106
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Na$ 106
 $Ho(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Rb$ 106, 107
 $Ho(SO_4)_0.5(WO_4)_1.5 Cs$ 108, 111, 112
 $Ho(SO_4)_0.5(WO_4)_1.5 Rb$ 108, 110, 111
 $HoSO_4^+$ 37
 $Ho(SO_4)Cl$ 111
 $Ho(SO_4)_2$ 37
 $Ho(SO_4)_2 Cs$ 74, 78
 $Ho(SO_4)_2 Cs \cdot nH_2O$ 45, 52, 53, 59, 71
 $Ho(SO_4)_2 K$ 74, 84
 $Ho(SO_4)_2 K \cdot nH_2O$ 45, 51, 59, 60, 62, 69, 70
 $Ho(SO_4)_2 Li$ 73, 74, 76
 $Ho(SO_4)_2 NH_4$ 89, 90
 $Ho(SO_4)_2 NH_4 \cdot nH_2O$ 45, 48, 69
 $Ho(SO_4)_2 Na$ 49, 74, 77
 $Ho(SO_4)_2 Rb$ 74, 77
 $Ho(SO_4)_2 Rb \cdot nH_2O$ 45, 53, 58, 60, 71
 $Ho(SO_4)_3^{2-}$ 37
 $Ho(SO_4)_3 Cs_3$ 85, 86, 94
 $Ho(SO_4)_3 K_3$ 84, 85, 86
 $Ho(SCO_4)_3 Rb_3$ 85, 86, 94
 $Ho_2(SO_4)_2 O_2$ 153, 154, 159, 165
 $Ho_2(SO_4)_2 O$ 165
 $Ho_2(SO_4)_3$ 27–29
 $Ho_2(SO_4)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$ 114
 $Ho_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 6–9, 11, 14–16, 19
 $Ho_3(SO_4)_3 K_3-xLi_x$ 104, 105
 $Ho_3(SO_4)_3 K_3-xNa_x$ 104, 105
 $Ho_3(SO_4)_3 Li_xNa_{3-x}$ 104, 105
 $Ho_{4-n}(SO_4)_n K_{6+3n}$ 84, 87
 $Ho_4(SO_4)_9 K_6$ 84, 88
 $Ho_2(S_2O_3)_3$ 165
 $Ho_2(S_2O_3)_3 \cdot 4H_2O$ 165
 $Ho_2(SeO_3)_2 H \cdot 2.5H_2O$ [$Ho_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 5H_2O$] 232–237, 243
 $Ho_2(SeO_3)_3$ 231
 $Ho_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$ 223–225, 230
 $Ho_2(SeO_3)O_2$ 231
 $Ho_2(SeO_3)_2 O$ 231
 $Ho_4Se_3 O_4$ 243
 $Ho(SeO_4)_2 Cs$ 215
 $Ho(SeO_4)_2 Cs \cdot nH_2O$ 202, 214, 215

$Ho(SeO_4)_2 K \cdot 4H_2O$ 201, 214
 $Ho(SeO_4)_2 Li \cdot 4H_2O$ 201, 214
 $Ho(SeO_4)_2 Na \cdot 3H_2O$ 201, 214
 $Ho(SeO_4)_2 NH_4 \cdot 4H_2O$ 203, 216
 $Ho(SeO_4)_2 Rb$ 215
 $Ho(SeO_4)_2 Rb \cdot H_2O$ 202, 214
 $Ho_2(SeO_4)_3$ 174, 176
 $Ho_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$ 172, 173, 175, 176, 179, 181, 182, 185, 187, 188, 194, 196
 Ho_2TeO_2 255, 256
 Ho_2TeO_6 262, 264
 $Ho_2Te_3 O_9$ 257, 258
 $Ho_2Te_3 O_{12}$ 262
 $Ho_2Te_3 O_{18} Ba$ 265
 $Ho_2Te_4 O_{11}$ 258
LaCrO₃ 311–313, 317–322, 327–331, 339
LaCr_{1-x}O₃ 328
LaCrO₄ 318, 336–338
 La_2CrO_6 311
 $La_2(CrO_4)_3$ 316–318
 $La_7Cr_2 O_{16}$ 311
 $La_{16}Cr_7 O_{44}$ 311
 $LaCr_{1-x}Al_xO_3$ 330
 $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ 331
 $La_{0.6}Cr_{0.75}Al_{0.25}O_3$ 332
 $La_{1-x}CrO_4Nd_x$ 336
 $La_{1-x}CrO_3Sr_x$ 331
 $La(CrO_4)^+$ 293
 $La(CrO_4)^-$ 293
 $La(CrO_4)_2 Cs$ 289, 291, 292, 297, 298, 300, 301
 $La(CrO_4)_2 K$ 287, 289–292, 294, 295, 297–299, 301
 $La(CrO_4)_2 K \cdot nH_2O$ 287–289, 296, 300
 $La(CrO_4)_3 K_3 \cdot nH_2O$ 288–290, 297–299, 302
 $La(CrO_4)_4 K_5 \cdot H_2O$ 288, 291
 $La(CrO_4)_2 Li \cdot 3H_2O$ 290
 $La(CrO_4)_2 NH_4$ 287, 290, 294
 $La(CrO_4)_2 NH_4 \cdot nH_2O$ 287, 290, 297, 298
 $La(CrO_4)_3(NH_4)_3 \cdot nH_2O$ 287, 290
 $La(CrO_4)_2 Na$ 290, 292–295, 300
 $La(CrO_4)_2 Na \cdot 3H_2O$ 290
 $La(CrO_4)_2 Rb$ 289, 291, 292, 294, 295, 298, 301
 $La(CrO_4)_2 Rb \cdot nH_2O$ 289, 296
 $La(CrO_4)_3 Rb_3 \cdot nH_2O$ 289, 297, 298, 302
 $La(CrO_4)_3 Ti_3 \cdot nH_2O$ 289, 292, 299
 $La_2(CrO_4)_3$ 278, 283, 285
 $La_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ 272–275, 277, 279, 280, 282, 283

$La_2O_3 \cdot 4CrO_3$ 285
 $La_2O_3 \cdot 5CrO_3$ 285, 287
 $La_2(Cr_2O_7)_3$ 286
 $La_2(Cr_2O_7)_3 \cdot nH_2O$ 284–287
 $La(SO_3H)_3$ 148
 $La(SO_3)_2 K \cdot nH_2O$ 156
 $La(SO_3)_2(NH_4) \cdot nH_2O$ 156
 $La(SO_3)_2 Na$ 157, 159
 $La(SO_3)_2 Na \cdot nH_2O$ 155–159
 $La(SO_3)_3 Ho \cdot 4H_2O$ 149
 $La_2S(O)_2$ 31
 $La_2(SO_3)_3$ 150, 154, 165
 $La_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$ 149, 152–154
 $La_{2/3}(SO_4)_4 Na_6$ 73, 79
 $La(C_2H_5SO_4)_3$ 115, 116
 $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 116
 $La(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Cs$ 107, 108
 $La(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 K$ 107
 $La(SO_4)_0.5(MoO_4)_1.5 Rb$ 107
 $La(SO_4)_0.5(WO_4)_1.5 Cs$ 108, 112
 $La(SO_4)_0.5(WO_4)_1.5 Rb$ 108, 109, 111
 $LaSO_4^+$ 37, 39
 $La(SO_4)Cl$ 111
 $La(SO_4)(OH)$ 35
 $La(SO_4)(OH) \cdot 3H_2O$ 33
 $La(SO_4)_2$ 37, 39
 $La(SO_4)_2 Cs$ 73, 74, 78, 102, 103
 $La(SO_4)_2 Cs \cdot nH_2O$ 45, 52, 53, 58, 59, 71
 $La(SO_4)_2 K$ 74, 77, 84
 $La(SO_4)_2 K \cdot H_2O$ 45, 50, 59, 62, 69, 70
 $La(SO_4)_2 Li$ 73, 76, 102
 $La(SO_4)_2(NH_4)$ 45, 47, 58, 59
 $La(SO_4)_2(NH_4) \cdot nH_2O$ 89, 90, 93
 $La(SO_4)_2 Na$ 49, 73, 76, 80, 102, 103
 $La(SO_4)_2 Na \cdot H_2O$ 45, 52, 69, 70
 $La(SO_4)_2 Rb$ 74, 77
 $Ln(SO_4)_2 Rb \cdot nH_2O$ 45, 53
 $La(SO_4)_2 Ti \cdot H_2O$ 54
 $La(SO_4)_3^{2-}$ 37, 39
 $La(SO_4)_3 Cs_3$ 85, 86, 94, 97
 $La(SO_4)_3 K_3$ 84, 85
 $La(SO_4)_3(NH_4)_3$ 89, 90
 $La(SO_4)_3 Rb_3$ 85, 91, 94, 95, 102, 103
 $La(SO_4)_4 K_5$ 84, 88
 $La(SO_4)_4(NH_4)_5$ 89, 90
 $La(SO_4)_y(OH)_x \cdot nH_2O$ 31
 $La_2(SO_4)_2 O_2$ 26, 43, 153, 154, 159, 165
 $La_2(SO_4)_2 O$ 165
 $La_2(SO_4)_3$ 8, 12, 26–29, 33, 43, 52
 $La_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 6–11, 13, 15, 16, 18–20, 22, 23, 43
 $La_2(SO_4)_3 \cdot nCO(NH_2)_2$ 114
 $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(C_2H_5N)_2H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ 49

$\text{La}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 33, 35
 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{NH}_3$ 113
 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_7\text{O}_4\text{Ti}_4$ 103
 $2[\text{La}(\text{SO}_4)_2\text{L}_2](\text{SO}_4)$ 104
 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_{11}\text{Ti}_4$ 103
 $\text{La}_3(\text{SO}_4)_6\text{K}_{3-x}\text{Li}_x$ 104, 105
 $\text{La}_3(\text{SO}_4)_6\text{K}_{3-x}\text{Na}_x$ 104, 105
 $\text{La}_3(\text{SO}_4)_6\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}$ 104, 105
 $\text{La}_3(\text{SO}_4)_8\text{K}_7$ 85
 $\text{La}_4-n(\text{SO}_4)_9\text{K}_{6+3n}$ 84, 87
 $\text{La}_4-n(\text{SO}_4)_9\text{Rb}_{6+3n}$ 90, 91, 93
 $\text{La}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 32, 33
 $\text{La}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 33, 35
 $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 32
 $\text{La}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ 166
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ 164, 165
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 167
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 167
 $\text{La}[(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 167
 $\text{La}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{K}_3$ 167
 $\text{La}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{NH}_4)_3$ 167
 $\text{La}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$ 166
 $\text{La}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Na}_3$ 167
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ 167
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 168, 169
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 168
 $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 168
 $\text{La}_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 169
 $\text{La}(\text{HSeO}_3)_3$ 236
 $\text{La}(\text{HSeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 232, 234, 242
 LaSe_2 243
 $\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{H}[\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3]$ 232, 235–237, 241
 $\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 233, 234
 $\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{H}_3 \cdot \text{Se}_2\text{O}_5$ 232, 234
 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SeO}_2$ 231, 242
 $\text{La}_2\text{Se}_{1.5}\text{O}_6[\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{SeO}_2]$ 242, 245
 $\text{La}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 245
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$ 226, 228, 240, 244
 $\alpha\text{-La}_2(\text{SeO}_3)_3$ 226, 231, 244
 $\beta\text{-La}_2(\text{SeO}_3)_3$ 226, 231, 244
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 223, 224, 226, 228, 230, 231, 244
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2$ 195, 231
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}$ 195, 225
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}[\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{SeO}_2]$ 235, 240, 245
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 232
 $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{SeO}_2$ 240

$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 235
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O}_5$ 225
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O}_3$ 225
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O}$ 225
 $\text{La}_4(\text{SeO}_3)_3\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_6(\text{SeO}_3)_7\text{O}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 225
 $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ 174
 $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 171–179, 181, 185, 186, 188, 193, 194, 196, 200
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Cs}$ 202, 204
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Cs} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 202, 204, 206, 210
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{K}$ 201, 204
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 201, 204, 206, 207, 210
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Li} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 201, 204, 206, 210
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 201, 204, 206, 210
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{NH}_4$ 200, 202–204
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 202, 204, 206
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Rb}$ 202, 204–206
 $\text{La}(\text{SeO}_4)_2\text{Rb} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 202, 204, 206, 210
 LaTeO_6Al 264
 LaTeO_6Ga 264
 $\text{LaTeO}_6\text{LiBa}$ 264, 269
 $\text{LaTeO}_6\text{LiSr}$ 264, 269
 $\text{LaTeO}_6\text{LiPb}$ 264, 269
 $\text{LaTeO}_6\text{M}^*\text{M}^{2+}$ 268
 $\text{LaTeO}_6\text{M}^*\text{Pb}$ 265
 $\text{LaTeO}_6\text{NaBa}$ 264, 269
 $\text{LaTeO}_6\text{NaSr}$ 264, 269
 $\text{LaTeO}_6\text{NaPb}$ 264, 269
 LaTeO_6Cr 264, 265
 LaTeO_6Fe 264, 265
 LaTeO_6Rh 264, 265
 La_2TeO_2 255–257
 La_2TeO_6 267
 $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ 257
 $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 267
 $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 258, 259
 $\text{La}_6\text{TeO}_{12}$ 262–264
 LuCrO_3 320, 330
 LuCrO_4 337
 $\text{LuCrO}_4(\text{OH})$ 278
 $\text{Lu}(\text{CrO}_4)_2\text{Cs} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 292, 295, 296, 300
 $\text{Lu}(\text{CrO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 296, 300
 $\text{Lu}(\text{CrO}_4)_2\text{Na}$ 290, 292, 295, 300
 $\text{Lu}(\text{CrO}_4)_2\text{Rb} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291, 295, 296, 300
 $\text{Lu}_2(\text{CrO}_4)_3$ 283, 284
 $\text{Lu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 284, 286
 $\text{Lu}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 284

$\text{Lu}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 148
 $\text{Lu}(\text{SO}_3)_2\text{Na}$ 159
 $\text{Lu}(\text{SO}_3)_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 155, 157, 159
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_3)_3$ 150, 154, 165
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 149, 151, 154
 $\text{Lu}_{2/3}(\text{SO}_4)_4\text{Na}_6$ 73, 79
 $\text{Lu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ 115, 116
 $\text{Lu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 116
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Ag}$ 108
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Cs}$ 107–109
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{K}$ 107
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Na}$ 106
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Rb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 106, 107
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}\text{Cs}$ 108, 111, 112
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}\text{Rb}$ 108, 110
 LuSO_4^+ 37, 39
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ 111
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2^-$ 37, 39
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Cs}$ 74, 78
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Cs} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 52, 53
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{K}$ 74, 84
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 45, 58–60
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Li}$ 73, 74, 76, 103
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Na}$ 74, 77
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Rb}$ 74, 78
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_2\text{Rb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 45, 53, 58, 60
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 37, 39
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_3\text{Cs}_3$ 84, 86
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_3\text{K}_3$ 84, 86
 $\text{Lu}(\text{SO}_4)_3\text{Rb}_3$ 84, 86
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$ 154, 159, 165
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$ 165
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ 24, 25, 29
 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 6–9, 11, 14–16, 18, 19, 23
 $\text{Lu}_4-n(\text{SO}_4)_9\text{K}_{6+3n}$ 87
 $\text{Lu}_4(\text{SO}_4)_9\text{K}_6$ 84
 $\text{Lu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ 165
 $\text{Lu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{Lu}(\text{SeO}_3)_2\text{H} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}[\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 232, 234–237, 240, 241, 243
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2$ 231
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_3$ 231
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 223–225, 230
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}$ 231
 $\text{Lu}_4\text{Se}_3\text{O}_4$ 243
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3$ 174, 176
 $\text{Lu}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 172, 173, 175, 176, 179, 181, 182, 185–188, 194, 196
 Lu_2TeO_2 255, 256
 Lu_2TeO_6 262, 264, 266, 267, 269
 $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ 257, 258
 $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_{12}$ 262

$\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 258
 $\text{Lu}_6\text{TeO}_{12}$ 262–264
 NdCrO_3 313, 316, 329
 $\text{NdCr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 330
 NdCrO_4 336
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{Cs}$ 289, 291, 292, 295, 301
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{Cs} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 288, 289, 292, 295, 296, 300
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{K}$ 287, 289, 292, 294, 295, 297, 299, 301
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 294
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_3\text{K}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 291
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{NH}_4$ 287
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_3(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 290, 297, 298
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{Na}$ 290, 292, 293, 295, 300
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{Rb}$ 289, 291, 292, 294, 295, 297, 299, 301
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_2\text{Rb} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_3\text{Rb}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 297, 298, 302
 $\text{Nd}(\text{CrO}_4)_3\text{Ti}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 289, 292, 299
 $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$ 278, 283
 $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 272–275, 277, 279, 280, 292, 283
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.23\text{CrO}_3 \cdot 7.88\text{H}_2\text{O}$ 273
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2.64\text{CrO}_3 \cdot 9.02\text{H}_2\text{O}$ 273
 $\text{Nd}_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 286
 $\text{Nd}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 284–286
 $\text{Nd}(\text{SO}_3)_2\text{Na}$ 157, 159
 $\text{Nd}(\text{SO}_3)_2\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 156, 157, 159
 $\text{Nd}(\text{SO}_3)_3\text{Sm} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 149
 $\text{Nd}_2\text{S}(\text{O})_2$ 31
 $\text{Nd}_2(\text{SO}_3)_3$ 150, 154, 165
 $\text{Nd}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 149, 151, 153, 154
 $\text{Nd}_{2/3}(\text{SO}_4)_4\text{Na}_6$ 73, 79, 80
 $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$ 115, 116
 $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 116
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Cs}$ 107, 108
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{K}$ 107
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}\text{Rb}$ 107
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}\text{Cs}$ 108, 112
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{1.5}\text{Rb}$ 108–111
 NdSO_4 30
 NdSO_4^+ 37, 39
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ 111
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ 32, 34
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2^-$ 37, 39
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{Cs}$ 74, 78
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{Cs} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 52, 53, 59, 71
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{K}$ 74, 77, 82, 84, 89, 102, 103
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 51, 59, 62, 69, 70
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{Li}$ 73–76
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)$ 89, 90, 93
 $\text{Nd}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 48, 58, 59, 69

Nd(SO₄)₂Na 49, 74–76, 80, 102, 103
Nd(SO₄)₂Na · H₂O 52, 69, 70
Nd(SO₄)₂Rb 74, 77, 96
Nd(SO₄)₂Rb · nH₂O 52, 53, 58, 59
Nd(SO₄)₂Tl · nH₂O 54
Nd(SO₄)₃³⁻ 37, 39
Nd(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
Nd(SO₄)₃K₃ 82, 84–86
Nd(SO₄)₃Rb₃ 85, 86, 91, 94, 96
Nd(SO₄)₄K₅ 84, 88
Nd(SO₄)₅(NH₄)₇ · 0.5H₂O 48
Nd(SO₄)_y(OH)_x · nH₂O 31
Nd₂(SO₄)(MoO₄)O 106
Nd₂(SO₄)O₂ 35, 153, 154, 159, 165
Nd₂(SO₄)(OH)₄ 32, 34, 35
Nd₂(SO₄)₂O 35, 165
Nd₂(SO₄)₃ 9, 26–29, 43, 52, 73, 82, 96,
102, 126
Nd₂(SO₄)₃ · nCO(NH₂)₂ 114
Nd₂(SO₄)₃ · nH₂O 6–10, 13, 15–20, 22,
23, 43
Nd₂(SO₄)₃ · nNH₃ 113
Nd₂(SO₄)₄O₄Ti₄ 103
Nd₂(SO₄)₅Rb₄ 82
Nd₂(SO₄)₁₁Ti₄ 103
Nd₃(SO₄)₆K_{3-x}Li_x 104, 105
Nd₃(SO₄)₆K_{3-x}Na_x 104, 105
Nd₃(SO₄)₆Li_xNa_{3-x} 104, 105
Nd₃(SO₄)₇Rb₅ 90, 91, 93
Nd₃(SO₄)₈K₇ 82
Nd_{4-n}(SO₄)₉K_{6+3n} 84, 87
Nd_{4-n}(SO₄)₉Rb_{6+3n} 90, 91, 93
Nd₄(SO₄)₃(MoO₄)₃ 106
Nd₄(SO₄)₉K₆ · 8H₂O 63–65, 69, 70
Nd[(S₂O₃)₂Cu] · 8H₂O 167
Nd(S₂O₃)₃³⁻ 166
Nd(S₂O₃)₃K₃ 167
Nd(S₂O₃)₃(NH₄)₃ 167
Nd(S₂O₃)₃²⁻ 166
Nd(S₂O₃)₄Na₅ 167
Nd₂(S₂O₃)₃ 164, 165
Nd₂(S₂O₃)₃ · 4H₂O 165
Nd₂(S₂O₃)₃ 167
Nd(HSeO₃)₃ 240
Nd(HSeO₃)₃ · nH₂O 221, 232, 234
Nd(SeO₃)₂H · 1.5H₂O 221, 223, 233,
241, 242
Nd(SeO₃)₂H · nH₂O [Nd₂(SeO₃)₃ ·
H₂SeO₃ · 2nH₂O] 232–237, 243
Nd(SeO₃)₂NH₄ · nH₂O 245, 247, 250
Nd₂(SeO₃)₃ 226, 228, 240, 244
Nd₂(SeO₃)₃ · nH₂O 223–226, 228, 230,
244
Nd₂(SeO₃)O₂ 231, 240, 242

Nd₂(SeO₃)₂O 231
Nd₂(SeO₃)₃ · nSeO₂ 240, 242
Nd₂Se₄O₁₁ [Nd₂(SeO₃)₃ · SeO₂] 235,
240
Nd₄Se₃O₄ 243
Nd(SeO₄)₂H · nH₂O 174
Nd(SeO₄)₂K · nH₂O 201, 207, 212
Nd(SeO₄)₂Na · H₂O 201, 207, 212
Nd(SeO₄)₂NH₄ 200, 203, 204, 206
Nd(SeO₄)₂Rb 202, 205
Nd(SeO₄)₂Rb · nH₂O 202, 206, 207, 212
Nd₂(SeO₄)₃ 174
Nd₂(SeO₄)₃ · nH₂O 171–179, 181, 182,
185, 186, 188, 193, 200
3Nd₂(SeO₄)₃ · 2Cs₂SeO₄ · 7H₂O 202, 212
Nd₄TeO₂ 255–257
Nd₂TeO₆ 262–264
Nd₂Te₃O₉ 257, 258
Nd₂Te₃O₁₂ 262, 267
Nd₄Te₄O₁₁ 258
Nd₆TeO₁₂ 262–264

Pm₂(SO₄)₃ · 8H₂O 12
Pm₂Te₃O₉ 257
Pm₂Te₃O₁₂ 267
PrCrO₃ 318, 322
PrCrO₄ 335–338
PrCr(C₂O₄)₃ · 8H₂O 336
Pr(CrO₄)₂Cs 289, 292, 294, 300, 301
Pr(CrO₄)₂Cs · nH₂O 288, 289, 295, 296
Pr(CrO₄)₂K 287, 289, 290, 292, 294–298,
301
Pr(CrO₄)₂K · nH₂O 288, 289, 291, 296
Pr(CrO₄)₂K₃ · nH₂O 288, 289, 291, 297–
299, 302
Pr₂(CrO₄)₇K₈ · nH₂O 288, 291
Pr(CrO₄)₂Na 290, 292–295, 300
Pr(CrO₄)₂Rb 289, 291, 292, 295, 298, 301
Pr(CrO₄)₂Rb 289, 291
Pr(CrO₄)₃Rb₃ · nH₂O 289, 291, 297, 298,
302
Pr(CrO₄)₃Tl₃ · nH₂O 289, 292, 299
Pr(CrO₄)₂NH₄ 287
Pr(CrO₄)₂NH₄ · H₂O 290
Pr₂(CrO₄)₃ 283
Pr₂(CrO₄)₃ · nH₂O 272–274, 277, 279,
282–284
Pr₂(Cr₂O₇)₃ 286
Pr₂(Cr₂O₇)₃ · 5H₂O 286
Pr₂O₃ · 4CrO₃ 285
Pr₂O₃ · 5CrO₃ 285
Pr(SO₃H)₃ 148
Pr(SO₃)₂Na 157, 159

Pr(SO₃)₂Na · nH₂O 155, 157–159
Pr₂(SO₃)₃ 154, 159, 165
Pr₂(SO₃)₃ · nH₂O 149–154
Pr_{2/3}(SO₄)₄Na₆ 73, 79
Pr(C₂H₅SO₄)₃ 115, 116
Pr(C₂H₅SO₄)₃ · nH₂O 116
Pr(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Cs 107, 108
Pr(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Rb 107
Pr(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Cs 108, 112
Pr(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Rb 108–111
PrSO₄ 30
PrSO₄⁺ 37, 39
Pr(SO₄)Cl 111
Pr(SO₄)(OH) 34
Pr(SO₄)₂⁻ 37, 39
Pr(SO₄)₂Cs 73, 74, 78, 102, 103
Pr(SO₄)₂Cs · nH₂O 52, 53, 59, 63, 71
Pr(SO₄)₂K 74, 77, 84, 89, 102, 103
Pr(SO₄)₂K · H₂O 50, 58, 59, 62, 69, 70
Pr(SO₄)₂Li 73, 74, 76, 79, 102, 103
Pr(SO₄)₂(NH₄) 89, 90, 93
Pr(SO₄)₂(NH₄) · nH₂O 47, 58, 59, 69
Pr(SO₄)₂Na 49, 74–76
Pr(SO₄)₂Na · H₂O 52, 69, 70
Pr(SO₄)₂Rb 74, 77, 91
Pr(SO₄)₂Rb · 4H₂O 52, 53, 58, 59, 63
Pr(SO₄)₂Tl · nH₂O 54, 59, 63
Pr(SO₄)_{2.5}Tl₂ · 0.5H₂O 54
Pr(SO₄)₃³⁻ 37, 39
Pr(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
Pr(SO₄)₃K₃ 84, 85
Pr(SO₄)₃(NH₄)₃ 89
Pr(SO₄)₃Rb₃ 85, 86, 91, 94
Pr(SO₄)₄K₅ 84, 88
Pr(SO₄)₄(NH₄)₅ 89
Pr(SO₄)_y(OH)_x · nH₂O 31
Pr₂(SO₄)(MoO₄)O 106
Pr₂(SO₄)O₂ 43, 154, 165
Pr₂(SO₄)₂O 165
Pr₂(SO₄)₃ 26, 28, 29, 34, 52, 91, 111
Pr₂(SO₄)₃ · nCONH₂)₂ 114
Pr₂(SO₄)₃ · nH₂O 6–10, 13, 15, 16, 19,
20, 22, 23, 43
Pr₂(SO₄)₃ · nNH₃ 113
Pr₂(SO₄)₄O₄Ti₄ 103
Pr₂(SO₄)₅Rb₄ 90, 91, 93
Pr₂(SO₄)₁₁Ti₄ 103
Pr₃(SO₄)₆K_{3-x}Li_x 104, 105
Pr₃(SO₄)₆K_{3-x}Na_x 104, 105
Pr₃(SO₄)₆Li_xNa_{3-x} 104, 105
Pr₃(SO₄)₇Rb₅ 90, 91, 93
Pr₃(SO₄)₈K₇ 85
Pr_{4-n}(SO₄)₉K_{6+3n} 87

Pr_{4-n}(SO₄)₉Rb_{6+3n} 90, 91, 93
Pr₄(SO₄)₃(MoO₄)₃ 106
Pr₄(SO₄)₆K₆ · 8H₂O 63–65, 69, 70
Pr_{4n}(SO₄)_{9n}K_{6n}(H₂O)_{6n} · 2nH₂O 55
Pr[(S₂O₃)₂Cu] · 8H₂O 167
Pr(S₂O₃)₃³⁻ 166
Pr(S₂O₃)₃K₃ 167
Pr(S₂O₃)₃(NH₄)₃ 167
Pr(S₂O₃)₃²⁻ 166
Pr(S₂O₃)₄Na₅ 167
Pr₂(S₂O₃)₃ 164, 165
Pr₂(S₂O₃)₃ · 3C₆H₁₂N₄ 167
Pr₂(S₂O₃)₃ · 6C₁₁H₁₂N₂O 167
Pr₂(S₂O₃)₃ · 4H₂O 165
Pr₂(S₂O₅)₃ 167
Pr₂(S₂O₆)₃ · 6C₆H₁₂N₄ 168, 169
Pr₂(S₂O₆)₃ · 6C₁₁H₁₂N₂O 168, 169
Pr₂(S₂O₆)₃ · 12H₂O 168
Pr₂(S₄O₆)₃ · 4C₆H₁₂N₄ 168
Pr₂(S₄O₆)₃ · 6C₁₁H₁₂N₂O 168
Pr(SeO₃H)₃ 245
Pr(SeO₃H)₃ · 2H₂O 232, 234, 245
PrSe₂ 243
Pr(SeO₃)₂H[Pr₂(SeO₃)₃ · H₂SeO₃] 245
Pr(SeO₃)₂H · nH₂O [Pr₂(SeO₃)₃ · H₂SeO₃ ·
2nH₂O] 232–237, 241–243, 245
Pr(SeO₃)₂H₃ · Se₂O₅ 232, 234, 236, 238
Pr₂(SeO₃)₃ 226, 228, 244, 245
Pr₂(SeO₃)₃ · nH₂O 223–225, 226, 228,
230, 244
Pr₂(SeO₃)O₂ 231, 245
Pr₂(SeO₃)₂O 231
Pr₂Se₄O₁₁ [Pr₂(SeO₃)₃ · SeO₂] 240, 245
Pr₂Se₆O₁₅ [Pr₂(SeO₃)₃ · 3SeO₂] 240, 245
Pr₄Se₃O₄ 243
Pr₆Se₈O₂₅ 245
Pr(SeO₄)₂Cs 202, 212
Pr(SeO₄)₂K · nH₂O 201, 212
Pr(SeO₄)₂Na · 2H₂O 201, 212
Pr(SeO₄)₂NH₄ 200, 202–204, 206
Pr(SeO₄)₂NH₄ · 4H₂O 202
Pr(SeO₄)₂Rb 202, 205, 206
Pr(SeO₄)₂Rb · nH₂O 202, 212
Pr₂(SeO₄)₃ 174
Pr₂(SeO₄)₃ · nH₂O 171–179, 181, 182,
185, 188, 193, 200
Pr₂(SeO₄)₃ · 3K₂SeO₄ · 4H₂O 201
Pr₂TeO₂ 255, 256, 257
Pr₂TeO₆ 262, 264
Pr₂Te₃O₁₂ 262, 267
Pr₂Te₃O₁₂Ba₆ 264
-Sc₃CrO₆ 309, 321, 322, 324, 325
Sc₂(CrO₄)₃ 280

- Sc(CrO₄)₂Cs 300, 302
 Sc(CrO₄)₂K 302
 Sc(CrO₄)₂K · 2H₂O 300
 Sc(CrO₄)₂NH₄ · nH₂O 289, 292–294, 300
 Sc(CrO₄)₂Na 289, 302
 Sc(CrO₄)₂Na · 2H₂O 289, 292–294, 300
 Sc(CrO₄)₂Rb 302
 Sc(CrO₄)(OH) · H₂O 279, 282
 Sc(CrO₄)(OH) 282
 Sc₂(CrO₄)₂O 282
 Sc₂(CrO₄)₃ 292, 302
 Sc₂(CrO₄)₃ · nH₂O 279, 281
 Sc(SO₃H)₃ 148
 Sc₂(SO₃)₃ 35, 36, 150, 154
 Sc₂(SO₃)₃ · nH₂O 148, 149, 151, 152, 154
 Sc₃(SO₃)₄(OH) · nH₂O 148
 Sc(SO₄)_{0,3,4}(OH)_{2,3,2} · nH₂O 32
 ScSO₄ 30
 ScSO₄⁺ 40
 Sc(SO₄)(OH) 32
 Sc(SO₄)(OH) · nH₂O 14, 33, 34
 Sc(SO₄)₂ 40
 Sc(SO₄)₂Cs 44, 97–100
 Sc(SO₄)₂Cs · 12H₂O 46, 63
 Sc(SO₄)₂K 98, 100
 Sc(SO₄)₂Li · 2H₂O 46, 57, 63, 68
 Sc(SO₄)₂M 36, 72
 Sc(SO₄)₂NH₄ 98–100
 Sc(SO₄)₂Rb 97, 98, 100
 Sc(SO₄)₂Tl 100
 Sc(SO₄)₃²⁺ 40
 Sc(SO₄)₃Cs₃ 97, 99, 100
 Sc(SO₄)₃K₃ 97, 98, 100
 Sc(SO₄)₃M₃ 72
 Sc(SO₄)₃(NH₄)₃ 98–100
 Sc(SO₄)₃NaCo 106
 Sc(SO₄)₃NaMg 106
 Sc(SO₄)₃NaMn 106
 Sc(SO₄)₃NaNi 106
 Sc(SO₄)₃NaZn 106
 Sc(SO₄)₃Na₃ 44, 96, 98, 100
 Sc(SO₄)₃Na₃ · 5H₂O 46, 52, 54, 55, 63, 66, 69, 70
 Sc(SO₄)₃Rb₃ 97, 98
 Sc(SO₄)₃(OH)_x · nH₂O 31, 33, 36
 Sc₂(SO₄)(OH)₂²⁺ 40
 Sc₂(SO₄)₂O 35
 Sc₂(SO₄)₂O₂ 154
 Sc₂(SO₄)₃ 14, 23, 24, 27, 33, 40–42, 55, 57, 98, 99
 Sc₂(SO₄)₃ · 2CO(NH₂)₂ · 4H₂O 113
 Sc₂(SO₄)₃ · nCO(NH₂)₂ 114
 Sc₂(SO₄)₃ · nH₂O 6, 7, 9, 12–14, 20–24, 55
 Sc₃(SO₄)(OH)₃O₂ 32
 Sc₃(SO₄)(OH)₃O₂ · 4.5H₂O 33, 34
 Sc₃(SO₄)₂(OH)₆M 35, 36
 Sc₃(SO₄)₂(OH)₆M · H₂O 36, 37
 Sc₄(SO₄)(OH)_{1,0} 32, 34
 Sc₄(SO₄)(OH)_{1,0} · 2H₂O 33, 34
 Sc₆(SO₄)(OH)_{2,2} 32, 34
 Sc₆(SO₄)(OH)_{2,2} · 2H₂O 34
 Sc[S₂O₃]⁺ 164
 Sc(S₂O₃)OH 165
 Sc(SeO₃H)₃ 222, 223, 232, 234, 236, 238–240, 242
 Sc(SeO₃)₂Cs 249
 Sc(SeO₃)₂Cs · nH₂O 245–247
 Sc(SeO₃)₂H [Sc₂(SeO₃)₃ · H₂SeO₃] 240, 249
 Sc(SeO₃)₂H · H₂O 222, 223, 232, 233, 237, 241, 246
 Sc(SeO₃)₂K 249
 Sc(SeO₃)₂K · nH₂O 245–249
 Sc(SeO₃)₂Li · nH₂O 245–249
 Sc(SeO₃)₂Na · nH₂O 245–247
 Sc(SeO₃)₂NH₄ · nH₂O 245, 247
 Sc(SeO₃)₂Rb 249
 Sc(SeO₃)₂Rb · nH₂O 245–247
 Sc(SeO₃)_{2,6}CsH_{1,2} · H₂O 249
 Sc(SeO₃)_{2,6}H_xM · nH₂O 246, 249
 Sc(SeO₃)₂K_{0,9}H_{0,1} · 0.6H₂O 248
 Sc(SeO₃)_{2,1}Li_{0,9}H_{0,3} · 2.6H₂O 248
 Sc(SeO₃)_{2,2}Na_{0,9}H_{0,5} · nH₂O 248
 Sc(SeO₃)_{2,7}RbH_{1,6} · H₂O 249
 Sc₂(SeO₃)₃ 227, 231, 240
 Sc₂(SeO₃)₃ · nH₂O 220, 223, 224, 226–228, 230, 231, 244
 Sc₂(SeO₃)₂O₂ 231, 240
 Sc₂(SeO₃)₂O 227, 240
 Sc₂(SeO₃)₂O · 3H₂O 225, 227, 228
 Sc₂Se₄O₁₁ (Sc₂(SeO₃)₃ · SeO₂) 235
 Sc₂(SeO₃)₃ · 3SeO₂ 240, 242
 Sc₂(SeO₃)₃ · 3SeO₂ · 1.5H₂O 240, 242
 Sc₄(SeO₃)₈O · nH₂O 225, 226
 ScSeO₄⁺ 198, 199
 [Sc(SeO₄)₂]⁻ 198, 199
 [Sc(SeO₄)₃]³⁻ 198
 Sc(SeO₄)₂Cs 202–204, 206, 207, 215, 216
 Sc(SeO₄)₂H · 2H₂O 172, 175, 182, 188, 191, 192
 Sc(SeO₄)₂NH₄ 216
 Sc(SeO₄)₂Rb 202–204, 206, 207, 215, 216
 Sc(SeO₄)₃K₃ 201, 203, 204, 206, 215
 Sc(SeO₄)₃Na₃ 203, 215
 Sc(SeO₄)₃Na₃ · nH₂O 201, 204, 206, 207, 215, 216
 Sc(SeO₄)₃(NH₄)₃ 191, 202–207, 216
 Sc(SeO₄)(HCOO) · 2H₂O 172
 Sc(SeO₄)(OH) · 2H₂O 175
 Sc₂(SeO₄)₃ 172, 174, 182, 188, 190, 191, 197
 Sc₂(SeO₄)₃ · nH₂O 172, 174, 175, 182, 188, 190, 191, 195–197
 Sc₂TeO₆ 263, 264
 Sc₆TeO₁₂ 262, 264
 SmCrO₃ 308, 313, 316, 324, 326–329
 SmCrO₄ 338
 Sm(CrO₄)(OH) 278
 Sm(CrO₄)₂Cs 292, 294–296, 301
 Sm(CrO₄)₂Cs · nH₂O 289, 295, 296, 300
 Sm(CrO₄)₂K 287, 289, 290, 292, 294, 295–298, 301
 Sm(CrO₄)₂K · nH₂O 288, 291
 Sm(CrO₄)₃K₃ 301, 302
 Sm(CrO₄)₃K₃ · nH₂O 289, 291, 297–299, 302
 Sm(CrO₄)₂Na 290, 292, 293, 295, 296, 300
 Sm(CrO₄)₂Rb 291, 292, 294, 296, 301
 Sm(CrO₄)₂Rb · nH₂O 289, 291, 295, 296
 Sm(CrO₄)₃Rb₃ · nH₂O 231, 289, 297, 298, 302
 Sm(CrO₄)₃Tl₃ · nH₂O 289, 292, 299
 Sm₂(CrO₄)₃ · 0.06Sm₂O₃ · 6.91H₂O 273, 277
 Sm₂(CrO₄)₃ · nH₂O 272–274, 278
 Sm₂(Cr₂O₇)₃ 284, 286
 Sm₂(Cr₂O₇)₃ · nH₂O 274, 284, 286, 287
 Sm(SO₃)₂(NH₄) 156
 Sm(SO₃)₂(NH₄) · 2H₂O 156
 Sm(SO₃)₂Na 157, 159
 Sm(SO₃)₂Na · 2H₂O 155, 157–159
 Sm(SO₃)₃Nd · 5H₂O 149
 Sm(SO₃)₃(NH₄)₃ · nH₂O 156
 Sm₂S(O)₂ 31
 Sm₂(SO₃)₃ 150, 154, 165
 Sm₂(SO₃)₃ · nH₂O 149, 151–154
 Sm_{2/3}(SO₄)₄Na₆ 73, 79
 Sm(C₂H₅SO₄)₃ 115, 116
 Sm(C₂H₅SO₄)₃ · nH₂O 116
 Sm(SO₄)_{0,5}(MoO₄)_{1,5}Cs 107, 108
 Sm(SO₄)_{0,5}(MoO₄)_{1,5}Rb 107
 Sm(SO₄)_{0,5}(OH)₂ 32
 Sm(SO₄)_{0,5}(WO₄)_{1,5}Cs 108, 112
 Sm(SO₄)_{0,5}(WO₄)_{1,5}Rb 108, 112
 SmSO₄ 30, 31
 SmSO₄⁺ 37, 39
 Sm(SO₄)Cl 111
 Sm(SO₄)₂ 37, 39
 Sm(SO₄)₂Cs 74, 78
 Sm(SO₄)₂Cs · nH₂O 52, 53, 59, 71
 Sm(SO₄)₂K 74, 77, 84
 Sm(SO₄)₂K · H₂O 51, 62, 69
 Sm(SO₄)₂Li 73, 74, 76
 Sm(SO₄)₂NH₄ 89, 90, 93
 Sm(SO₄)₂NH₄ · nH₂O 48, 58–60, 69
 Sm(SO₄)₂Na 49, 74–76
 Sm(SO₄)₂Na · H₂O 52, 69, 70
 Sm(SO₄)₂Rb 74, 77
 Sm(SO₄)₂Rb · 4H₂O 52, 53, 58, 59
 Sm(SO₄)₃²⁻ 37, 39
 Sm(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
 Sm(SO₄)₃K₃ 84–86
 Sm(SO₄)₃Rb₃ 85, 86, 94
 Sm₂(SO₄)₂O₂ 43, 151, 153, 159, 165
 Sm₂(SO₄)₂O 165
 Sm₂(SO₄)₃ 12, 26, 29, 52
 Sm₂(SO₄)₃ · 7CO(NH₂)₂ 114
 Sm₂(SO₄)₃ · 8H₂O 6–10, 14–16, 19, 22, 23, 43
 Sm[Sm(COOCH₃)₃](NH₄)₃ · nH₂O (n = 2, 5, 9, 11, 16) 111
 Sm₂(SO₄)₅Rb₄ 90, 91, 93
 Sm₂(SO₄)₇O₄Ti₄ 103
 Sm₂(SO₄)₉K₈ 84, 87
 Sm₂(SO₄)₁₁Ti₄ 103
 Sm₃(SO₄)₆K_{3-x}Lix 104, 105
 Sm₃(SO₄)₆K_{3-x}Na_x 104, 105
 Sm₃(SO₄)₆LixNa_{3-x} 104, 105
 Sm₃(SO₄)₇Rb₅ 90, 91, 93
 Sm_{4-n}(SO₄)₉K_{6+n} 87
 Sm_{4-n}(SO₄)₉Rb_{6+n} 90, 91, 93
 Sm₄(SO₄)₉K₆ 84, 88
 Sm₄(SO₄)₉K₆ · 8H₂O 63–65
 Sm₂(S₂O₃)₃ 164, 165, 167
 Sm₂(S₂O₃)₃ · 4H₂O 165
 Sm(SeO₃)₂H · nH₂O [Sm₂(SeO₃)₃ · H₂SeO₃ · 2nH₂O] 232–237, 241, 241
 Sm(SeO₃)₂NH₄ · nH₂O 245, 247
 Sm₂O₂Se 216, 243
 Sm₂(SeO₃)₃ 226, 228, 231, 244
 Sm₂(SeO₃)₃ · nH₂O 223–225, 226, 228, 230, 244
 Sm₂(SeO₃)₃ · SeO₂ [Sm₂Se₄O₁₁] 240
 Sm₂(SeO₃)₂O₂ 195, 231
 Sm₂(SeO₃)₂O 195
 Sm₂(SeO₃)₂O₂ · K₂SeO₃ 211
 Sm₂(SeO₃)₂O₂ · K₂SeO₄ 211
 Sm₂(SeO₃)₂O₂ · Na₂SeO₃ 211
 Sm₄Se₃O₄ 243
 Sm(SeO₄)₂K 202, 211
 Sm(SeO₄)₂K · nH₂O 202, 211, 212
 Sm(SeO₄)₂Na 211

Sm(SO₄)₂Na · nH₂O 201, 211, 212
Sm(SO₄)₂NH₄ 200, 202–204, 206, 216
Sm(SO₄)₂NH₄ · nH₂O 203, 215, 216
Sm(SO₄)₂Rb · 2.5H₂O 202, 212
Sm₂(SO₄)₃ 174, 216
Sm₂(SO₄)₃ · nH₂O 172–176, 178, 179,
181, 182, 185, 187–189, 193, 200
Sm₂(SO₄)₃ · 2Cs₂SeO₄ · 4H₂O 202, 212
Sm₂(SO₄)₃ · Na₂SeO₄ 211
Sm₂TeO₂ 255–257
Sm₂TeO₆ 262, 264
Sm₂Te₃O₉ 257, 258
Sm₂Te₃O₁₂ 262, 267
Sm₂Te₄O₁₁ 258
Sm₂Te₃O₁₈Ba 264
Sm₆TeO₁₂ 262, 264

TbCrO₄ 337, 339
3Tb₂O₃ · Cr₂O₃ · 4CrO₃ 339
TbCrO₄(OH) 78
Tb(CrO₄)₂Cs · nH₂O 289, 292, 295, 296,
300
Tb(CrO₄)₂K 289, 299, 301
Tb(CrO₄)₂Na 290, 292, 295, 300
Tb(CrO₄)₂Rb · nH₂O 289, 291, 295, 296,
300
Tb₂(Cr₂O₇)₃ · 5H₂O 284
Tb(SO₃H)₃ 148
Tb(SO₃)₂Na 159
Tb(SO₃)₂Na · nH₂O 155, 157–159
Tb₂(SO₃)₃ 150, 154, 165
Tb₂(SO₃)₃ · 3H₂O 149, 151–154
Tb_{2/3}(SO₄)₄Na₆ 73, 79
Tb(C₂H₅SO₄)₃ 115, 116
Tb(C₂H₅SO₄)₃ · nH₂O 116
Tb(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Cs 107–109
Tb(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Rb 107, 109
Tb(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Cs 108, 111, 112
Tb(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Rb 108, 110, 111
TbSO₄⁺ 37, 39
Tb(SO₄)Cl 111
Tb(SO₄)₂⁻ 37, 39
Tb(SO₄)₂Cs 74, 78
Tb(SO₄)₂Cs · nH₂O 52, 53, 59, 71
Tb(SO₄)₂K 74, 77, 84
Tb(SO₄)₂K · nH₂O 51, 59, 60–62, 70
Tb(SO₄)₂Li 73, 74, 76
Tb(SO₄)₂NH₄ 89
Tb(SO₄)₂(NH₄) · 4H₂O 48, 58–60, 69
Tb(SO₄)₂Na 72, 74, 75, 77
Tb(SO₄)₂Rb 74, 77
Tb(SO₄)₂Rb · nH₂O 52, 53, 58–60, 70
Tb(SO₄)₃³⁻ 37, 39

Tb(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
Tb(SO₄)₃K₃ 84
Tb(SO₄)₃Rb₃ 85, 86, 94
Tb₂(SO₄)₂O₂ 154, 159, 165
Tb₂(SO₄)₂O 165
Tb₂(SO₄)₃ 25–29
Tb₂(SO₄)₃ · nH₂O 6–9, 11, 14–16, 18, 19,
23
Tb₂(SO₄)₃ · mCO(NH₂)₂ 114
Tb₃(SO₄)₆K₃ -_xLi_x 104, 105
Tb₃(SO₄)₆K₃ -_xNa_x 104, 105
Tb₃(SO₄)₆Li_xNa_{3-x} 104, 105
Tb₄-_n(SO₄)₆K_{6+3n} 84
Tb₄(SO₄)₉K₆ 84, 88
Tb₂(S₂O₃)₃ 165
Tb₂(S₂O₃)₃ · 4H₂O 165
Tb(SeO₃)₂H · nH₂O [Tb₂(SeO₃)₃ · H₂SeO₃ ·
2nH₂O] 232–237, 243
Tb₂(SeO₃)₃ 231
Tb₂(SeO₃)₃ · nH₂O 223–225, 230
Tb₂(SeO₃)₂O₂ 195, 231
Tb₂(SeO₃)₂O 195, 231
Tb₄Se₃O₄ 243
Tb(SeO₄)₂ · NH₄ 200
Tb₂(SeO₄)₃ 174, 176
Tb₂(SeO₄)₃ · nH₂O 172, 173, 175, 176,
179, 181, 182, 185–188, 194, 196, 200
Tb₂TeO₂ 257
Tb₂Te₃O₉ 257, 258
Tb₂Te₃O₁₂ 262, 267
Tb₂Te₃O₁₈Ba₆ 264

TmCrO₄ 337
Tm(CrO₄)₂Cs · nH₂O 289, 292, 295, 296,
300
Tm(CrO₄)₂K · nH₂O 289, 291, 296, 300
Tm(CrO₄)₂Na 290, 292, 295, 300
Tm(CrO₄)₂Rb · H₂O 289, 291, 295, 296,
300
Tm₂(CrO₄)₃ 274, 284, 286
Tm₂(Cr₂O₇)₃ 274, 286
Tm(SO₃)₂Na 159
Tm(SO₃)₂Na · H₂O 155, 157–159
Tm₂(SO₃)₃ 150, 154, 165
Tm₂(SO₃)₃ · nH₂O 149, 151, 153, 154
Tm_{2/3}(SO₄)₄Na₆ 73, 79
Tm(C₂H₅SO₄)₃ 115, 116
Tm(C₂H₅SO₄)₃ · nH₂O 116
Tm(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Ag 108
Tm(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Cs 107–108
Tm(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}K 107
Tm(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Na 106
Tm(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Rb 106, 107

Tm(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Cs 108, 111, 112
Tm(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Rb 108, 111, 112
TmSO₄⁺ 37, 39
TmSO₄Cl 111
Tm(SO₄)₂⁻ 37, 39
Tm(SO₄)₂Cs 74, 78
Tm(SO₄)₂Cs · nH₂O 52, 53, 71
Tm(SO₄)₂K 74, 84
Tm(SO₄)₂K · nH₂O 59, 60
Tm(SO₄)₂Li 74, 76
Tm(SO₄)₂Na 74, 77
Tm(SO₄)₂Rb 74, 78
Tm(SO₄)₂Rb · nH₂O 53, 58, 60
Tm(SO₄)₃³⁻ 37, 39
Tm(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
Tm(SO₄)₃K₃ 84–86
Tm(SO₄)₃Rb₃ 85, 86, 94
Tm₂(SO₄)₂O₂ 159, 165
Tm₂(SO₄)₂O 165
Tm₂(SO₄)₃ 27–29
Tm₂(SO₄)₃ · nCO(NH₂)₂ 114
Tm₂(SO₄)₃ · nH₂O 6–9, 14–16, 19
Tm₄-_n(SO₄)₆K_{6+3n} 87
Tm₄(SO₄)₉K₆ 87
Tm₂(S₂O₃)₃ 165
Tm₂(S₂O₃)₃ · 4H₂O 165
Tm(SeO₃)₂H · 2.5H₂O [Tm₂(SeO₃)₃ ·
H₂SeO₃ · 5H₂O] 232–237, 243
Tm₂(SeO₃)₃ 231
Tm₂(SeO₃)₃ · nH₂O 223–225, 230
Tm₂(SeO₃)₂O₂ 231
Tm₂(SeO₃)₂O 231
Tm₂(SeO₃)₂O 231
Tm₄Se₃O₄ 243
Tm₂(SeO₄)₃ 174, 176
Tm₂(SeO₄)₃ · nH₂O 172, 173, 175, 176,
179, 181, 182, 185, 187, 188, 194, 196
Tm₂TeO₂ 255, 256
Tm₂TeO₆ 262, 264
Tm₂Te₃O₉ 257, 258
Tm₂Te₃O₁₈Ba₆ 265
Tm₂Te₄O₁₁ 258

Y_{0.85}CrO₃Ca_{0.15} 327
YCrO₃ 319, 326–331
Y_{1-x}CrO₄Ca_{1+x} 331
YCrO₄ 333, 337, 338
YCrO₄(OH) 274, 333
YCrO₄(OH) · nH₂O 273, 274, 280
YCrO₄(OH) · 3Y(OH)₃ 274
[Y(CrO₄)₃]³⁻ 293
Y(CrO₄)₂Cs · nH₂O 289, 292, 295, 296,
300
Y(CrO₄)₂K · nH₂O 283, 288, 291, 296, 300
Y(CrO₄)₃K₃ · nH₂O 288, 291

Y(CrO₄)₂Na 290, 292, 295, 300
Y(CrO₄)₂Rb · nH₂O 288, 289, 291, 295,
296, 300
Y₂(CrO₄)₃ 280
Y₂(CrO₄)₃ · nH₂O 273, 274, 277, 280, 282,
283
Y₂(CrO₄)₃ · CrO₃ · 8H₂O 273
[Y(Cr₂O₇)₃]³⁻ 293
Y₂(Cr₂O₇)₃ · 5H₂O 274, 284, 285
Y(SO₃H)₃ 148
Y(SO₃)₂Na 159
Y(SO₃)₂Na · 2H₂O 155, 158, 159
Y₂S(O)₂ 31
Y₂(SO₃)₃ 150, 154, 165
Y₂(SO₃)₃ · nH₂O 148, 149, 151, 153, 154
Y_{2/3}(SO₄)₄Na₆ 73, 79
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Ag 108
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Cs 107, 108
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}K 107
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Li 106
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Na 106
Y(SO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}Rb 107, 109
Y(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Cs 108, 112
Y(SO₄)_{0.5}(WO₄)_{1.5}Rb 108, 110
YSO₄⁺ 37, 39
YSO₄Cl 111
Y(SO₄)₂⁻ 37, 39
Y(SO₄)₂Cs 74, 78
Y(SO₄)₂K 74, 84
Y(SO₄)₂K · H₂O 50, 56
Y(SO₄)₂Li 73, 74, 76
Y(SO₄)₂NH₄ 44
Y(SO₄)₂NH₄ · H₂O 48, 49
Y(SO₄)₂Na 49, 74, 77
Y(SO₄)₂Na · H₂O 52, 55
Y(SO₄)₂Rb 94
Y(SO₄)₂Rb · nH₂O 53
Y(SO₄)_{2.5}(NH₄)₂ · 4.5H₂O 45
Y(SO₄)₃³⁻ 37, 39
Y(SO₄)₃Cs₃ 85, 86, 94
Y(SO₄)₃K₃ 84, 85
Y(SO₄)₃Rb₃ 85
Y(SO₄)₃(OH)_x · nH₂O 31
Y₂(SO₄)₂O₂ 153, 154, 159, 165
Y₂(SO₄)(OH)₄ · nH₂O 33
Y₂(SO₄)₃ 8, 12, 24, 27, 28, 33, 52, 55, 56
Y₂(SO₄)₃ · 4CO(NH₂)₂ 114
Y₂(SO₄)₃ · 8H₂O 6, 9, 10, 13, 16, 19, 24,
55, 56
Y₂(SO₄)₇K₈ 84, 87
2[Y(SO₄)₂Li₂](SO₄) 104
Y₃(SO₄)₆K_{3-x}Li_x 104, 105
Y₃(SO₄)₆K_{3-x}Na_x 104, 105
Y₃(SO₄)₆Li_xNa_{3-x} 104, 105

$Y_4-n(SO_4)_n, K_{6+3n}$	87
$Y_4(SO_4)_5, K_6$	84
$Y_2(S_2O_6)_3 \cdot 18H_2O$	168
$Y(SeO_3)_2 \cdot H_2O \cdot 0,5H_2O$	233
$Y(SeO_3)_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O [Y_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 2nH_2O]$	221, 223, 232–237, 241, 243
$Y(SeO_3)_2 \cdot Na \cdot nH_2O$	245
$Y_2(SeO_3)_3$	231, 244
$Y_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$	223, 224, 230
$Y_2(SeO_3)_2O_2$	231
$Y(SeO_4)_2 \cdot Rb \cdot H_2O$	202
$Y_2(SeO_4)_3$	174, 176
$Y_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$	172–176, 179, 181, 185–189, 193, 194, 196
$Y_2Te_4O_{11}$	259
Y_2TeO_6	263, 265, 267, 269
$YbCr_{1-x}O_3, Al_x$	330
$YbCrO_3$	321
$YbCrO_4$	337
$YbCrO_4(OH)$	274
$YbCrO_4(OH) \cdot 2H_2O$	273, 278
$[Yb(CrO_4)_3]^{3-}$	293
$Yb(CrO_4)_2 \cdot Cs \cdot nH_2O$	289, 292
$Yb(CrO_4)_2 \cdot K \cdot nH_2O$	296, 300
$Yb(CrO_4)_2 \cdot Rb \cdot nH_2O$	291
$[Yb(Cr_2O_7)_3]^{3-}$	293
$Yb_2(Cr_2O_7)_3$	284–286
$Yb_2(CrO_4)_3$	284
$Yb_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$	274, 279
$Yb(SO_3)_2 \cdot K \cdot nH_2O$	156
$Yb(SO_3)_2 \cdot (NH_4) \cdot nH_2O$	156
$Yb(SO_3)_2 \cdot Na$	159
$Yb(SO_3)_2 \cdot Na \cdot nH_2O$	155, 156, 158, 159
$Yb_2(SO_3)_3$	150, 154, 165, 168
$Yb_2(SO_3)_3 \cdot nH_2O$	149, 151, 153, 154
$Yb_{2/3}(SO_4)_4 \cdot Na_6$	73, 79, 80, 81
$Yb(C_2H_5SO_4)_3$	115, 116
$Yb(C_2H_5SO_4)_3 \cdot nH_2O$	116
$Yb(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5} \cdot Ag$	108
$Yb(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5} \cdot Cs$	108, 109
$Yb(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5} \cdot K$	107
$Yb(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5} \cdot Na$	106
$Yb(SO_4)_{0,5}(MoO_4)_{1,5} \cdot Rb$	106, 107
$Yb(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5} \cdot Cs$	108, 110
$Yb(SO_4)_{0,5}(WO_4)_{1,5} \cdot Rb$	108, 111, 112
$YbSO_4$	30, 31
$YbSO_4^+$	37, 39
$YbSO_4Cl$	111
$Yb(SO_4)_2$	37, 39
$Yb(SO_4)_2 \cdot Cs$	74, 78
$Yb(SO_4)_2 \cdot Cs \cdot 4H_2O$	52, 53, 59
$Yb(SO_4)_2 \cdot K$	74, 83, 84
$Yb(SO_4)_2 \cdot K \cdot H_2O$	59, 60
$Yb(SO_4)_2 \cdot Li$	74, 76
$Yb(SO_4)_2 \cdot Na$	74, 77
$Yb(SO_4)_2 \cdot Rb$	74, 78, 92
$Yb(SO_4)_2 \cdot Rb \cdot H_2O$	53, 58, 60
$Yb(SO_4)_3^{3-}$	37, 39
$Yb(SO_4)_3 \cdot Cs_3$	85, 86, 94, 97
$Yb(SO_4)_3 \cdot K_3$	83
$Yb(SO_4)_3 \cdot Rb_3$	85, 86, 92, 94, 95, 102, 103
$Yb_2(SO_4)_2 \cdot O$	153, 154, 159, 165
$Yb_2(SO_4)_2O_2$	165
$Yb_2(SO_4)_3$	26, 29, 83, 92
$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$	114
$Yb_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	6–9, 11, 14–16, 19, 23
$Yb_4-n(SO_4)_n, K_{6+3n}$	87
$Yb_4(SO_4)_5, K_6$	84, 88
$Yb_2(S_2O_3)_3$	165
$Yb_2(S_2O_3)_3 \cdot 4H_2O$	165
$Yb_2(S_2O_3)_3$	168
$Yb_2(S_2O_7)_3$	168
$Yb_2(S_2O_7)_3 \cdot n(CH_3)_2SO$	167
$Yb(SeO_3)_2 \cdot H_2O \cdot 2,5H_2O [Yb_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 5H_2O]$	232–237, 243
$Yb_2(SeO_3)_3$	231
$Yb_2(SeO_3)_3 \cdot nH_2O$	223–225, 230
$Yb_2(SeO_3)_2O_2$	231
$Yb_2(SeO_3)_2 \cdot O$	231
$Yb_4Se_3O_4$	243
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Cs$	215
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Cs \cdot nH_2O$	202, 214, 215
$Yb(SeO_4)_2 \cdot K \cdot nH_2O$	214
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Li \cdot nH_2O$	214
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Na \cdot nH_2O$	214
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Rb$	214
$Yb(SeO_4)_2 \cdot Rb \cdot H_2O$	214
$Yb_2(SeO_4)_3$	174, 176
$Yb_2(SeO_4)_3 \cdot nH_2O$	172, 173, 175, 176, 178, 179, 181, 182, 185–188, 194–196
$YbTeO_6 \cdot Cr$	264
Yb_2TeO_6	262
$Yb_2Te_3O_9$	257, 258
$Yb_2Te_3O_{12}$	262
Yb_2TeO_2	255, 256
$Yb_2Te_3O_{18} \cdot Ba_6$	265
$Yb_2Te_4O_{11}$	258
Yb_6TeO_{12}	263

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
Глава 1	
Сульфаты редкоземельных элементов	5
1.1. Гидраты средних сульфатов РЗЭ	5
1.2. Безводные средние сульфаты РЗЭ	24
1.3. Основные сульфаты РЗЭ	31
1.4. Состояние ионов РЗЭ в водных сернокислых растворах	37
1.5. Термодинамические свойства сульфатов РЗЭ	42
1.6. Гидраты двойных сульфатов РЗЭ с катионами M^+ и M^{2+}	44
1.7. Безводные двойные сульфаты РЗЭ	72
1.8. Безводные тройные сульфаты РЗЭ	104
1.9. Смешанные по аниону сульфаты РЗЭ	106
1.10. Аддукты сульфатов и этилсульфаты РЗЭ	113
1.11. Сульфаты церия(IV)	116
1.12. Применение	125
Литература	127
Глава 2	
Сульфиты редкоземельных элементов	148
2.1. Средние сульфиты РЗЭ	148
2.2. Комплексные сульфиты РЗЭ	155
2.3. Применение	159
Литература	160
Глава 3	
Соединения редкоземельных элементов с другими кислородсодержащими кислотами серы	163
3.1. Тиосульфаты РЗЭ	163
3.2. Метабисульфиты РЗЭ	167
3.3. Пиросульфаты РЗЭ	167
3.4. Дитионаты РЗЭ	168
3.5. Комплексы ди- и тетратионатов РЗЭ	168
3.6. Применение	169
Литература	169
Глава 4	
Селенаты редкоземельных элементов	171
4.1. Средние и кислые селенаты РЗЭ	171
4.2. Водно-солевые системы $Ln'_2(SeO_4)_3 - Ln''(SeO_4)_3 - H_2O$	197
4.3. Комплексообразование в селенатных растворах	198
4.4. Термодинамические свойства селенатов РЗЭ	198
4.5. Двойные селенаты РЗЭ	201
4.6. Применение	216
Литература	216
Глава 5	
Селениты редкоземельных элементов	220
5.1. Средние и основные селениты РЗЭ	220

5.2. Кислые селениты РЗЭ	232
5.3. Термодинамические свойства селенитов РЗЭ	243
5.4. Двойные селениты РЗЭ	245
5.5. Применение	250
Литература	250
Глава 6	
Оксотеллуриды, теллуриды и теллулаты редкоземельных элементов	253
6.1. Оксотеллуриды РЗЭ	254
6.2. Теллуриды РЗЭ	257
6.3. Теллулаты РЗЭ	262
6.4. Применение	269
Литература	269
Глава 7	
Хроматы (VI) редкоземельных элементов	272
7.1. Средние и основные хроматы РЗЭ	272
7.2. Дихроматы РЗЭ	284
7.3. Двойные хроматы РЗЭ и щелочных металлов	287
7.4. Применение	302
Литература	303
Глава 8	
Хроматы (III) и хроматы (V) редкоземельных элементов	307
8.1. Хроматы (III) РЗЭ	307
8.2. Смешанные хроматы (III) РЗЭ	330
8.3. Хроматы (V) РЗЭ	333
8.4. Применение	339
Литература	340
Формульный указатель	349

*Комиссарова Лидия Николаевна
Шацкий Владимир Михайлович
Пушкина Галина Яковлевна и др.*

**СОЕДИНЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

**СУЛЬФАТЫ,
СЕЛЕНАТЫ, ТЕЛЛУРАТЫ,
ХРОМАТЫ**

(Химия редких элементов)

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Академии наук СССР*

Редактор Р.А. Баравова
Художественный редактор Г.П. Валлас
Технический редактор Л.Н. Богданова
Корректор З.Д. Алексеева

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 29252

Подписано к печати 10.02.86. Т 061 04
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печл. 23,0. Усл.кр.отт. 21,0
Уч.издл. 28,2. Тираж 1100 экз.
Тип.зак. 1136. Цена 4р. 20к

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12